

С. Л. ЛЕЛЬЧУК

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА СКЕЛЕТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 3 XII 1946)

Скелетные катализаторы являются одним из сравнительно новых типов катализаторов для гетерогенных реакций. Несмотря на большой фактический материал, накопленный в этой области ⁽¹⁾, в основном вопросе, о генезисе скелетного катализатора, нет ясности. В связи с этим мы попытались рационально решить основные вопросы генезиса скелетных катализаторов. Это вопросы методов плавки компонентов, методов охлаждения сплава и методов создания скелетной структуры.

Методы плавки компонентов. Из возможных типов печей следует предпочесть такую, в которой достигается лучшее перемешивание во время плавки. Из имеющихся типов печей автоматическое перемешивание достигается в высокочастотной печи. В соответствии с этим катализатор, полученный в высокочастотной печи, должен быть более активным. Действительно, это предположение подтвердилось для реакции получения синтина из СО и Н₂ на Со—Si—Al катализаторах ⁽²⁾. Мы же для реакции прямой этерификации спирта на Си—Al—Cr катализаторе не обнаружили такой зависимости. На катализаторе, полученном в высокочастотной печи, образовалось 25% этилацетата, а на катализаторе, полученном в криптольной печи, 24,7%.

Это несовпадение мы объясняем тем, что катализаторы для получения синтина готовились из тугоплавких компонентов. В этом случае для получения более активного катализатора необходима плавка в высокочастотной печи. Мы же готовили катализатор из компонентов относительно легкоплавких. В этом случае достаточное перемешивание обеспечивается в печи любого типа.

Методы охлаждения сплава. Возможны два крайних случая: а) медленное охлаждение и образование при остывании равновесной структуры, отвечающей данному составу, и б) быстрое охлаждение сплава, закалка его; в этом случае состояние равновесия при высоких температурах оказывается зафиксированным при комнатной температуре. В обоих случаях сплав одного и того же состава будет обладать разной структурой и, очевидно, разной каталитической активностью. С количественной стороны этот вопрос был освещен нами ⁽¹⁾. Для реакции образования этилацетата при дегидрогенизации этилового спирта мы получили следующие результаты.

Условия охлаждения	Охлаждение в печи до полного остывания (12 час.)	Охлаждение в изложницах (30 мин.)	Грануляция расплава в масло
Выход эфира в %	27,7	33,8	40,8

К аналогичным выводам пришли Венгерова и Гастева, исследовавшие ряд сплавов Ni для гидрогенизации растительных масел (3).

Методы создания скелетной структуры. Создание большой поверхности катализатора осуществляется разными методами, в основу которых положен принцип селективного удаления одного из компонентов сплава и создание так называемой „скелетной“ структуры. Если удаляемый компонент принадлежит к металлам I или 2 групп, то рекомендуется обработка сплава паром или водой (4). Чаще применяется селективное растворение одного из компонентов. С этой целью были предложены слабые кислоты, уксусная или пропионовая (5).

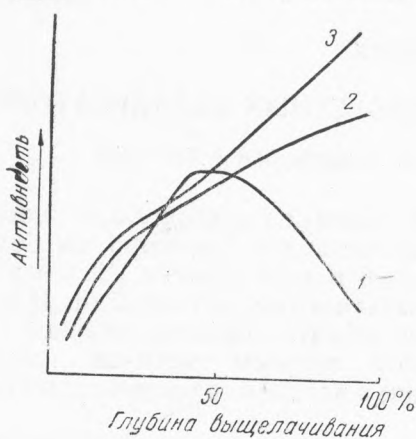


Рис. 1.

Наиболее распространены сплавы, в которых удаляемым компонентом является алюминий или кремний. Удаление их производится обработкой щелочью. Во всех случаях в катализаторах остается некоторое количество не удаленного алюминия (минимальное остаточное количество его 10%).

Весьма важна зависимость между глубиной выщелачивания и активностью катализатора. Что дело не только в увеличении поверхности, видно из того, что в некоторых случаях наблюдалась оптимальная глубина выщелачивания. Например, Раппопорт и Сильченко

установили, что при удалении 40% Al из сплава Ni—Co—Al получается более активный катализатор для гидрогенизации фенола и нафталина, чем при большей или меньшей глубине выщелачивания (6).

