

А. М. РУБИНШТЕЙН, С. С. НОВИКОВ, З. Я. ЛАПШИНА и Н. И. ШУЙКИН

**ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ БЕНЗОЛА И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ
ЦИКЛОГЕКСАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ — НИКЕЛЬ
НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ***(Представлено академиком Б. А. Казанским 6 VII 1950)*

Как известно, приготовление никель-глиноземных катализаторов для гидро- и дегидрогенизации шестичленных углеводородов ⁽¹⁾ требует продолжительного времени в связи с необходимостью тщательной отмывки осадка смеси гидроокисей металлов. С другой стороны, в литературе описаны сложные никелевые катализаторы для синтеза бензина из CO и H₂, получаемые разложением формиата никеля в смеси с другими компонентами ⁽²⁾. Катализаторы последнего типа имеют также то преимущество, что они получаются при более низкой температуре и, по существу, не требуют восстановления. Таким образом, представляло интерес испытать для гидро- и дегидрогенизации шестичленных углеводородов катализаторы, приготовленные на основе формиата никеля, тем более, что подобные катализаторы широко используются в более простом случае гидрогенизации жиров ⁽³⁾.

Вторым вопросом, который мы считали необходимым выяснить, был вопрос о возможности приготовления активных катализаторов из никеля на активированном угле путем пропитывания. Катализаторы такого типа в литературе не описаны, повидимому, в связи с тем, что обычный способ приготовления из нитрата никеля дает в случае активированного угля осложнения (вспышка, сгорание), которые довольно трудно обойти. Между тем, результаты, получаемые с благородными металлами (Pt, Pd) на угле, позволяют, предполагать, что никель, отложенный на активированном угле, также должен давать хорошие результаты и быть активным.

При выяснении этих вопросов мы изучили также влияние температуры, при которой разлагался формиат никеля, на активность катализатора и изменение активности при повторных операциях пропитки и разложения.

Пропитка активированного угля как в случае однократной, так и в случае многократных обработок производилась ненасыщенным на холоду раствором, содержащим 47 г формиата никеля в 1 л. Разложение отдельных порций катализатора, приготовленного однократной пропиткой угля формиатом никеля, проводилось при температурах от 250 до 670°. Катализатор, приготовленный при 350°, также был разделен на несколько порций и подвергался повторной пропитке тем же раствором формиата никеля и разложению при 350°. Таким образом были получены порции катализатора с 2, 3 и 5-кратной пропиткой. В связи с полученными данными один из катализаторов (№ 2) был подвергнут дополнительной обработке: 1) была выжжена часть угля и вновь проведено восстановление H₂ (кат. № 9) и 2) для спекания никеля катализатор прогрет в вакууме при 800° (кат. № 10).

Все препараты катализаторов были подвергнуты рентгеноструктурному исследованию: получены рентгенограммы с излучением железа, и те из них, которые оказались пригодными для микрофотометрирования, были профотометрированы для определения размеров элементарных кристалликов никеля (микрофотометрирование произведено на регистрирующем микрофотометре Зигбана с увеличением 2,5).

Активность катализаторов определялась по дегидрогенизации циклогексана при объемной скорости 0,3 при 300°, а для гидрогенизации бензола — при объемной скорости 0,06 и 180°. В обоих случаях контроль реакции осуществлялся рефрактометрически. С катализаторами №№ 1, 2, 8 и 10 гидрирование бензола было проведено при той же температуре, но еще и с другой объемной скоростью, 0,25.

При малой объемной скорости гидрирование бензола протекало на всех катализаторах практически нацело. Активность же катализаторов для дегидрогенизации сильно различалась, как это видно из табл. 1, в которой приведены также данные, характеризующие структуру катализаторов. Гидрогенизация бензола с объемной скоростью 0,25 дала катализаты со следующими показателями преломлений: кат. № 1 1,4502, кат. № 2 1,4850, кат. № 9 1,4418 и кат. № 10 1,4424. Отсюда видно, что в соответствии с ранее сделанными наблюдениями ⁽⁴⁾ большей активностью для гидрогенизации обладают катализаторы, дисперсность которых характеризуется размером элементарных кристалликов никеля порядка 40 Å.

