

А. М. РУБИНШТЕИН, С. Г. КУЛИКОВ и Н. А. ПРИБЫТКОВА  
ДЕФОРМАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И  
ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

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

Катализаторы на основе окиси хрома получили широкое распространение и применены для осуществления ряда важных процессов — дегидрогенизации парафинов в олефины <sup>(1)</sup>, олефинов в диолефины <sup>(2)</sup>, дегидрогенизации боковых цепей у алкилбензолов <sup>(3)</sup>, дегидроциклизации парафинов <sup>(4)</sup>, а также для разнообразных реакций гидрогенизации <sup>(5)</sup>. Несмотря на то, что многие катализаторы описаны в ряде работ, в литературе почти полностью отсутствуют данные по структурной характеристике  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в них, хотя эти данные могли бы оказаться полезными для выяснения вопроса об общих закономерностях возникновения активных структур на поверхности таких катализаторов и для установления различий, обуславливающих избирательность действия  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  для тех или иных реакций. Ставя работы в этом направлении, мы начали с изучения структуры и активности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  без добавок, а затем перешли к смешанному катализаторам.

Недавно были опубликованы <sup>(6)</sup> результаты структурного исследования окиси хрома, полученной из различных исходных веществ, в котором не было обнаружено параллелизма между изменением параметра решетки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и ее специфичностью действия в реакции разложения спирта. Мы провели аналогичные опыты, варьируя условия осаждения гидроокиси хрома и условия активации (обезвоживания гидроокиси); кроме того, большая объемная скорость, т. е. уменьшение времени контакта, позволила свести в наших опытах к минимуму пиролиз, приводящий к образованию дополнительных количеств водорода.

Активность и избирательность действия катализаторов определялись нами по дегидрогенизации — дегидратации этилового спирта при объемной скорости 1 л спирта на 1 л катализатора в час. Методика опытов и анализа продуктов реакции была такой же, как описанная в наших предыдущих работах <sup>(7)</sup>. Активность катализаторов приведена в форме удельной активности и выражена в миллилитрах  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , выделившихся из 1 мл спирта. Опытные данные для  $t = 400^\circ$  приведены на рис. 1, а для  $430^\circ$  — на рис. 1 и в табл. 1. Повторные опыты показали вполне удовлетворительную воспроизводимость результатов, что позволило провести сопоставление активности исследованных катализаторов с их структурой.

Рентгеноструктурные определения производились непосредственно после термической активации катализаторов по методу порошков с излучением серии К хрома ( $\lambda = 2,285 \text{ \AA}$ ) при 12 мм и 30 кв с экспозицией 15 час. Индицирование отражений производилось по кривым Гулля — Девея и проверялось расчетными данными, полученными по квадратичной формуле.

Таблица 1

№№ катализаторов	Условия приготовления	Т-ра активации в °	Потеря H <sub>2</sub> O при активации в %	Насыпной уд. вес	Относит. величина уд. поверхности	Средн. величина деформации решетки в %	Уд. активность при 450°		Коэффициент избирательности при 450°
							дегидрогенизация	дегидратация	
1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажд. при комн. т-ре из 1% раствора Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> медленным (по каплям) приливанием NH <sub>4</sub> OH	400	40	1,304	1	-2,17	62,9	19,4	0,764
2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажд. при 60° из 10% раствора х. ч. Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 10% NH <sub>4</sub> OH быстро, при перемешивании	400	48,5	1,11	1,38	-0,1	83,0	34,7	0,705
3a	Как 2, но из не подвергавшегося перекристаллизации чистого Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	400	41,5	0,900	1,54	-1,47	67,6	23,8	0,738
3b	То же	500	40,9	1,000	1,59	-0,76	73,2	18,8	0,795
3c	То же	600	41,7	0,980	1,46	-1,87	102,7	27,6	0,788
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> осажд. NH <sub>4</sub> OH при 60° из нитрата Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	500	—	0,62	—	—	5,4	113,0	0,046
5	75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 25% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из раствора нитратов Al и Cr	500	—	0,53	—	-0,75	27,2	119,0	0,486
6	25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 75% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из раствора нитратов Al и Cr	500	—	0,89	—	—	40,0	38,0	0,51
7	MgO из нитрата Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500	—	0,82	—	—	49,5	46,8	0,74
8	75% MgO + 25% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из нитратов Mg и Cr	500	—	1,28	—	—	76,5	14,8	0,84
9	25% MgO + 75% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> из нитратов Mg и Cr	500	—	1,00	—	-3,6	74,8	16,0	0,83