Мы же для реакции прямой этерификации спирта наблюдали увеличение активности катализатора с увеличением глубины выщелачивания.

Глубина выщелачивания в %	0	25	50	75	90	~100
Выход эфира в %	2,1	16,5	21,7	24,2	28,3	34,5

Анализируя этот вопрос, мы должны иметь в виду следующие четыре возможных случая. Растворимый компонент может:

- 1) пассивировать проводимую реакцию;
- 2) активировать реакцию, являясь одновременно катализатором;
- 3) активировать реакцию, являясь промотором;
- 4) быть нейтральным к проводимой реакции.

Во всех случаях следует отказываться от применения растворимого компонента, пассивирующего реакцию (случай 1).

Если растворимый компонент является одновременно катализатором, то необходимо найти оптимум активности к проводимой реакции (случай 2).

Наиболее удачно сочетание, когда растворимый компонент является промотором. При таком сочетании мы имеем следующие преимущества: а) возможность глубокого растворения и, тем самым, создания большой поверхности катализатора; б) нерастворившаяся часть служит остовом скелетного катализатора, что придает ему повышенную механическую прочность (случай 3).

Если растворимый компонент является нейтральным к проводимой реакции, то глубина выщелачивания должна быть максимальной до сохранения прочного скелета (случай 4).

Для решения вопроса о принадлежности катализатора к одному из четырех типов следует провести серию опытов с разной глубиной выщелачивания. Особое внимание следует уделить опытам, в которых растворимого компонента остается очень мало.

В том случае, когда растворимый компонент является катализатором, активность обработанного сплава проходит через максимум (рис. 1, кривая 1). Если растворимый компонент является нейтральным к изучаемой реакции, то удаление его приводит к пропорциональному увеличению рабочей поверхности и близкой к линейной зависимости активности от глубины выщелачивания (рис. 1, кривая 2). Если же растворимый компонент является промотором, то при большой глубине выщелачивания, когда его остается немного, начнет сказываться промотирующий эффект. В этом случае активность катализатора будет увеличиваться быстрее, чем в предыдущем случае (рис. 1, кривая 3).

Катализатор, исследованный Раппопортом и Сильченко, относится ко второму из разобранных нами случаев (кривая 1). В нем растворимый компонент является катализатором процесса, и поэтому авторы наблюдали максимум активности, связанный с определенной глубиной выщелачивания. В катализаторе, исследованном нами, растворимый компонент (Al) является промотором. В этом нас убеждает ход нарастания активности катализатора:

Выщелачивание в %	25—50	50—75	75—100
Нарастание активности в %	2,5	4,1	6,3

При одинаковом увеличении глубины выщелачивания (25%) нарастание активности идет быстрее.

Выводы. 1. Катализаторы, содержащие тугоплавкие компоненты, следует получать в высокочастотных печах. Для катализаторов с легкоплавкими компонентами тип применяемой печи не сказывается на активности.

2. Катализатор повышенной активности получается при быстром охлаждении сплава.

3. Предлагается классификация подбора удаляемого компонента с целью создания активного катализатора. Классификация основана на отношении удаляемого компонента к исследуемой реакции. Разобранные вытекающие из этой классификации разные случаи приготовления скелетного катализатора.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
3 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Л. Лельчук, А. А. Баландин и Д. Н. Васкевич, Усп. хим., **14**, 185 (1945). ² S. Tsunooka and J. Murata, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokio, **30**, 1 (1936); F. Fischer u. K. Meyer, Ber. (B), **67**, 253 (1937). ³ Н. В. Венгерова и Е. А. Гастева, Сб. Вопросы гидрогенизации жиров, М., 1937, стр. 99. ⁴ См., напр., Герм. пат. 408311 от 15 I 1925; Герм. пат. 719002 от 5 III 1942. ⁵ Франц. пат. 844783 от 1 VIII 1939. ⁶ И. Раппопорт и Е. Сильченко, ЖПХ, **10**, 1427 (1937).