

А. М. РУБИНШТЕЙН и В. Э. ВАССЕРБЕРГ

**ПРИЧИНЫ ОПТИМУМА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
ПО ДИСПЕРСНОСТИ И ЭФФЕКТИВНАЯ УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ  
КАТАЛИЗАТОРА**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 26 IV 1951)

Одним из основных способов получения катализаторов является способ осаждения. Однако при любом процессе осаждения всегда образуется более или менее полидисперсный осадок. В литературе вопрос о влиянии полидисперсности на структуру и активность катализаторов не освещен, и мы попытались его выяснить на примере окиси алюминия, полученной обезвоживанием осадка гидроокиси.

Осадок  $Al(OH)_3$ , полученный обработкой кипящего раствора  $Al(NO_3)_3$  5% раствором аммиака, после тщательной отмывки от  $NO_3$  был разделен методом отмучивания на три фракции 1, 2 и 3 по возрастающей величине частиц. Эти фракции после формовки, высушивания и прокаливания в точно стандартных условиях были подвергнуты исследованию, причем определялась каталитическая активность по реакциям дегидратации муравьиной кислоты и этилового спирта, рентгеновская структура и размеры элементарных кристалликов и, наконец, величина удельной поверхности по изотермам адсорбции паров метилового спирта и *n*-пентана. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства и активность катализаторов

№ катализатора	Получено		Насыпн. уд. вес	Потеря при прокал. в %	Уд. поверхн. в м <sup>2</sup> /г		Параметр решетки <i>a</i> в Å	Линейн. размеры кристалликов в Å	Относит. активность по дегидратации	
	в г	в % от всего осажд. колич.			по $CH_3OH$	по $n-C_4H_{10}$			$HCOOH$	$C_2H_5OH$
1	9,2	33,4	0,575	9,9	286	182	7,83	≤35	0,68	0,59
2	4,9	17,8	0,566	13,0	286	179	7,82	35	0,64	0,49
3	13,4	48,8	0,542	5,42	286	264	7,80	51,4	1,00	1,00

Опытные данные показывают, что катализаторы, полученные обезвоживанием различных фракций гидроокиси, нельзя считать однородными ни по физико-химическим свойствам, ни по каталитической активности. Так, если принять активность наиболее активного катализатора № 3 за единицу, то для катализаторов №№ 1 и 2 удельная активность (на 1 г) выражается, соответственно, цифрами 0,68 и 0,64 по  $\text{HCOOH}$  и 0,59 и 0,49 по  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Рентгеновское исследование показало, что все образцы состоят из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; другие разновидности окиси алюминия и ее кристаллические гидраты отсутствуют.

Величина параметра гранецентрированной кристаллической решетки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  почти постоянна для всех препаратов. Размеры элементарных кристалликов, определенные из полуширин линий по кривым Брилля, для катализатора № 1 точно установить не удалось вследствие сильного фона, препятствовавшего фотометрированию. Величина удельной поверхности рассчитывалась по уравнению Брунауэра, Эмметта, Теллера, причем размеры площади, занимаемой молекулой пентана и метанола, принимались равными  $33,2 \text{ \AA}^2$  <sup>(1)</sup> и  $24,1 \text{ \AA}^2$ .

Подобное измерение поверхности по изотермам адсорбции паров веществ, резко различающихся по величине молекул, применяется для катализаторов, насколько нам известно, впервые и является развитием метода «молекулярных щупов», предложенного М. М. Дубининым <sup>(3)</sup> и А. В. Киселевым <sup>(4)</sup> для характеристики величины пор инертных адсорбентов.

Уменьшенная величина адсорбции *n*-пентана по сравнению с метанолом для катализаторов №№ 1 и 2, при относительно высокой адсорбции пентана на катализаторе № 3, может быть объяснена только различием в размерах этих молекул и наличием в катализаторах №№ 1 и 2 участков, недоступных для относительно большой молекулы пентана. Подобные участки должны располагаться на стенках наиболее тонких микропор, что находится в хорошем соответствии с условиями приготовления исследованных катализаторов и рентгеноструктурными данными.

Большая удельная поверхность катализатора № 3 по пентану не случайна. Она явно связана с большими линейными размерами элементарных кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в нем, образующих при упаковке во вторичные частицы поры большего диаметра, чем образуют мелкие кристаллики в катализаторах №№ 1 и 2. Это находится в соответствии с тем фактом, что катализатор № 3 приготовлен из наиболее крупнозернистой и наиболее быстро оседающей фракции окиси алюминия.

С другой стороны, хорошо известно, что при значительном увеличении размеров частиц катализатора его активность и удельная поверхность резко снижаются. Таким образом, должны существовать определенные пределы размеров элементарных кристалликов, при которых появляется оптимум каталитической активности. Подобный оптимум дисперсности был, действительно, обнаружен ранее на нескольких катализаторах <sup>(5)</sup> и для нескольких реакций <sup>(5, 6)</sup>.

