

А. М. РУБИНШТЕЙН и Н. А. ПРИБЫТКОВА

## О ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ НА МЕДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 23 IV 1952)

Введенные В. А. Плотниковым с сотр. (1) в практику катализа меднохромовые катализаторы получили широкое применение в реакциях гидрогенизации (2). Гидрирующие катализаторы этого типа готовятся из хромата меди — аммония и характеризуются большим (стехиометрическим) содержанием меди в форме ее хромитов, по рентгеноструктурным данным Струпа (3), связанных равновесием  $\text{CuO} + \text{CuCr}_2\text{O}_4 \xrightleftharpoons[600^\circ]{910^\circ} \text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . Меднохромовая шпинель  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  имеет (4) кубическую решетку с параметром  $a = 8,35$  хромит закиси меди  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  гексагональный, с параметрами решетки  $a = 2,975$  Å и  $c = 17,096$  Å. Образование хромитов меди подтверждено также методом определения магнитной восприимчивости (5) и методом измерения парциального давления  $\text{O}_2$  над системой  $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (6).

Исследуя  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -катализаторы дегидрогенизации (7), мы считали необходимым выяснить влияние добавок меди на их свойства и структуру, разобравшись одновременно и в действии малых добавок меди к окиси хрома, не описанном в литературе. Основная серия исследованных нами катализаторов была приготовлена пропиткой исходной  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  раствором нитрата меди с последующим термическим разложением до  $\text{CuO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Параллельные опыты с введением меди в катализаторы совместным осаждением с гидроокисью хрома дали результаты, весьма близкие к полученным с катализаторами основной серии, из чего следует, что способ введения меди мало влияет на свойства получаемых катализаторов. Активность катализаторов определялась по разложению этилового спирта, структурные определения и определения удельной поверхности производились непосредственно после термической активации катализаторов (до опытов) такими же методами, как и в предыдущей работе (7).

Табл. 1, в которой сведены опытные данные с основной серией образцов, показывает, что добавка меди (выраженная в процентах от веса  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в расчете на металлическую медь) мало влияет на избирательность действия, но сильно изменяет активность: малые (до 0,5%) добавки повышают, а большие — понижают ее по сравнению с активностью исходной окиси хрома. При содержании  $\text{Cu}$  от 5 до 10% активность сохраняется практически на одном уровне (активность выражена в мл  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , выделявшихся из 1 мл спирта на 1 г катализатора при стандартной объемной скорости). В катализаторах с 5 до 10%  $\text{Cu}$ , кроме  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обнаружена еще одна фаза (окись или хромит меди; уточнение

оказалось невозможным из-за малого числа и слабой интенсивности линий этой фазы на рентгенограммах).

Таблица 1

№ образца	Состав и условия приготовления катализатора	Относит. величина поверхности	Средн. велич. деформации решетки $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Уд. активность				Кoeff. избирательности действия, 430°
				400°		430°		
				дегидрогенизация	дегидратация	дегидрогенизация	дегидратация	
1	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , осажден из 10% раствора нитрата аммиаком при 60°, активирован при 400° 6 час.	1,00	-0,01	43,6	14,4	83,0	34,7	0,7
2	Как № 1, но с введением 0,1% Cu	1,06	-0,44	55,0	18,3	104,3	44,5	0,7
3	Как № 1, но с 0,5% Cu	1,08	-3,2	42,9	11,6	104,1	32,7	0,76
4	Как № 1, но с 1,0% Cu	1,01	-1,2	47,9	11,3	96,9	25,7	0,79
5	Как № 1, но с 5,0% Cu	3,12	+0,75	37,5	10,0	74,2	17,6	0,8
6	Как № 1, но с 10,0% Cu	2,93	+1,9	45,1	17,6	77,9	31,3	0,71

Величина удельной поверхности (в табл. 1 и на рис. 1 отнесенная к удельной поверхности образца № 1) практически остается постоянной до 1% Cu, а затем быстро растет,

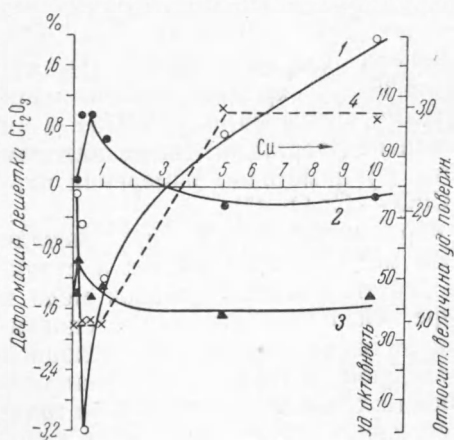


Рис. 1. 1 — деформация решетки, 2 — активность при 430°, 3 — активность при 400°, 4 — относительная удельная поверхность

окси хрома в сторону сжатия. Начиная с 0,5% увеличение количества введенной меди вызывает быстрое изменение деформации решетки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в противоположную сторону — ее расширение.

