

ХИМИЯ

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

**ГИДРО- И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С МАЛЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛА**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 2 XII 1950)

В наших предыдущих сообщениях (1-4) были приведены данные относительно гидрирующих и дегидрирующих свойств активированного угля с малым содержанием платины и никеля. В этих работах было показано, что платинированный уголь с содержанием от 4 до 0,1% активного металла одинаково хорошо проводит как реакцию дегидрогенизации циклогексана в бензол, так и гидрирование последнего в циклогексан. Кроме того, было найдено, что тот же активированный уголь, содержащий всего 0,049 г платины, весьма эффективно проводит реакцию гидрогенизации цикленов и алкенов. В последнем сообщении было показано, что активированный уголь с содержанием небольших количеств мелкодисперсного никеля (до 1%) также активно гидрирует бензол в циклогексан.

Продолжая разработку научных основ подбора гидрирующих и дегидрирующих металлических катализаторов, мы решили изучить свойства серии кобальтовых катализаторов, приготовленных пропитыванием активированного угля азотнокислым кобальтом. В этой работе мы поставили перед собою задачу выяснить изменение активности катализаторов с уменьшением в них концентрации металла и исследовать влияние объемной скорости на глубину гидрогенизации по проточному методу. При этом мы имели также в виду установить активность и устойчивость (продолжительность жизни) катализаторов при продолжительном проведении реакции гидрирования бензола под обычным давлением.

Проведенные опыты показали, что активированный уголь с небольшим содержанием мелкодисперсного металла (от 4 до 0,5%) может с успехом применяться для целей гидрирования бензола в циклогексан, алкенов в алканы и цикленов в цикланы. Кроме того, вопреки утверждениям Сабатье (5) о том, что металлический кобальт уступает по своим гидрирующим свойствам никелю, нами показано, что мелкодисперсный кобальт, отложенный на активированном угле, ведет себя аналогично никелю и не уступает последнему в гидрирующей активности.

Экспериментальная часть

При приготовлении серии препаратов кобальтового катализатора с прогрессивно уменьшающимся содержанием металла (от 4 до 0,25%) в активированном угле все условия, за исключением концентрации исходного раствора нитрата кобальта, были строго идентичными. Способ приготовления катализаторов и метод восстановления их были такими же, как и для никелевых катализаторов, описанных в предыдущей работе (4). Аппаратура и методика проведения опытов также описаны нами

ранее (3, 4). Гидрогенизация бензола проводилась в избыточном токе водорода при 160—180° при объемной скорости от 0,03 до 0,22 л на 1 л катализатора в час. Дегидрогенизация циклогексана проводилась в слабом токе водорода при 300—302° и объемной скорости 0,2 л на 1 л катализатора в час. Глубина превращения бензола в циклогексан, а последнего в бензол контролировалась рефрактометром (6).

В табл. 1 приведена первоначальная активность изученных катализаторов в реакциях дегидрогенизации циклогексана и гидрогенизации бензола. Как видно из таблицы, начальная дегидрирующая активность изученных катализаторов с содержанием кобальта от 4 до 1% почти не изменяется и является довольно низкой; поэтому в дальнейшем дегидрирующая способность их систематически не исследовалась.

Дегидрирующая активность изученных катализаторов оказалась весьма высокой. Катализатор, содержащий всего 0,5% кобальта, гидрировал бензол в циклогексан более, чем на 70%.

Таблица 1
Первоначальная активность кобальтовых на угле
катализаторов

№ катализатора	Содержание кобальта в активированном угле в %	Колич. кобальта во взятом катализаторе в г	Гидрирование бензола при 180°; объемная скорость 0,04 л/л катализатора в час		Дегидрирование циклогексана при 30°; объемная скорость 0,2 л/л катализатора в час	
			n_D^{20} катализата	% превращения	n_D^{20} катализата	% превращения
1	4	0,896	1,4263	100	1,4410	26,6
2	2	0,444	1,4262	100	1,4416	27,6
3	1	0,207	1,4266	100	1,4400	25,0
4	0,5	0,15	1,4416	72,8	2,4330	13,2
5	0,25	0,052	1,4815	20,2	1,4290	5,0

Зависимость глубины гидрирования бензола при двух температурах (160 и 180°) и различных объемных скоростях для 2 и 4% кобальтовых катализаторов представлена на рис. 1.