Определив потерю воды при активации катализаторов, мы установили, что катализаторы №№ 1—3с были обезвожены приблизительно до одного и того же предела, а также, что превращение гидроокиси хрома в окись за 6 час. практически заканчивается уже при низшей температуре (400°) активации. Поэтому структурные различия образцов №№ 3а—3с могли быть вызваны лишь различиями в скорости дегидратации гидроокиси хрома, так как эти три препарата были приготовлены из отдельных порций одной и той же гидроокиси.

Удельная поверхность определялась приближенным методом — по адсорбции метиленовой синей из раствора, контролируемой колориметрически; эти данные дополнены определениями кажущегося (насыпного) уд. веса.

Данные табл. 1 показывают различия физических свойств, активности и избирательности действия исследованных катализаторов. Для катализаторов №№ 1—3с суммарный процент разложения спирта не превышал 33—35% теоретического. Как показывает величина коэффициента избирательности  $\left( \frac{H_2}{H_2 + C_2H_4} \right)$ , меняющаяся в пределах 0,7—0,8, основным направлением разложения спирта является дегидрогенизация.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы №№ 1—3с имели ясно выраженную кристаллическую структуру, что позволило определить величину деформаций решетки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в отдельных образцах (по табличным данным Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — тип корунда,  $a = 5,35 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 55^\circ$ ). Причинами деформации могли быть два

фактора: 1) физический, обусловленный различиями в условиях осаждения гидроокиси хрома и ее активации, и 2) химический — различия в качестве и количестве примесей, адсорбируемых гидроокисью хрома из маточного раствора при ее осаждении. Все исследованные препараты  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  имели сжатую решетку, что, по видимому, вызвано сложностью протекающего через стадии основных солей процесса образования гидроокиси, сопровождающегося адсорбцией солей хрома из раствора. Съемка образцов №№ 1—3с после работы показала, что наблюдаемые в исходных образцах деформации довольно устойчивы: образцы, снятые после опытов, также имели сжатую решетку, хотя вследствие рекристаллизации величины деформаций несколько уменьшились.

По дисперсности изученные образцы №№ 1—3с не отличались сколько-нибудь заметно — линейные размеры кристалликов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в них были порядка 150—200 Å.

Изменение удельной активности катализаторов №№ 1—3с на рис. 1 сопоставлено с увеличением деформации кристаллической решетки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и с характеристикой относительной величины удельной поверхности. Все препараты этой серии образцов характеризуются сжатой решеткой. Точки хорошо укладываются на прямые, что указывает на линейный ход изменения активности с деформацией решетки в исследованном интервале последней.

Наклон прямых показывает, что увеличение сжатия решетки вызывает уменьшение активности как в реакции дегидрогенизации, так и дегидратации спирта. Однако больший наклон прямых для дегидрогенизации указывает на то, что деформация решетки сказывается в большей степени на активности катализатора для этой реакции, чем на дегидратации. Причины различного влияния деформации решетки катализатора на его активность в параллельных реакциях (дегидрогенизация и дегидратация спирта) были рассмотрены нами на других примерах ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )<sup>(8)</sup>. Рис. 1 показывает также, что различия в активности катализаторов №№ 1—3с не стоят в прямой связи с относительной величиной их удельной поверхности. Это обстоятельство, наряду с отсутствием различий в дисперсности, указывает на то, что главным фактором, определяющим изменение активности, в нашем случае является деформация кристаллической решетки окиси хрома. Из полученных данных вытекает, что при приготовлении активной для дегидрогенизации окиси хрома следует стремиться к не деформированной в сторону сжатия решетке.

