Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ХИМИЯ

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

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СОСТАВА MgO — ФОСФАТ МАГНИЯ ВО ВРЕМЯ РАБОТЫ

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

Выясняя вопрос о действии различных веществ на каталитические свойства MgO при разложении спиртов, мы исследовали также бинарные системы MgO — соль Mg. Из них наиболее интересные и воспроизводимые результаты дали катализаторы состава MgO — фосфат магния, которым и посвящено настоящее сообщение.

Катализаторы, отличавшиеся содержанием фосфат-иона, готовили, добавляя к свежеосажденной аммиаком суспензии $Mg(OH)_2$, тщательно отмытой от солей, навеску $(NH_4)_2HPO_4$ (для катализатора № 4 была взята натриевая соль), растворенную в небольшом количестве воды. Через 24 часа каждый осадок, прореагировавший с солью аммония, фильтровался и без промывки подвергался формованию, высушиванию при 110—120° и прокаливанию при 450° для разложения аммонийных солей и превращения гидроокиси в окись. Из одной порции $Mg(OH)_2$ получены MgO-А и катализаторы №№ 1 и 2, а из гидроокиси, осажденной вторично, MgO-Б и катализаторы №№ 3—5. Анализы катализаторов на содержание фосфат-иона до и после опытов совпали в пределах допустимой ошибки определения; таким образом, содержание фосфатов магния в течение опытов не менялось. Потери при прокаливании определены нагреванием катализаторов при 1000° в муфельной печи до достижения постоянного веса; эти данные показывают содержание остаточной воды, так как аммонийные соли разрушались уже при термической обработке для перевода $Mg(OH)_2$ в MgO. Две порции катализатора № 2 были подвергнуты дополнительной термической обработке (см. табл. 1, в которой представлены характеристики всех исследованных образцов).

В качестве эталонов для сравнения действия катализаторов №№ 1—5 мы приготовили из фосфата магния-аммония два образца: нагреванием при 450° — условно названный нами «фосфат», и нагреванием при 900—1000° — «пирофосфат».

Величины удельных поверхностей образцов определены по адсорбции иода из его раствора в CCl_4 ([1]) и по изотермам адсорбции паров бензола при 20° (в нескольких случаях); совпадение результатов по этим методам хорошее.

Фазовый состав катализаторов определялся рентгенографически — съемкой с отфильтрованным α-излучением серии *K* хрома. Рентгенограммы показали отсутствие в исследованных образцах гидроокиси магния (следовательно, вода в них была в адсорбированном состоянии). Так как помимо отражений MgO на рентгенограммах было мало линий, дававших неполную диффракционную картину для фосфатов, не удалось установить, содержали ли катализаторы пирофосфат $Mg_2P_2O_7$ или метафосфат MgP_2O_6. Однако очевидно, что начальные каталитические свойства образцов №№ 1—3 определялись в основном поверхностным кислым фосфатом $MgHPO_4$, не обнаруженным в качестве объемной фазы. Из полу-

ширин отражений от плоскостей 002, 022 и 222 MgO, измеренных на кривых микрофотометрирования, были рассчитаны линейные размеры кристаллов MgO в катализаторах №№ 1—4, оказавшиеся равными 58; 60; 57 и 48 Å, соответственно, т. е. практически одинаковыми.

Удельная каталитическая активность всех приготовленных образцов определена по разложению абсолютного *н*-бутанола при 450° и объемной скорости 2,7; она выражена в мл (НТД) H_2 и C_4H_8 (образующихся, соответственно, при дегидрировании и дегидратации спирта), выделяющихся из 1 мл спирта на 1 г катализатора. Начальная удельная активность указана для всех образцов в табл. 1, а ее изменение во времени — на рис. 1, из которого видно, что: 1) начальная активность смешанных катализаторов значительно превышает активность исходных образцов MgO; 2) в результате введения добавки резко меняется направление разложения; 3) активность смешанных катализаторов резко меняется во времени, тогда как действие фосфата и пирофосфата значительно более устойчиво. Закоксовывания катализаторов ни в одном случае не наблюдалось.