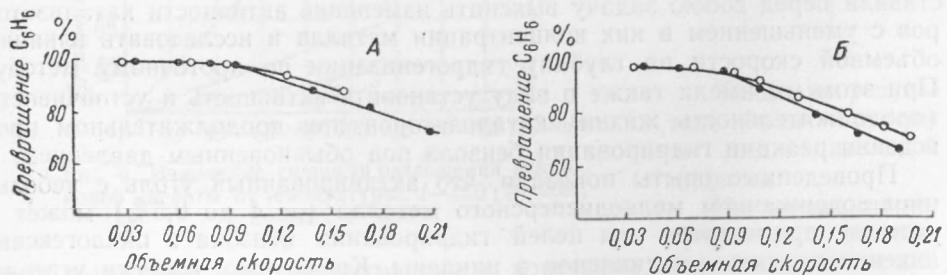


Рис. 1. Гидрирование бензола. А — 4% Со, Б — 2% Со; 1—160°, 2—180°

Как видно из рис. 1, изменение объемной скорости в 3 раза (с 0,03 до 0,09), а температуры со 180 до 160° практически не изменяет глубины превращения бензола, достигающей в этих условиях 100%. Далее, при увеличении объемной скорости в 7 раз глубина превращения бензола снижается до 65—70%, причем во всех случаях при 160° она больше, чем при 180°.

На рис. 2 даны изменения активности 2 и 4% катализаторов со временем при гидрировании бензола с объемной скоростью 0,076 л на 1 л катализатора в час. На рис. 3 приведены те же данные для 1% катализатора при проведении реакции с объемной скоростью 0,045.

Как видно из рис. 2, глубина превращения бензола в циклогексан остается на высоком уровне в течение 66 час. для 2% и более 100 час. для 4% катализатора. Особенно следует отметить активность и устойчивость 1% катализатора. Как видно из рис. 3, этот катализатор даже после 266 час. работы сохраняет свою гидрирующую способность на весьма высоком уровне: глубина гидрирования бензола составляет более 85%.

Активность 0,5 и 0,25% катализаторов довольно быстро падала. Так, 0,5% катализатор при пропускании над ним бензола с объемной скоростью 0,035 при 180° в течение 285 мин. снизил свою активность на 36,8%, а 0,25% катализатор при тех же условиях уже спустя 128 мин. гидрировал бензол в циклогексан всего на 5,6%.

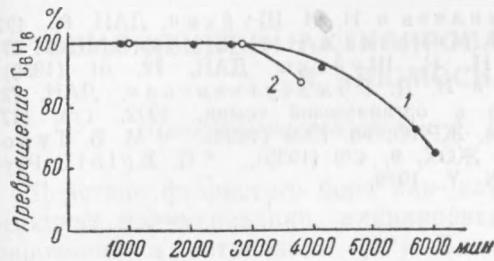


Рис. 2. Изменение активности катализаторов со временем при гидрогенизации бензола, объемная скорость 0,076 л/л катализатора в час; 1—4% Co, 2—2% Co

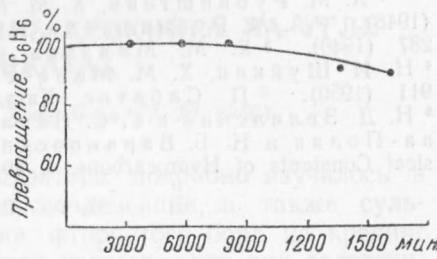


Рис. 3. Изменение активности катализатора со временем при гидрогенизации C6H6, объемная скорость 0,045 л/л катализатора в час; 1% Co