Таблица 1

№ катализатора	Число пропиток	Т-ра разложения в °С	Параметр кристалл. решетки Ni в Å	Линейный размер кристалл. Ni в Å	n_D^{20} катализата	Примечания
1	1	250	3,49	>40	1,4312	
2	1	350	3,52	~40	1,4315	Разлож. 11 час.
3	1	350	3,48	42,3	1,4305	Разлож. 20 час.
4	1	450	3,47	—	1,4365	
5	1	670	3,47	—	1,4295	
6	2	350	3,44	—	1,4495	
7	3	350	3,42	—	1,4560	
8	5	350	3,42	—	1,4613	
9	1	350	3,47	46,9	1,4395	Часть угля выжжена
10	1	350	3,50	56	1,4578	Прогрев в вакууме

Напротив, для дегидрогенизации активность катализаторов возрастает с укрупнением элементарных кристалликов никеля до 80 Å (кат. № 8), что также находится в полном согласии с ранее полученными данными ⁽⁵⁾. Наблюдавшиеся различия активности с изменением размеров элементарных кристалликов никеля подтверждают существование оптимума дисперсности ^(4,5) для каждой реакции и, кроме того, показывают, что оптимум сохраняется для данного катализатора на разных носителях (в настоящей работе — активированный уголь, в предшествовавших — окись алюминия), т. е. что положение оптимума не зависит от носителя.

Различия в активности и структуре исследованных препаратов катализаторов обусловлены, главным образом, различиями в условиях приготовления. На рис. 1 показана зависимость дегидрирующей активности катализаторов (полученных однократной пропиткой) от температуры разложения формиата никеля, из которой видно, что хотя активность и мало меняется с температурой, наиболее благоприятной температурой разложения является 450°. Дальнейшее повышение температуры разложения формиата сказывается на активности отрицатель-

но, а спекание готового катализатора в вакууме дает резкое повышение активности (кат. № 10), сопровождаясь увеличением линейных размеров элементарных кристалликов приблизительно в 1,5 раза.

На рис. 2 представлено изменение дегидрирующей активности катализаторов в зависимости от деформации кристаллической решетки



Рис. 1

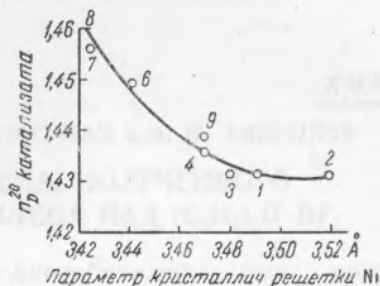


Рис. 2

никеля. По кривой видно, что активность возрастает со сжатием решетки, т. е. с уменьшением расстояния никель — никель в элементарных кристалликах его.

На рис. 3 изображено изменение дегидрирующей активности катализаторов при повторных обработках формиатом. Одновременное определение дисперсности показывает, что при этой обработке преимущественно происходит увеличение размеров элементарных кристалликов никеля (кат. № 2, 6, 8, табл. 1), их наращивание, а не покрытие новых участков угля мелкими кристалликами никеля.

Повышение активности катализаторов параллельно наращиванию кристалликов никеля является новым и прямым доказательством существования оптимума дисперсности. В данном случае (кат. № 6, 7 и 8) влияние деформации кристаллической решетки никеля исключено, так как параметр решетки для этих катализаторов одинаков в пределах ошибки определения.

Помимо дальнейшего подтверждения влияния физической структуры на активность катализаторов, наше исследование позволяет прийти к выводу, что для дегидро- и особенно для гидрогенизации шестичленных углеводородов при малых объемных скоростях, в лабораторных условиях, описанный быстроготавливаемый катализатор — никель на активированном угле — вполне пригоден, хотя он по активности значительно уступает катализаторам платиновой группы.



Рис. 3

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
27 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский, Избр. тр., 2, Изд. АН СССР, 1941, стр. 60. ² Б. Н. Долгов, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим., № 7, 56 (1945). ³ Е. К. Машкилейсон, Гидрогенизация жиров, 1931; С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, М., 1948. ⁴ А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 144 (1940). ⁵ А. М. Рубинштейн, там же, 815 (1938); 135 (1940).