

А. М. РУБИНШТЕЙН и Н. А. ПРИБЫТКОВА

**О ДЕЙСТВИИ ТИОФЕНА НА НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
ГИДРО- И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком А. А. Баландиным 14 V 1948)

Так как наши предыдущие исследования <sup>(1)</sup> показали, что активность катализаторов зависит от их физической структуры (от деформации кристаллической решетки и дисперсности), и так как в литературе совершенно отсутствуют данные об отравлении катализаторов с различной физической структурой, представляло интерес исследовать отравление именно в таком аспекте, что и было выполнено в настоящей работе. Преследуя эту цель, мы учитывали, что до определенного предела микродозы яда могут вызывать не уменьшение, а увеличение активности катализатора, его модифицирование <sup>(2)</sup> вследствие возникновения деформаций кристаллической решетки образующимися при отравлении включениями. Не задаваясь задачей проследить эту стадию действия яда, в которой он ведет себя как активатор, мы брали его только в концентрациях, при которых он вызывал понижение активности.

Нами было изучено отравление тиофеном смешанного Ni—MgO-катализатора для реакций гидрогенизации бензола и дегидрогенизации циклогексана, протекающих на никеле по секстетному механизму с плоской ориентацией углеводородного кольца на поверхности катализатора <sup>(3)</sup>. Из практики использования аналогичного катализатора Зелинского — Комаревского <sup>(4)</sup> (Ni—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) известно, что, в зависимости от условий приготовления, катализаторы получают либо лучше дегидрирующими, либо преимущественно гидрирующими, несмотря на то, что названные выше реакции являются обратимыми. Объяснение этого факта было дано нами на основе изучения структуры катализаторов: оказалось, что оптимальная дисперсность катализатора для гидрирования иная, чем для дегидрирования <sup>(5)</sup>, и, поскольку реакция гидрирования связана с активацией молекулярного водорода, здесь должен играть роль также фактор геометрии поверхности катализатора. Таким образом, представляло интерес выяснить также влияние яда на относительную гидро- и дегидрогенизационную способность катализаторов.

При приготовлении серии препаратов катализаторов важно было избежать различий в содержании примесей в отдельных образцах. В связи с этим был избран путь приготовления спеканием в различных условиях отдельных порций одновременно осажденной смеси гидроокисей. При этом в заметной степени могли меняться только размеры элементарных кристалликов и, вследствие незначительных изменений деформации решетки, устранялось влияние этого фактора на активность.

Каждый препарат приготовленной серии катализаторов, условия спекания и рентгенографически (по Дебай — Шерреру и Бриллю)

определенные структурные данные для которых приведены в табл. 1, делился на две части, одна из которых применялась для гидрирования  $C_6H_6$ , другая — для дегидрирования  $C_6H_{12}$ . Условия формовки, пред-

Таблица 1

Структурная характеристика катализаторов

№ катализаторов	Спекание гидроокисей		Параметр решетки Ni в Å	Размер кристалликов Ni в Å	Размер кристалликов MgO в Å
	°C	час.			
1	350	6	3,52	24	32,2
2	500	6	3,55	27	32,0
3	400	6	3,53	25	35,2
4	600	6	3,54	41	49,1
5	800	6	3,55	66	70,0
6	500	10	3,53	32	41,4
7	500	15	3,55	49	54,5
8	500	2	3,55	23	33,9

варительного высушивания, а также восстановления для всех препаратов катализаторов были совершенно идентичными.

Опыты проводились в проточной системе, описанной в предыдущих сообщениях. Температура замерялась термомпарой, помещенной в центре массы катализатора (3 г, длина слоя 50 мм,  $d=12$  мм).

Гидрогенизация бензола проводилась в избытке водорода при 120, 140 и 160° и контролировалась по изменению рефракции. Дегидрогенизация циклогексана проводилась в отсутствие постороннего водорода при 300, 325 и 350° и контролировалась как по объему выделившегося водорода, так и по рефракции.

В обоих случаях опыты проводились при одинаковых объемных скоростях, считая на исходные вещества: 1,2 л жидких бензола или циклогексана на 1 л катализатора в час. Большая объемная скорость при коротком слое катализатора позволяла работать в области, удаленной от равновесия.

