Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

*ХИМИЯ*

А. М. РУБИНШТЕЙН, Б. А. ЗАХАРОВ, Н. А. ПРИБЫТКОВА и В. А. АФАНАСЬЕВ

# О БИНАРНЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ MgO

*(Представлено академиком А. А. Баландиным 16 II 1955)*

В настоящей работе исследовано действие равномолекулярных количеств окислов металлов, относящихся к различным группам периодической системы, на каталитические свойства окиси магния при разложении спирта. Как нам кажется, такого рода исследования, распространенные на катализаторы и реакции различных типов, помогут накопить для разработки теории подбора систематизированный нужным образом экспериментальный материал.

Пойдя по пути получения данных для сравнения, мы выбрали один метод введения добавки и одну ее концентрацию: все катализаторы содержали по 10 мол. % добавки, считая на вес окиси магния. Катализаторы 1—5, 7 и 9—13 приготовлены из тщательно отмытого от $NO_3'$ гидрата окиси магния, осажденного из раствора $Mg(NO_3)_2$ 10% аммиаком при комнатной температуре; отфильтрованную пасту растирали с навеской азотнокислой соли добавляемого металла, растворенной в минимальном количестве воды, формовали продавливанием через отверстия пресса, сушили при 110—120°, а затем прокаливали 6 час. при 450° на воздухе для превращения гидроокисей в окиси. Катализаторы 6 и 8 получены совместным осаждением при дальнейшей обработке, одинаковой с описанной. Таким путем были приготовлены основная серия катализаторов MgO-А и катализаторы 1—8 и две дополнительные серии: MgO-Б и катализаторы 9 и 10 и MgO-В и катализаторы 11—13. Дополнительные серии были приготовлены с целью проверки некоторых выводов из данных, полученных с катализаторами 1—8, и для расширения числа добавок по сравнению с первоначально намеченными путем использования окислов металлов, относящихся к другим группам периодической системы. Фазовый состав образцов и постоянная решетки MgO в них определены рентгенографически — съемкой с излучением серии *K* хрома с ванадиевым фильтром с экспозицией 15 час. при 30 кв и 12 ма. Величины удельных поверхностей определены по адсорбции иода из его раствора в $CCl_4$ по методике, описанной в статье ([1]), а в ряде случаев — также по изотермам адсорбции паров бензола при 20°. Удельная активность при разложении абсолютного *н*-бутанола при 450° и объемной скорости 2,7 л/литр катализатора в час выражена в миллилитрах (НТД) $H_2$ и $C_4H_8$ (а для общей (дегидрирующей и дегидратирующей) активности — в виде их суммы), выделяющихся на 1 г катализатора из 1 мл спирта при постоянной для всех опытов скорости его пропускания. Относительная активность выражена в форме отношения удельной активности данного катализатора к удельной активности MgO, приготовленной из той же гидроокиси магния, а коэффициент избирательности действия — в виде процента дегидрогенизации от суммы реакций дегидрогенизации и дегидратации. Все эти данные приведены в табл. 1, из которой видно, что в большинстве случаев введение добавки избранным методом при-

водило к уменьшению удельной поверхности и заметному увеличению насыпного веса по сравнению с соответствующей MgO.

Таблица 1

Структурные данные, удельная активность, относительная активность и избирательность действия MgO катализаторов с добавкой 10 мол.% окислов других металлов

