

А. М. РУБИНШТЕЙН, Х. М. МИНАЧЕВ и Н. И. ШУЙКИН

**О БЛОКИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПЛАТИНИРОВАННОГО
УГЛЯ ПРОДУКТАМИ ГЛУБОКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 25 IV 1949)

В нашем предыдущем сообщении (1) были изложены результаты изучения начальной активности при гидрогенизации бензола и структурных особенностей платинированного угля с прогрессивно уменьшающимся количеством платины вплоть до 0,1%. Продолжая это исследование, мы ставили целью выяснить следующие вопросы: 1) гидрирующая способность катализаторов этого типа при дальнейшем понижении содержания платины; 2) активность таких катализаторов в реакции дегидрогенизации циклогексана; 3) изменение активности катализаторов во времени в более жестких, чем при гидрогенизации, условиях — условиях дегидрогенизационного катализа и 4) изменения структуры катализаторов, происходящие при работе с постоянным режимом. При приготовлении катализаторов менялась только концентрация раствора исходного соединения платины.

Гидрогенизация бензола проводилась в избыточном токе водорода при 170—172° при объемной скорости 0,06 л бензола на 1 л катализатора в час, дегидрогенизация циклогексана — в слабом токе водорода при 300—302° и объемной скорости 0,3 л жидкого углеводорода на 1 л катализатора в час.

В табл. 1 представлены результаты определения активности катализаторов по гидрированию бензола, как первоначальной, так и в конце опытов (в табл. 1 и на рис. 1, 2 указана относительная продолжительность опытов с различными препаратами катализаторов). Эти данные показывают, что: 1) гидрирование C_6H_6 протекает при постоянной объемной скорости с измеримой скоростью на катализаторах с содержанием Pt < 0,1%, несмотря на громадные различия в скоростях пропускания углеводорода, отнесенных к грамму металла; 2) падение первоначально равной активности в процессе работы находится в обратной зависимости от содержания Pt в катализаторе (ср. кат. №№ 1, 2, 3 и близкие к ним №№ 4, 5).

Дегидрогенизационная способность серии катализаторов, содержащих до 0,03% Pt, сопоставлена на рис. 1 со скоростью пропускания циклогексана на 1 г Pt в час (при постоянной объемной скорости); здесь же приведена активность в конце опытов и указана относительная их продолжительность.

Как в случае гидрогенизации C_6H_6 , активность катализаторов с содержанием Pt от 4 до 0,25% отличается весьма мало: резкое изменение наблюдается при концентрациях Pt < 0,25%. Однако даже при 0,03% Pt дегидрогенизация C_6H_{12} достигает 5%, т. е. активность оказы-

ваются несколько большей, чем при гидрировании бензола. По рис. 1 видно также, что устойчивость катализаторов зависит от содержания платины в них и очень быстро падает при содержании Pt < 0,5%.

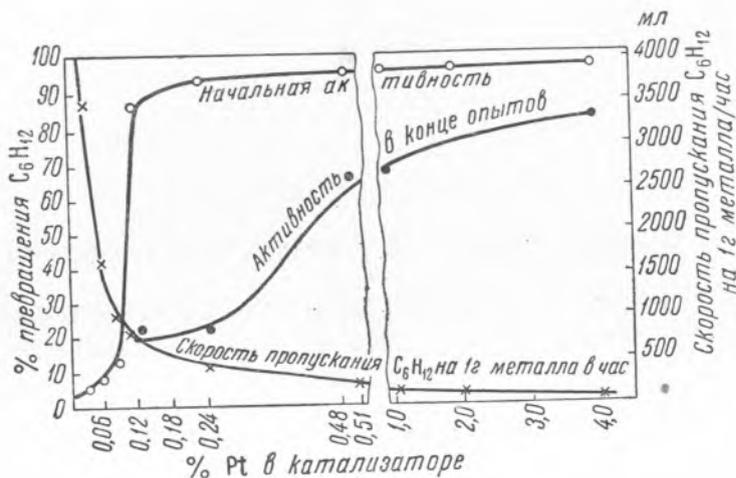


Рис. 1

Предполагая, что в отсутствие посторонних веществ падение активности является следствием блокировки активных центров углем или карбоидами, образующимися расщеплением углеводородов, и приближенно считая этот процесс равномерным (что вытекает из постепенного падения активности во времени, установленного промежуточными определениями процента дегидрогенизации), мы представили на рис. 2 зависимость скорости закоксовывания от содержания Pt в катализаторе (по ординате отложено отношение скоростей падения активности, выраженное в долях процента превращения в час).

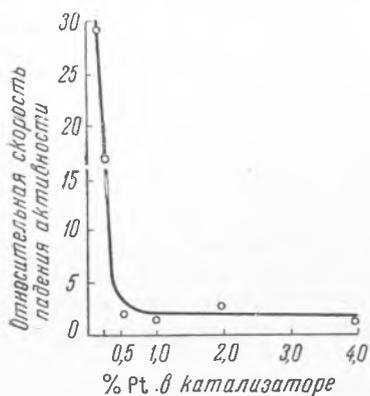


Рис. 2

Кривая рис. 2 в таком случае передает относительные скорости блокировки активных центров в зависимости от концентрации платины в катализаторе. Резкое изменение хода кривой от точки перегиба вблизи 0,5% Pt свидетельствует