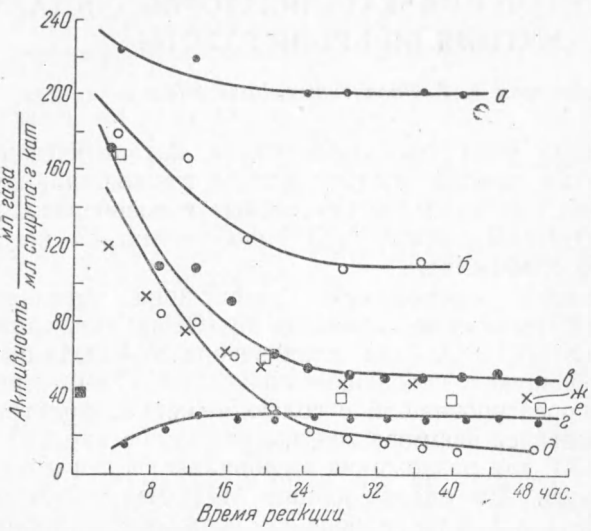


Рис. 1. *а* — «фосфат», суммарная активность, равная дегидратирующей активности; *б* — «пирофосфат», суммарная активность, равная дегидратирующей активности; *в* — катализатор № 2, суммарная активность; *г* — катализатор № 2, дегидратирующая активность; *д* — катализатор № 2, дегидратирующая активность; *е* — суммарная активность катализатора № 1; *ж* — суммарная активность катализатора № 3

Большое увеличение начальной активности катализаторов №№ 1—3 по сравнению с MgO объясняется резким увеличением скорости дегидратации при введении фосфатиона (образование кислых фосфатов на поверхности); скорость же дегидрогенизации практически остается неизмененной. По мере увеличения времени работы этих катализаторов их активность и избирательность действия (см. рис. 2) все ближе и ближе подходит к таковым исходных образцов MgO в результате постепенного ослабления дегидратации. У катализатора № 1 активность снизилась до активности MgO за 70 час., у катализатора № 2 — через 48 час., а у катализатора № 3 она была через 72 часа несколько выше, чем у MgO. Учитывая изменение избирательности действия, понижение активности катализаторов №№ 1—3 можно отнести за счет спекания лишь частично, хотя их поверхность по окончании опытов заметно уменьшилась (у № 1 до 66,5 м²/г, у № 3 до 74,5 м²/г; поверхность катализатора № 2 после 40 час. выдержки при 450° уменьшилась до 50 м²/г, а после прокаливания при 1000° — до 13 м²/г), поскольку у «фосфата» и «пирофосфата» активность менялась без изменения избирательности действия и только в результате спекания. Из постоянства дегидрирующей активности катализаторов №№ 1—3 и падения их дегидратирующей активности следует, что одной из главных причин изменения активности в исследованном случае является качественное изменение поверхности, изменение природы действующих активных центров по мере течения реакции на катализаторе. Эти изменения можно представить следующим образом: при избранном способе приготовления — взаимодействия осадка $Mg(OH)_2$ с рас-

твором соли аммония — фосфатная фаза, естественно, образует поверхность частиц, обволакивая непрореагировавшую окись магния. Однако уже при термической обработке (450°) некоторая часть поверхности MgO регенерируется, как это видно из того, что, в отличие от «фосфата» и «пирофосфата», катализаторы №№ 1—3 не только дегидратируют, но и дегидрируют спирт. По мере действия катализатора регенерация поверхности MgO продолжается до тех пор, пока вся поверхность частиц не окажется состоящей из этого вещества. При этом очень важным обстоятельством является то, что, как показали анализы, регенерация поверхности MgO происходит отнюдь не за счет удаления фосфат-иона из катализатора. В этом случае содержание PO_4 должно было бы уменьшиться в катализаторах №№ 1 и 2 на 16%, как показывает следующий расчет. Площадка, занимаемая PO_4 (рассчитанная из атомных радиусов для плоской, т. е. занимающей наибольшую площадь, конфигурации) равна 12 Å^2. Поверхность, например, катализатора № 2 равна 115 м^2/г или $11{,}5 \cdot 10^{21}$ Å^2, следовательно, на ней располагается около 10^{21} ионов PO_4 или 0,0017 гэкв., что составляет 0,162 г PO_4 на 1 г катализатора (16,2%). Фактически анализы образцов до и после опытов совпадали в пределах