| №№ катализаторов | Добавл. окисел | Фазовый состав | $a_{MgO}$ в Å | Насыпной вес | Уд. поверхн. м²/г | Уд. активн. $H_2$ | Уд. активн. Σ | Относительн. активность. | Коэффиц. избирательн. действия |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| А | — | MgO . . . . . | 4,20 | 0,333 | 35 | 15,4 | 15,8 | 1 | 0,97 |
| Б | — | MgO . . . . . | 4,18 | — | 39 | 10,7 | 11,6 | — | 0,92 |
| В | — | MgO . . . . . | 4,20 | — | 100 | 22,1 | 23,8 | — | 0,93 |
| 1 | Ca | MgO, $Ca(OH_2)$? . . . . | 4,20 | 0,666 | 12,6 | — | 8,8 | 0,56 | — |
| 2 | Ca | MgO, $Ca(OH_2)$? . . . . | 4,19 | 1,00 | 15 | — | 7,2 | 0,45 | — |
| 3 | Sr | MgO, $Sr(OH)_2$, SrO? . . | 4,19 | 0,572 | 36 | 9,5 | 9,9 | 0,63 | 0,96 |
| 4 | Ba | MgO, $Ba(OH)_2$, BaO . . | 4,18 | 0,500 | 33 | — | 8,8 | 0,56 | — |
| 5 | Mn | MgO, $Mn_3O_4$ или $MgMn_2O_4$ | 4,21 | 0,363 | 52 | 77,1 | 79,0 | 4,77 | 0,98 |
| 6 | Mn | MgO, $Mn_3O_4$ или $MgMn_2O_4$ | 4,16 | 0,286 | 84 | 75,4 | 77,6 | 5,03 | 0,97 |
| 7 | Cr | MgO, [$MgCr_2O_4$?] . . . | 4,21 | 0,400 | 21 | 50,1 | 53,9 | 3,41 | 0,93 |
| 8 | Cd | MgO, CdO . . . . . | 4,20 | 0,440 | 54 | 31,0 | 31,9 | 2,02 | 0,97 |
| 9 | Al | MgO . . . . . | 4,20 | — | 35 | 18,5 | 23,2 | 2,00 | 0,80 |
| 10 | Ti | MgO . . . . . | 4,23 | — | 30 | 21,8 | 119,3 | 10,28 | 0,18 |
| 11 | Bi | MgO . . . . . | 4,18 | — | 22 | 16,6 | 17,7 | 0,74 | 0,94 |
| 12 | Zn | MgO, ZnO . . . . . | 4,19 | — | 23 | 119,3 | 129,2 | 5,4 | 0,92 |
| 13 | Pb | MgO | 4,19 | — | 33 | 19,9 | 21,3 | 0,89 | 0,94 |

Рентгенографические данные показали, что добавка не во всех случаях обнаруживается в виде отдельной кристаллической фазы, возможно, из-за очень малых размеров кристалликов; даже в тех случаях, когда, кроме отражений MgO, на рентгенограммах имеются еще линии фаз, указанных в табл. 1, они дают далеко не полную диффракционную картину для добавки. Деформация решетки MgO также наблюдалась не во всех случаях и характеризовалась незначительной величиной; оба эти обстоятельства, вероятно, связаны с особенностями метода приготовления, при котором не происходит тесного смешения компонентов или гомогенизации состава во всей массе катализатора. Кроме того, в результате диспергирующего действия обменной реакции гидроокиси магния с добавляемым нитратом металла катализаторы должны содержать значительный процент очень мелких частиц, не обнаруживаемых рентгенографически; именно в эти кристаллики добавка и должна внедряться главным образом, поскольку они — продукт превращения, получающийся при приготовлении катализаторов на межфазовой границе раствор — осадок гидроокиси.

Данные табл. 1 показывают, что часть добавок при данной молярной их концентрации и при введении указанным способом активирует MgO, а часть или не действует или дезактивирует. Стремясь систематизировать полученные результаты, мы попытались рассмотреть действие добавок с точки зрения соотношения величин ионов Mg и металла-добавки, воспользовавшись новейшими данными ([2]) по радиусам ионов, откладывая против них на графике относительные активности образцов. При этом с полной отчетливостью, как это видно из рис. 1 (дегидрогенизация; для суммарной активности картины аналогичная), обнаружилось активирующее действие добавок, содержащих ион металла с меньшим, чем у магния, радиусом, и отрицательное действие добавок с ионами металлов, превосходящих ион магния по размеру. Кажущееся исключение представляет добавка Cd: наблюденные отклонения от указанного порядка действия добавки связаны в случае Cd с тем, что происходило его вос-

становление до металла, обнаруженного в виде зеркала на стенках реактора и, несомненно, принимавшего участие в процессе наряду с MgO и CdO. Если для исключения влияния величины поверхности построить график в координатах $r$ иона — удельная активность на 1 м$^2$ поверхности, то картина по сравнению с изображенной на рис. 1 не меняется сколько-нибудь существенно, в особенности, если учесть отсутствие линейной зависимости между величиной поверхности и активностью: так например, катализаторы 5 и 6, отличавшиеся по способу введения окисла марганца и по величине удельной поверхности, имели совершенно одинаковую дегидрирующую и суммарную удельную активности.

