

Н. И. ШУЙКИН, Х. М. МИНАЧЕВ и И. Д. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ

ГИДРО- И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В КОНТАКТЕ С НИЗКОПРОЦЕНТНЫМИ НИКЕЛЕВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 4 IV 1950)

Проведенные нами исследования ⁽¹⁾ по гидрированию бензола, алкенов, цикленов и дегидрированию циклогексана в присутствии платинированного угля с весьма малым содержанием платины показали, что низкопроцентные платиновые катализаторы могут широко применяться для гидрогенизации непредельных углеводородов и дегидрогенизации шестичленных цикланов.

Благодаря работам Н. Д. Зелинского и его сотрудников ⁽²⁾ никелевые катализаторы на различных носителях (окись алюминия, силикагель, активированный уголь) нашли обширное применение в практике гидро- и дегидрогенизационного катализа. Однако следует указать, что обычно никелевые катализаторы на носителях применяются с высоким содержанием никеля — до 50% ^(3, 4).

В своих работах по изучению научных основ подбора катализаторов мы решили исследовать гидрирующие и дегидрирующие свойства серии никелевых катализаторов с малым содержанием никеля.

С этой целью было приготовлено шесть образцов никелевого на угле катализатора с содержанием от 4 до 0,125% никеля. При их приготовлении соблюдались совершенно одинаковые условия, за исключением изменявшейся по необходимости концентрации исходного раствора нитрата никеля.

Все катализаторы готовились пропитыванием активированного березового угля раствором азотнокислого никеля при 30—35°. Во всех случаях на 1 г сухого угля бралось 2 мл раствора. Пропитывание продолжалось в течение 40—45 мин., после чего катализаторы сушились при 125° до постоянного веса. Восстановление катализаторов проводилось в токе электролитического водорода при 330° до прекращения выделения окислов азота.

Опыты велись в обычной аппаратуре проточного типа. Гидрогенизация бензола проводилась в избыточном токе водорода в интервале 115—176° при объемной скорости 0,025—0,2 л/л катализатора в час. Дегид-

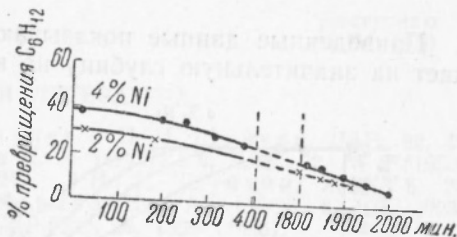


Рис. 1. Изменение активности катализаторов в условиях дегидрогенизации циклогексана (объемная скорость 0,2 л/л катализатора в час)

рогенизация циклогексана проводилась в слабом токе водорода при 300—302° и объемной скорости 0,2 л/л катализатора в час. Глубина превращения бензола в циклогексан, так же как последнего в бензол, контролировалась рефрактометрически ⁽⁵⁾.

В табл. 1 представлены результаты определения начальной активности катализаторов в реакциях гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана. Эти испытания проводились при постоянных объемных скоростях.

Таблица 1*

№ катализатора	Ni в %	Колич. Ni взятом катализаторе в г	Бензол		Циклогексан	
			n_D^{20} катализата	% превращения	n_D^{20} катализата	% превращения
1	4	0,880	1,4263	100	1,4478	37,8
2	2	0,430	1,4265	100	1,4445	32,2
3	1	0,202	1,4360	82,0	1,4427	29,2
4	0,5	0,104	1,4596	46,4	1,4410	26,6
5	0,25	0,049	1,4789	24,6	1,4370	19,8
6	0,125	0,024	1,4896	11,4	1,4330	12,0

* Объемная скорость пропускания бензола 0,04 л/л катализатора в час; температура гидрирования 176°.

Приведенные данные показывают, что гидрирование бензола протекает на значительную глубину на катализаторах с содержанием никеля

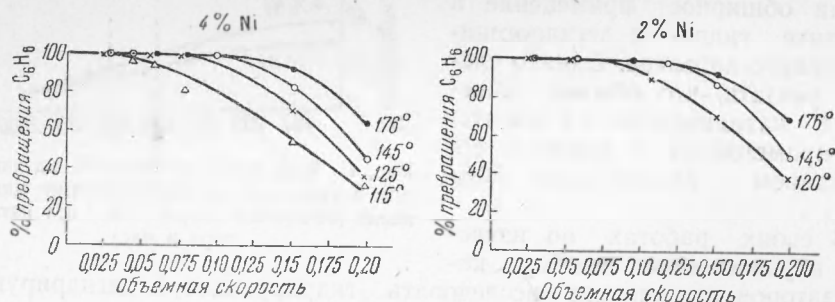


Рис. 2. Гидрирование бензола

выше 1%. Катализаторы, содержащие менее 0,5% никеля, еще способны гидрировать бензольное кольцо, хотя и в меньшей степени, чем платиновые катализаторы ⁽¹⁾ с тем же содержанием металла.

Начальная дегидрирующая активность катализаторов с содержанием никеля от 4 до 0,5% изменяется весьма мало, хотя она оказалась не очень высокой даже для 4% катализатора.

Изменение активности 4 и 2% катализаторов в зависимости от продолжительности их работы при дегидрогенизации циклогексана представлено на рис. 1.

Как видно из этого рисунка, уже через 2000 мин. после начала опыта активность этих катализаторов снизилась в 3—4 раза. Таким образом, дегидрирующая способность взятых для исследования катализаторов при непрерывной работе падает довольно быстро.

Хорошую активность проявили катализаторы с содержанием 2 и 4% никеля при гидрировании бензола при различных температурах и объемных скоростях. Данные, характеризующие свойства этих катализаторов, графически изображены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, изменение объемной скорости более, чем в 4 раза, а температуры со 176 до 120° практически не изменяет глубины превращения бензола, достигающей в этих условиях 100%. Далее, при увеличении объемной скорости в 8 раз глубина превращения бензола достигает 68—70%.

На рис. 3 даны изменения активности катализаторов со временем при гидрировании бензола с объемной скоростью 0,06 л/л катализатора в час.

Как видно из кривых рис. 3, глубина превращения бензола в циклогексан в течение более 25 час. остается на высоком уровне, близком для 4% катализатора и к 100%.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал дает основание рекомендовать 2 и 4% никелевые катализаторы на активированном угле для использования их в лабораторной практике при паровом гидрировании бензольного ядра.

Авторы приносят глубокую благодарность своему учителю акад. Н. Д. Зелинскому за ценные советы и неизменный интерес к их работе.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4 IV 1950

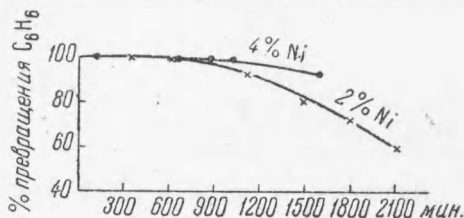


Рис. 3. Изменение активности катализаторов в условиях гидрогенизации бензола (объемная скорость 0,06 л/л катализатора в час)

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, 62, 497 (1949); 67, 287 (1949); Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, 72, № 2 (1950).
- ² Н. Д. Зелинский, Вег., 57, 667 (1924). ³ Н. И. Шуйкин, ЖФХ, 5, 707 (1934).
- ⁴ Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, Изв. АН СССР, 6, 193 (1923).
- ⁵ Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, ЖРФХО, 58, 1309 (1926).