Как видно из результатов данной работы, одним из существенных факторов, приводящих к появлению оптимальной дисперсности, являются наиболее благоприятные для реакции размеры микропор, образуемых кристалликами некоторых оптимальных размеров при построении вторичных частиц — зерна катализатора. Слишком маленькие кристаллики образуют микропоры, недоступные по размеру для реагирующих молекул, слишком большие приводят к образованию макропор, уменьшающих удельную поверхность, а следовательно, и активность катализатора.

Очевидно, что между удельной поверхностью и активностью катализаторов существует сложная зависимость. Для объяснения наблюдаемых нами фактов обычное допущение о различном числе активных

центров на единицу поверхности явно недостаточно. Необходимо для объяснения различий в активности привлечь и характеристику пористости катализаторов. В свете этих фактов становится очевидной непригодность общепринятого за рубежом метода низкотемпературной адсорбции азота ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ) для оценки поверхности катализаторов, особенно в органическом катализе, при котором реагирующие молекулы характеризуются сравнительно большими размерами. В этом случае необходимо ввести новое понятие — эффективной удельной поверхности, измеряемой по адсорбции молекул по возможности тех же размеров, что и молекулы, подвергаемые катализу.

Сходные выводы о непригодности относительно больших молекул для измерения истинной поверхности микропористых адсорбентов сделаны А. В. Киселевым с сотр. в недавно опубликованной работе (2).

Для проверки высказанных нами соображений о соответствии между величиной микропор и размерами элементарных кристалликов, с одной стороны, и активностью катализаторов, с другой, мы поставили дополнительные опыты по дегидратации *n*-бутанола и *n*-пентанола на катализаторах №№ 1—3. Было найдено, что для бутанола соотношение между активностями катализаторов №№ 1 и 3 остается примерно тем же, что для этанола, хотя абсолютная активность несколько (~ на 10%) уменьшается.

Опыты с *n*-пентанолом в тех же условиях показали, что катализатор № 1 почти совершенно не образовывал газообразных продуктов разложения, а катализатор № 3 проявлял небольшую активность, падавшую до нуля в течение нескольких минут. Катализаторы при этом чернели от выделения углистого налета. Для того чтобы убедиться в том, что причиной малой активности катализатора № 3 по пентанолу не является закоксовывание, на нем были без регенерации поставлены опыты по разложению бутанола после пентанола, причем оказалось, что это разложение идет с удовлетворительной скоростью. Это наглядно показывает, что различия в поведении катализатора с этими двумя спиртами зависят от размеров молекул последних и связаны с диаметром пор. Меньшая молекула бутанола проникает в них, тогда как молекула пентанола реагирует лишь на видимой геометрической поверхности зерен катализатора.

Все эти данные, как и большая абсолютная величина поверхности наших катализаторов, показывают, что они являются очень тонкопористыми и при увеличении размеров реагирующих молекул (от этанола к пентанолу) большая часть пор становится недоступной для реакции. Более того, из меньшей активности катализаторов №№ 1 и 2 по этанолу вытекает, что часть их микропор недоступна даже для этих сравнительно небольших молекул, что и отличает их от катализатора № 3. Резкий порог активности, соответствующий гауссовскому распределению диаметров пор, наблюдается уже для молекул *n*-пентанола, тогда как молекулы этанола и *n*-бутанола оказываются в средней части кривой.

Приведенное в работе чисто структурное объяснение оптимальной для катализа величины дисперсности подтверждается также результатами, полученными при дегидрогенизации  $\text{HCOOH}$ ,  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  на никеле (7). В сравнительно небольшом (20—25  $\text{\AA}$ ) интервале оптимальной дисперсности никеля активность катализатора для этих трех реакций неодинакова, особенно если учесть различия в температурах опытов. Оказывается, что активность при оптимальной дисперсности катализатора зависит при данном типе реакции (в приведенном примере — дегидрогенизации) также и от величины реагирующих молекул, т. е. определяется при прочих равных условиях величиной эффективной удельной поверхности катализатора, а не общей его поверхностью, как было принято считать ранее.

В выполнении экспериментальной части работы участвовала  
Н. А. Прибыткова.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
20 IV 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. Harries and P. Emmett, Journ. Phys. Coll. Chem., **53**, 811 (1949).  
<sup>2</sup> Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, Я. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, **77**, 77 (1951). <sup>3</sup> М. М. Дубинин, Методы изучения катализаторов (сборник), изд. АН СССР, 1948, стр. 213. <sup>4</sup> А. В. Киселев, там же, стр. 230. <sup>5</sup> А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 815 (1938); А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, там же, 509 (1945). <sup>6</sup> А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 144 (1940); 427 (1943). <sup>7</sup> А. М. Рубинштейн, там же, 135 (1940).