Причины сжатия решетки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при малых добавках меди неясны. Кажется правильным предположить, что обсуждаемый эффект связан с образованием неупорядоченного твердого раствора окиси меди в окиси хрома. Что касается расширения решетки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , то оно хорошо объясняется на основании литературных данных (3, 4) и результатов нашего рентгеноструктурного исследования образцов с 5 и 10% меди, содержавших окись или хромит меди в виде отдельной фазы. Поскольку параметры решеток обоих хромитов меди больше, чем параметр  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $a = 5,35 \text{ \AA}$ ), образование твердого раствора любого из хромитов в

окси хрома должно сопровождаться расширением решетки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что и имеет место в нашем случае. Таким образом, наблюдаемое расширение решетки окиси хрома у катализаторов, содержащих более 0,5% меди, доказывает образование твердого раствора хромита меди в окиси хрома. Поскольку хромит меди образуется при температурах порядка  $900^\circ$ , а наши образцы активировались при значительно более низкой температуре, присутствие в них хромита закиси меди весьма мало вероятно, тогда как хромит окиси должен был в этих условиях образоваться. Увеличение деформации решетки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с возрастанием количества введенной меди является результатом изменения соотношения компонентов этого твердого раствора, обогащающегося хромитом меди.

Активность катализаторов для дегидрогенизации меняется в зависимости от содержания меди довольно сильно: до 0,5%  $\text{Cu}$  она заметно повышается (~на 20%), а затем падает до более низкого уровня, чем у катализатора без добавки меди. Повышение активности при добавках до 0,5%  $\text{Cu}$  не может объясняться увеличением деформации решетки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , поскольку, как это показано в предыдущей работе (7), ее сжатие влечет за собой понижение активности. Наблюдаемое повышение активности становится понятным, если учесть, что в действующем катализаторе медь частично или полностью восстанавливается до металла. Медь является более энергичным катализатором дегидрогенизации спирта, чем окись хрома. Однако восстановлением меди нельзя объяснить дальнейший ход изменения активности с увеличением ее содержания в катализаторе, так как при этом активность должна была бы возрастать, а не уменьшаться, как это имеет место в наших опытах. Повидимому, в катализаторах, содержащих хромит меди или его твердый раствор в окиси хрома (т. е. медь, химически связанную в решетке катализатора), медь восстанавливается до металла труднее, чем окись меди. Из падения активности в области, где деформация решетки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  переходит в положительную (расширение решетки), можно сделать вывод, что расширение решетки, подобно сжатию (7), также вызывает уменьшение активности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , хотя в данном случае дело осложняется наличием в катализаторах второй фазы.

Сопоставление активности с величиной удельной поверхности показывает, что наблюдаемые различия в активности изученных образцов не являются следствием различно развитой поверхности. Так, все образцы с содержанием меди от 0 до 1% характеризуются практически совершенно одинаковой величиной удельной поверхности, тогда как их активность заметно отличается. Далее, катализаторы с 5 до 10% меди, имеющие значительно большую поверхность, менее активны.

Мы полагаем, что наши опыты и структурные определения показывают, что изменение дегидрогенизационной активности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в зависимости от количества добавляемой меди является следствием изменения фазового состава катализаторов и деформации решетки окиси хрома вследствие образования в ней твердых растворов (окись меди, хромит меди).

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
8 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Плотников, К. Н. Иванов и Д. А. Поспехов, ЖПХ, 7, 1136 (1930); 8, 119, 472 (1931); ЖОХ, 1, 826 (1931). <sup>2</sup> Сборн. Новые методы препаративной органической химии, пер. под ред. Д. Н. Курсанова, М., 1950, стр. 248—270. <sup>3</sup> J. Stroupe, J. Am. Chem. Soc., 71, 569 (1949). <sup>4</sup> O. Krause u. W. Thiel, Ber. deutsch. keram. Ges., 15, 101 (1934). <sup>5</sup> G. Hüttig, Zs. anorg. Chem., 224, 225 (1935). <sup>6</sup> G. Riepläcker, *ibid.*, 258, 280 (1949). <sup>7</sup> А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов и Н. А. Прибыткова, ДАН, 85, № 1 (1952).