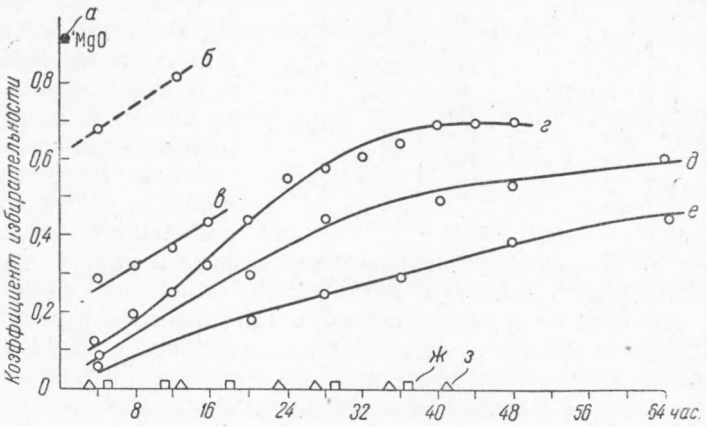


Рис. 2. *а* — MgO; *б* — катализатор № 2, прокаленный при 1000°; *в* — катализатор № 2, прокаленный 40 час. при 450°; *г* — катализатор № 2; *д* — катализатор № 1; *е* — катализатор № 3; *ж* — «пирофосфат»; *з* — «фосфат»

0,2—0,3%. Таким образом, вымывание PO_4 в сколько-нибудь заметной степени не имело места и единственным путем изменения частиц исследованных катализаторов была топохимическая реакция с перераспределением фосфатной фазы, миграция фосфат-иона внутрь частицы в результате взаимодействия соседних частиц MgO и фосфатов. Отметим, что подобного рода топохимические реакции разноименных окисей и фосфатов изучались ([2]), хотя и не в связи с вопросами катализа. Из того, что линейные размеры кристаллов MgO в катализаторах №№ 1—3 малы (50—60 Å), следует, что описанная миграция происходит всего лишь на несколько атомных слоев, что, однако, представляет морфологические изменения, коренным образом меняющие качество поверхности катализатора. Вероятно, миграция фосфат-иона внутрь частицы облегчается образованием кислых фосфатов магния в результате взаимодействия пирофосфата со спиртом $Mg_2P_2O_7 + C_4H_9OH \rightarrow C_4H_9MgPO_4 + MgHPO_4$ и при распаде $C_4H_9OMgPO_3$ с выделением олефина. Кислый фосфат нейтрализуется соседними (нижележащими) молекулами MgO и в результате попеременных реакций гидролиза и дегидратации может перемещаться вглубь частицы.

Содержание фосфат-иона в катализаторах №№ 4 и 5 было малым, и

поэтому указанные изменения, видимо, протекали в них уже в стадии термической обработки: их начальная активность, как и избирательность действия почти не отличались от таковых чистой MgO.

Изложенная выше точка зрения подтверждается также и тем, что предварительное 40-часовое нагревание катализатора при 450° привело к меньшему изменению активности, чем 40 час. реакции на исходном катализаторе № 2 (рис. 1), и к меньшему изменению избирательности (рис. 2). Таким образом, течение реакции на катализаторе, способствующее образованию кислого фосфата на поверхности, способствует также миграции фосфатной фазы вглубь частицы.

Таблица 1

Катализатор	Содержание PO_4'', %	Потери при прокал., %	Уд. поверхн., $м^2/г$	Начальн. уд. активн.	
				C_4H_8	H_2
№ 1	29,6	2,9	110	152,3	17,7
№ 2	42,7	6,3	115	155,7	18,7
№ 2, прогрет. 40 ч. при 450°		0,6	50	58,2	23,9
№ 2, прокален. при 1000°		0,1	13	6,5	18,2
№ 3	28,5	2,3	87	105	15
№ 4	7,6	—	121	2,7	26,5
№ 5	2,6	2,4	97	2,5	15,5
„Фосфат Mg“		1,65	14	225	0
„Пирофосфат“	100	0,25	1—2	178	0
MgO-А	0	4,1	131	2,2	37,2
MgO-Б	0	3,1	124	0,9	20,6

В заключение отметим, что в настоящей работе мы получили со смешанными MgO — Mg-фосфатными катализаторами №№ 4 и 5 результаты, весьма близкие к полученным в недавно опубликованной работе [3] при добавке фосфатов к окиси цинка: в обоих случаях эти добавки не дают положительного эффекта. Большое же содержание фосфата в наших опытах приводило к временному повышению активности и изменению избирательности действия, исчезавшим в процессе работы катализатора в результате морфологического изменения с регенерацией поверхности MgO. Результаты нашей работы показывают, что оценивать действие добавок на катализаторы по начальным активности и избирательности действия нельзя.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, Ind. Eng. Chem., **39**, 69 (1947).
[2] I. A. Hedvall, I. Heuberger, Zs. anorg. allg. Chem., **135**, 49 (1924).
[3] Г. М. Жаброва, Л. Н. Куцева, С. З. Рогинский, ДАН, **94**, 73 (1954).