После определения начальной активности при трех температурах отравление катализаторов производилось последовательно малыми порциями тиофена, растворенного в циклогексане, в идентичных для всех катализаторов и для обеих реакций условиях скорости и температуры (140°). При каждой операции отравления на 3 г катализатора вводилось 10 мг тиофена, что соответствует 1,28 мг серы на 1 г катализатора. Последующие анализы показали, что при каждой операции отравления на 1 г катализатора оставалось в среднем 1,0 мг серы. После каждого этапа отравления вновь производились измерения скорости гидрогенизации  $C_6H_6$  и дегидрогенизации  $C_6H_{12}$ .

Как показывает рис. 1, на котором изображены типичные для исследованных нами катализаторов кривые, высокая активность для гидрогенизации очень быстро падает, достигая нуля после введения от одной до трех порций яда. Первоначальная, также высокая, активность по дегидрогенизации в пределах концентраций яда на

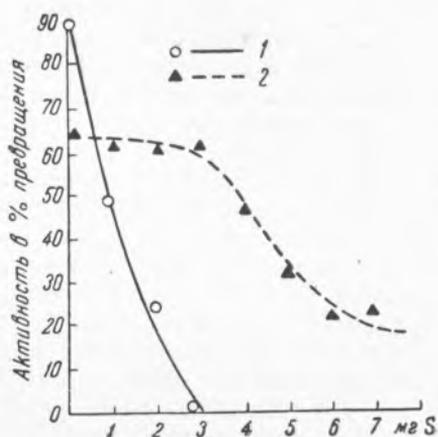


Рис. 1. Катализатор № 1. Изменение активности с количеством поглощенного яда. 1 — гидрогенизация, 2 — дегидрогенизация

катализаторе, вызывающих полную дезактивацию их для гидрирования, сохраняется во всех случаях практически неизменной и начало ее падения (точка перегиба на кривой) совпадает с этой концентрацией. Однако уменьшение дегидрогенизационной активности с увеличением количества яда на катализаторе идет значительно медленнее, и, как показывает рис. 1, наиболее активные препараты даже после семикратного отравления сохраняют заметную (свыше 20% превращения) активность  $C_6H_{12}$ .

Указанные выше различия в поведении катализаторов при отравлении легко могут быть объяснены тем, что при действии тиофена в первую очередь выводятся из строя активные центры (дублеты), активирующие водород. Такое представление вполне согласуется с развитой А. А. Баландиным теорией гидрогенизации (6), постулирующей два рода активных центров на поверхности гидрирующих катализаторов, и некоторыми прежними наблюдениями (5, 7).

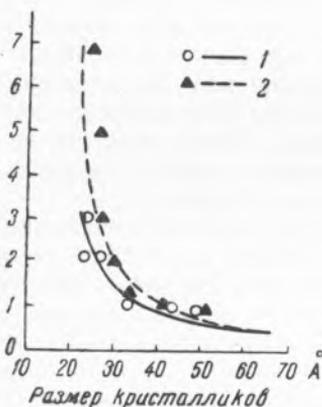


Рис. 2. Количество серы, приводящее к дезактивации катализаторов различной дисперсности. 1 — гидрогенизация, 2 — дегидрогенизация

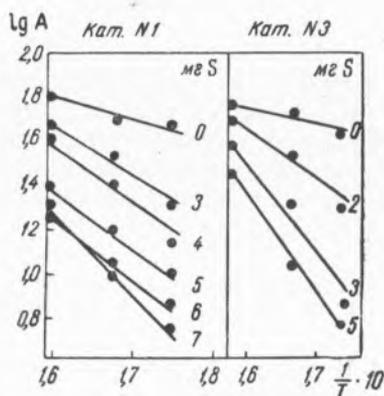


Рис. 3. Дегидрогенизация  $C_6H_{12}$ . Изменение энергии активации при увеличении количества поглощенного яда

Из приведенных данных и из того факта, что в первую очередь тиофен отравляет дублеты, активирующие молекулярный водород, можно сделать вывод относительно ориентации тиофена на поверхности катализатора, а именно, что он ориентирован атомом серы к поверхности последнего, а остальная часть цикла направлена в пространство. Заключение об этой „реберной ориентации“ вытекает из того, что отравление катализатора в данном случае сводится к образованию сульфида (или субсульфида), которому предшествует распад тиофена на активном центре. Так как в первую очередь этот распад идет, как показано выше, на дублетах, то единственно возможной ориентацией тиофена является реберная.

