

Г. Д. ЛЮБАРСКИЙ и М. Я. КАГАН

## О ПРИМЕНЕНИИ ОКИСЛОВ ВАНАДИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Бахом 23 VIII 1940)

Классификация каталитических реакций превращения органических соединений, созданная в результате накопления большого эмпирического материала, показала возможность применения катализаторов определенного типа для тех или иных классов превращения. Так, например, катализаторами реакций окисления служат окиси металлов с переменной валентностью, или металлы, окисляющиеся в условиях реакции в легко восстанавливаемые окислы; катализаторами реакции дегидратации спиртов служат окиси (алюминия, кремния, вольфрама), образующиеся в результате частичной дегидратации гидроокисей. Катализаторами реакции гидрирования и дегидрирования служат, главным образом, восстановленные металлы (Pt, Pd, Ni, Cu, Fe и др.).

Согласно теории, развитой Г. С. Тэйлором, объективным критерием пригодности того или иного катализатора для ускорения функции гидрирования или дегидрирования, гидратации или дегидратации является способность к активированной адсорбции и десорбции водорода или воды в данном интервале температур. Этому критерию удовлетворяют также свойства ряда окисей металлов ( $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MoO_3$  и др.), пригодных в качестве гидрирующих и дегидрирующих катализаторов.

Применение окислов металлов в качестве катализаторов гидрогенизации нашло значительное приложение в последние годы, в связи с развитием органического синтеза под давлением. Использование тех же окислов в качестве дегидрирующих катализаторов нашло значительное применение для процессов, протекающих по условиям равновесия при высоких температурах, порядка  $400—700^\circ$ . Сюда относится, главным образом, дегидрирование углеводородов. Важнейшие катализаторы этой серии: окись хрома, окись магния, окись алюминия, окись тория и окись молибдена.

В течение последних нескольких лет нам удавалось использовать в некоторых работах гидрирующие и дегидрирующие свойства катализатора — окиси ванадия. Благодаря относительно низкой температуре плавления пятиокиси ванадия ( $658^\circ$ ) ею можно пользоваться, в зависимости от температуры процесса, либо в чистом виде, либо с применением носителя.

Попытку применения окисей ванадия в качестве катализатора гидрогенизации мы встречаем в работе Doyal и Brown (1). Эти авторы изучали возможность восстановления нитробензола в анилин, пользуясь пятиокисью ванадия в качестве катализатора. Опыт показал, что гидрирующие свойства окиси ванадия усиливаются по мере восстановления  $V_2O_5$ . После обработки пятиокиси ванадия водородом при  $460^\circ$  восстановление нитробензола в анилин в газовой фазе достигало  $94,8\%$  при  $403^\circ$ . Хотя благодаря неполноте восстановления нитробензола этот катализатор

не имеет практического значения, однако его слабые гидрирующие свойства были доказаны.

Не останавливаясь на всех случаях применения нами окислов ванадия, укажем здесь только на примеры реакций дегидрирования с помощью ванадиевых катализаторов.

### 1. Дегидрирование циклогексана.

Катализатор:  $V_2O_5$ , нанесенная на окись алюминия\* 1:10.

Восстановление катализатора—3 часа при темп.  $600^\circ$ .

Температура опыта— $475^\circ$ .

Скорость пропускания: 200 см<sup>3</sup> циклогексана на 1 л катализатора в час.

Газообразование—154 см<sup>3</sup> газа на 1 см<sup>3</sup> циклогексана в час.

Состав полученного газа:  $\frac{H_2}{86,3\%} \quad \frac{CH_4}{12,7\%} \quad \frac{C_nH_{2n}}{1,0\%}$

Содержание бензола в конденсате—20%.

В пустой кварцевой трубке, так же как и в присутствии окиси алюминия при этой же температуре и такой же объемной скорости, вовсе не было заметно разложения циклогексана.

### 2. Дегидрирование бутана в бутилен.

| Катализатор                       | Т-ра опыта, °C | Объемная скорость л/л контакт/час | % бутилена в конечном газе | Выход бутилена в % от теории |
|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| $Al_2O_3 + 5\% V_2O_5$ . . . . .  | 575            | 700                               | 20,8                       | 82                           |
| $Al_2O_3 + 10\% V_2O_5$ . . . . . | 575            | 1 300                             | 21,0                       | 82                           |
| $Al_2O_3 + 10\% V_2O_5$ . . . . . | 575            | 1 800                             | 20,0                       | 88                           |

Опыты велись в кварцевой трубке. До начала ведения опыта катализаторы прокаливались 2—3 часа при температуре  $550$ — $600^\circ$ . Утомленный катализатор легко регенерируется путем окисления воздухом. Производительность чистой окиси алюминия в качестве катализатора в несколько раз меньше, чем у ванадиевого катализатора, и выход не превышает 50%.

### 3. Дегидрирование этилбензола в стирол.\*\*

| Катализатор                      | Т-ра опыта, °C | Скорость пропускания э. б. в г на 1 л контакта/час | % стирола в конденсате |
|----------------------------------|----------------|--|------------------------|
| $Al_2O_3 + 2\% V_2O_5$ . . . . . | 630            | 3 000  | 46,0                   |
| $Al_2O_3 + 5\% V_2O_5$ . . . . . | 630            | 3 800  | 40,0                   |
| $Al_2O_3$ . . . . .              | 630            | 2 700  | 31,6                   |

Опыты велись в кварцевой трубке. Выход стирола от теории на затраченный этилбензол достигает 75—80%.

Из приведенных данных видно, что добавка пятиокиси ванадия к окиси алюминия значительно усиливает дегидрирующие свойства таковой. Приведенные примеры достаточно ясно показывают возможность применения пятиокиси ванадия в дегидрогенизационном катализе.

Лаборатория гетерогенного катализа  
Физико-химического института им. Карпова  
Москва

Поступило  
5 IX 1940

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Doyal a. Brown, Journ. Phys. Chem., 36, 1549 (1932).

\* Окись алюминия готовилась по методу, разработанному одним из нас в 1929 г. и применяемому ныне в промышленности.

\*\* Приведенные данные по дегидрированию этилбензола получены в опытах Г. Л. Натансона в нашей лаборатории.