Помимо катализаторов №№ 1—3с, составлявших основную серию препаратов, мы приготовили несколько образцов смешанных катализаторов для того, чтобы проследить изменения избирательности действия и установить, какова будет структурная характеристика  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в них при приготовлении в условиях, аналогичных приготовлению образца № 2, характеризовавшегося наименьшей деформацией решетки.

Добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  резко изменила избирательность действия:

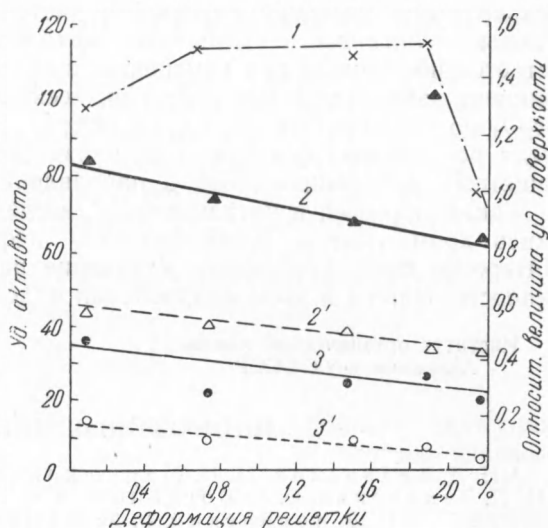


Рис. 1. 1 — удельная поверхность, 2 — дегидрогенизация, 430°; 2' — дегидрогенизация, 400°; 3 — дегидратация, 430°; 3' — дегидратация, 400°

данные табл. 1 показывают, что величина коэффициента избирательности действия возрастает с увеличением содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в катализаторе, однако даже при 75%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  преимущественной дегидрогенизации не наблюдается (коэффициент избирательности 0,5 вместо 0,7—0,8 для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Окись алюминия находилась в катализаторе в форме  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При 25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в катализаторе окись хрома была кристаллической и имела, подобно образцам предыдущей серии катализаторов, сжатую решетку. В образце, содержащем 75%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , она была рентгеноаморфной.

Сопоставление данных для  $\text{MgO}$  —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -катализаторов (№№ 7—9) показывает, что удельная активность смешанных катализаторов значительно выше удельной активности чистой  $\text{MgO}$  для дегидрогенизации. Удельная активность смешанных катализаторов по дегидрогенизации остается постоянной при изменении количества  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в них, как и коэффициент избирательности действия, несколько больший, чем для  $\text{MgO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по отдельности. В катализаторе, содержащем 25%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , она была рентгеноаморфной, а в катализаторе с 75% — кристаллической, с решеткой, деформированной в направлении сжатия.

Таким образом, в катализаторах, исследованных в настоящей работе, окись хрома имела одностороннюю деформацию — сжатие решетки. Интересно было проследить и влияние расширения ее решетки на активность. Опыты в этом направлении описаны нами в другой статье (9).

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
8 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкин и Л. Павлов, ДАН, 32, 136 (1941).  
<sup>2</sup> Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 319 (1942).  
<sup>3</sup> Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукян и О. К. Богданова, ЖПХ; 14, 161 (1941).  
<sup>4</sup> Б. Л. Молдавский и Г. Д. Камушер, ДАН, 1, 343 (1936); В. И. Каржев, М. Г. Северьянов и А. Н. Сиова, Хим. тверд. topl., 7, 559 (1936); Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ и др., ДАН, 27, 444, 447, 565, 658 (1940).  
<sup>5</sup> Сборн. Новые методы препаративной органической химии, пер. под ред. Д. Н. Курсанова, М., 1950, стр. 248.  
<sup>6</sup> А. И. Кукина, Вестн. МГУ, № 10, 87 (1949).  
<sup>7</sup> А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 70 (1951).  
<sup>8</sup> А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, там же, 509 (1945); А. М. Рубинштейн и С. Г. Куликов, там же, 84 (1950).  
<sup>9</sup> А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, ДАН, 85, № 2 (1952).