Как показало сопоставление количеств серы, дезактивирующих\* препараты катализаторов с различной величиной элементарных кристалликов Ni (рис. 2), более дисперсные препараты обладают большей устойчивостью к действию яда. Так как механизм их отравления одинаков, этот результат может быть следствием только большего числа активных центров на поверхности более дисперсных катализаторов,

\* На рис. 2 даны количества серы, полностью отравляющие катализатор для гидрирования; для дегидрирования при этих же количествах серы сохраняется активность не менее 25% первоначальной. Таким образом, кривые для гидрирования и дегидрирования несоизмеримы и их симбатность — кажущаяся.

О ходе отравления катализаторов для дегидрогенизации  $C_6H_{12}$  можно также судить по изменению энергии активации с глубиной отравления, представленному на рис. 3 для двух из исследованных препаратов катализаторов. Из этих данных вытекает, что поверхность катализатора неоднородна и процесс можно рассматривать как протекающий на каждой из стадий отравления в „контролирующей полосе“<sup>(8)</sup>, т. е. на однородных участках с минимальной энергией активации.

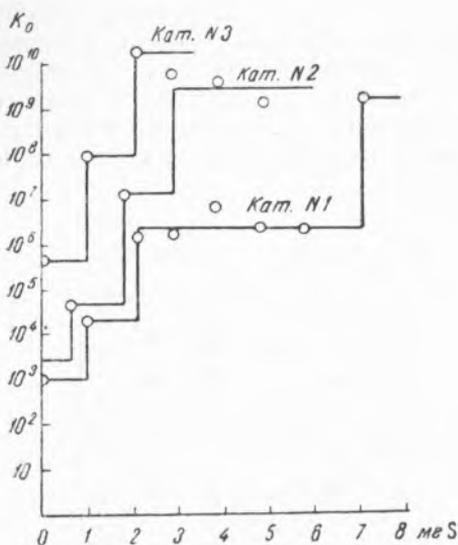


Рис. 4. Изменение  $K_0$  при отравлении. Дегидрогенизация  $C_6H_6$ .

Сопоставление предэкспоненциального члена  $K_0$  уравнения Аррениуса с глубиной отравления (рис. 4) приблизительно показывает относительное распределение активных центров по энергии активации, т. е. по уровню их активности. Очень быстрый рост числа активных центров по мере увеличения энергии активации объясняет описанное выше действие яда на дегидрогенизационную способность катализаторов. Для наглядности на рис. 4 плавные кривые заменены ломаными линиями.

Так как при отравлении катализаторов из строя выводятся активные центры в порядке возрастания энергий активации, метод „снятия“ активных центров ядом может служить одним из способов приближенной оценки степени неоднородности поверхности.

В заключение отметим еще одно вытекающее из наших опытов обстоятельство; повидимому, до момента распада тиофен диффундирует, переползает по поверхности катализатора к активным центрам с минимальной энергией активации, так как отравление однородных участков поверхности с минимальной энергией активации происходит во всей массе катализатора. Если бы отравление катализатора происходило только по его сечению, последовательно распространяясь по длине слоя и захватывая одновременно все участки поверхности вне зависимости от уровня их активности, то энергия активации должна была бы сохраняться постоянной от начала и до конца отравления. Так как это не имеет фактически места и энергия активации с глубиной отравления меняется, то ее изменение можно объяснить переползанием молекул тиофена по поверхности на активные центры с минимальной при данном состоянии катализатора энергией активации.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
11 V 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 815 (1938); А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, там же, 5, 509 (1945). <sup>2</sup> С. З. Рогинский, ЖФХ, 22, 1143 (1947). <sup>3</sup> А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909 (1929). <sup>4</sup> Н. Д. Зелинский и В. И. Комаревский, Вер., 57, 667 (1927). <sup>5</sup> А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 144 (1940). <sup>6</sup> А. А. Баландин, там же, 5, 341 (1945). <sup>7</sup> С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, ЖФХ, 13, 1762, 1775 (1938). <sup>8</sup> С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 14 (1945).