Таблица 1

№ катализатора	% Pt	% превращения C_6H_6		Относительная продолжительность опыта	Скорость пропускания на 1 г металла в мл/час
		начальный	конечный		
1	4,0	100	84,4	9,2	5,5
2	2,0	100	—	—	—
3	1,0	100	55,0	8,5	24,0
4	0,5	88,5	30,0	8,8	50,5
5	0,25	92,5	29,0	2	69,0
6	0,10	88,4	26,0	1	175,7
7	0,09	11,2	—	—	189,0
8	0,06	9,0	—	—	288,0
9	0,03	1,0	—	—	540,0

о различиях в распределении металла на угле: повидимому, при более низких концентрациях платины преобладают изолированные микрокристаллики, более доступные блокировке, чем друзы, преобладающие при концентрациях $Pt > 0,5\%$. Кроме того, как это видно из данных, приводимых в табл. 2, по мере дальнейшего падения содержания Pt уменьшаются и средние размеры элементарных кристалликов (ср. данные для кат. №№ 5—9). Так как эти величины являются среднестатистическими, возможно, что закон распределения кристалликов по величине для препаратов с малым содержанием Pt иной, чем для препаратов с большим содержанием, а именно, характеризуется относительно большим числом малых частиц. В этом случае при одинаковой скорости углеобразования меньшие кристаллики должны блокироваться быстрее вследствие меньшего размера их граней.

Однако опыт показывает, что скорость блокировки активных центров приблизительно одинакова в области концентраций выше $0,5\%$ Pt и очень быстро возрастает с ее уменьшением. Объяснение этому следует искать в увеличении дефектности кристалликов платины, возрастающей с увеличением дисперсности. Не исключена возможность, что при больших деформациях кристаллической решетки появляются качественно новые активные центры, способствующие расщеплению шестичленного кольца углеводорода. Полученные нами данные подтверждают идею Н. Д. Зелинского о причинах инактивации катализаторов дегидрогенизации⁽²⁾ и позволяют до некоторой степени конкретизировать представление о роли структуры катализатора в этом процессе.

Таблица 2

№ катализатора	% Pt	Параметр кристаллич. решетки в Å	Размер элемент. крист. в Å	Размер элемент. крист. после работы в Å	Параметр кристаллич. решетки после работы в Å
1	4,0	3,94	47	46	3,90
2	2,0	3,92	47,5	46	3,92
3	1,0	3,90	54	51	3,91
4	0,5	3,89	50	—	—
5	0,25	3,98	(~50)	—	—
6	0,1	3,90	52	—	—
7	0,09	3,96	36	—	—
8	0,06	4,05	36*	—	—
9	0,03	4,04	36*	—	—

* На рентгенограммах имеются диффузные линии 002 и 222.

Действительно, рентгеноструктурные определения (табл. 2) показывают прежде всего, что платина сохраняет на угле кристаллическую структуру вплоть до концентрации $0,03\%$. По мере уменьшения содержания платины, повидимому, увеличиваются дефекты структуры кристалликов, что выражается в некотором размытии границ интерференционных линий и резком ослаблении ряда рефлексов и доказывается величинами параметра решетки, наибольшие отклонения которых от нормальной величины ($3,9158 \text{ Å}$) наблюдаются как раз для препаратов с низшей концентрацией платины.

Определение рентгеноструктуры катализаторов после работы (дебаграммы получены с излучением железа при 24 кв и 10 ма) также подтверждает наше предположение о различиях в локализации платины. Количественные определения были произведены для катализаторов №№ 1—3 (табл. 2), для остальных они носят качественный характер вследствие трудностей микрофотометрирования рентгенограмм.

Приведенные данные показывают, что изменение среднего размера элементарных кристалликов при длительной работе катализаторов не имеет места. Рекристаллизация в исследованных нами случаях заключается преимущественно в устранении дефектов кристаллов, так как соотношение интенсивностей отражений от плоскостей с различными индексами оказывается более близким к этому же соотношению для компактного металла. У катализаторов с меньшим содержанием Pt этот процесс выражен слабее, очевидно, вследствие того, что у них кристаллики платины изолированы и не имеют общих границ, тогда как у более богатых платиной катализаторов они покрывают значительные участки поверхности и распределяются группами, островками, находясь в более благоприятных для упорядочения структуры условиях. На рис. 3 приведены рентгенограммы катализаторов, снятые до и после опытов. (см. вклейку к стр. 241).

Рассмотрим теперь вопрос об активности катализаторов с низким содержанием платины, резко отличающейся от активности катализаторов с содержанием Pt $> 0,1\%$. Поскольку платина в этих катализаторах сохраняет кристаллическую структуру, нет оснований считать, что секстетная ориентация шестичленного углеводорода оказывается невозможной и заменяется дублетной ориентацией, при которой следует ожидать изменения скорости реакции вследствие постадийной дегидрогенизации.

Гораздо более вероятно, что понижение активности в области малых концентраций платины связано с распределением ее на поверхности угля, т. е. с долей поверхности угля, покрытой кристалликами платины. При этом до известной концентрации платины условия и скорость диффузии углеводорода к активным центрам не сказываются на суммарной скорости процесса, а в случае низких концентраций платины скорость диффузии углеводорода к активным центрам должна играть роль, все увеличивающуюся с понижением концентрации металла, в связи с большим рассеянием активных центров и, возможно, меньшим их числом.

Проведенные нами опыты показывают, что для эпизодических лабораторных работ по гидро- и дегидрогенизации целесообразно приготовление и использование платинированного угля с содержанием Pt 0,15—0,25%.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
15 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

³ А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, 62, 497 (1948). ² Н. Д. Зелинский, Техн.-экон. вестник, 5, 854 (1925); Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова, Вег., 59, 156 (1926).