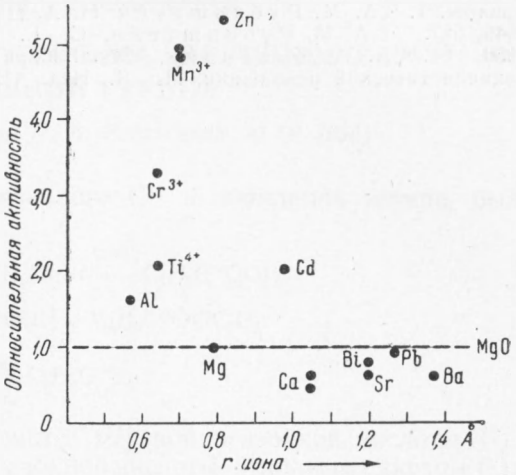


Рис. 1

Порядок расположения окисей по вызываемому ими изменению активности MgO наводит на мысль о том, что действие добавок с катионами меньшими, чем $Mg^{++}$, обусловлено тем, что они легче (чем добавки с большими катионами) внедряются в решетку MgO. При образовании таким образом твердых растворов, во-первых, может изменяться химическая природа активных центров (например, Mg—Me вместо Mg—Mg с соответствующими изменениями расстояний металл — кислород) и должно изменяться электронное состояние катализатора и уменьшиться межатомные расстояния на его поверхности. Влияние последнего фактора было нами рассмотрено на примере MgO ([3]) и TiO ([4]). В этих работах было показано, что уменьшение межатомных расстояний на поверхности катализатора способствует в случае разложения спирта реакции дегидрогенизации вследствие достигаемого при этом большего структурного соответствия между реагирующей молекулой и катализатором при образовании активного комплекса ([5]). Как легко убедиться по приведенным в табл. 1 величинам удельной активности и коэффициентов избирательности (92—97% дегидрогенизации), во всех случаях положительного действия добавок (за исключением катализаторов 9 и 10, для которых коэффициент избирательности резко изменился) увеличение удельной активности происходило именно в результате ускорения дегидрогенизации.

В согласии с этим находятся и результаты, полученные с инертными или дезактивирующими добавками: CaO, SrO, BaO, PbO и CdO имеют ту же кристаллическую решетку, что и MgO, но отличаются бо́льшими параметрами (4,79; 5,10; 5,50; 5,91 и 4,72 Å, соответственно). При сохранении того же коэффициента избирательности, что и в случае активирующих добавок, дегидрогенизация спирта идет на них с гораздо меньшей скоростью, что указывает на менее благоприятный структурный фактор.

Возникает вопрос, сохранятся ли наблюденные эффекты действия добавок к MgO в случае изменения их количеств. Данные, полученные нами для катализаторов с 5 мол. % $Cr_2O_3$ (удельная поверхность 21 м$^2$/г; удельная активность 67,5; коэффициент избирательности 0,94), 10 мол. % $Cr_2O_3$ (21 м$^2$/г; 53,8; 0,94) и 20 мол. % $Cr_2O_3$ (12,6 м$^2$/г; 0,94), показали соизмеримость действия этих количеств добавок, хотя наибольший эффект дала добавка 5% $Cr_2O_3$, видимо, из-за большей удельной

поверхности. Вопросы о влиянии количества и способа введения добавки на свойства MgO при разложении спиртов подлежат более детальному изучению.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
16 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, Ind. Eng. Chem., **39**, 69 (1947). [2] Н. В. Белов, Г. Б. Бокий, Первое совещ. по кристаллохим., 1954, стр. 7—38, прилож. 1. [3] А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 517. [4] А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 84. [5] А. А. Баландин, Юбил. сборн., посвящ. XXX Великой Октябрьской социалистической революции, М.—Л., Изд. АН СССР, ч. 1, 1947, стр. 637.