Весьма высокую активность проявили все исследуемые катализаторы при гидрировании цикленов и алkenов. Результаты, полученные при гидрировании октена-1 и 1-метилцикlopентена-1, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Гидрирование октена-1 и 1-метилцикlopентена-1 при 175° в контакте с кобальтовыми на угле катализаторами

Пропентное со- держание ко- бальта в катали- заторе	Гидрируемые углеводороды									
	1-метилцикlopентен-1					Октен 1				
	Т. кип. (754 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D выч. для C_6H_{12}	Т. кип. (757 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D выч. для C_6H_{12}
4	71,6	1,4088	0,7483	27,75		124,6	1,3974	0,7027	39,01	
2	71,8	1,4092	0,7486	27,73		124,8	1,3978	0,7029	39,15	
1	71,9	1,4090	0,7482	27,75	27,71	124,6	1,3978	0,7030	39,16	39,14
0,5	71,6	1,4094	0,7482	27,77		125,2	1,3976	0,7028	39,11	
0,25	71,9	1,4098	0,7484	27,80		125,2	1,3980	0,7031	39,12	

Объемная скорость пропускания продуктов для 4, 2 и 1% катализаторов составляла 0,15, а для 0,5 и 0,25% — 0,047 л на 1 л катализатора в час.

Литературные данные (7) для констант метилцикlopентана следующие: т. кип. 71,0—71,9° (760 мм); $n_D^{20} = 1,4096$; $d_4^{20} = 0,7472$. Для n -октана (8) т. кип. 125,6° (760 мм); $n_D^{20} = 1,3976$; $d_4^{20} = 0,70823$.

Сравнение свойств углеводородов, приведенных в табл. 2, и констант, имеющихся в литературных источниках, показывает, что все исследованные кобальтовые катализаторы нацело гидрируют 1-метилцикlopентен-1 и октен-1, соответственно, в метилцикlopентан и n -октан.

Результаты исследования показывают, что низкопроцентные кобальтовые катализаторы на активированном угле с успехом могут применяться в лабораторной практике при парофазном гидрировании бензольного ядра, алканов и цикленов.

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

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
27 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, 62, 497 (1948). ² А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, 67, 287 (1949). ³ Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, 72, 61 (1950). ⁴ Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и И. Д. Рождественская, ДАН, 72, 911 (1950). ⁵ П. Сабатье, Каталит в органической химии, 1932, стр. 117. ⁶ Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, ЖРХО, 58, 1309 (1926). ⁷ М. Б. Турова-Поляк и Н. Б. Барановская, ЖХО, 9, 429 (1939). ⁸ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1, 49, N. Y., 1939.

изготовления гомогенных катализаторов на основе активированного углерода и их применения в лабораторной практике.

Составлено в институте гомогенных катализаторов и гомогенной гидратации

С. А. КОЛДАК

Номер	Название	Состав		Свойства	
		Состав	Состав	Состав	Состав
1	1	10,0	70,0	10,0	10,0
2	2	10,0	70,0	10,0	10,0
3	3	10,0	70,0	10,0	10,0
4	4	10,0	70,0	10,0	10,0
5	5	10,0	70,0	10,0	10,0
6	6	10,0	70,0	10,0	10,0
7	7	10,0	70,0	10,0	10,0
8	8	10,0	70,0	10,0	10,0
9	9	10,0	70,0	10,0	10,0
10	10	10,0	70,0	10,0	10,0
11	11	10,0	70,0	10,0	10,0
12	12	10,0	70,0	10,0	10,0
13	13	10,0	70,0	10,0	10,0
14	14	10,0	70,0	10,0	10,0
15	15	10,0	70,0	10,0	10,0
16	16	10,0	70,0	10,0	10,0
17	17	10,0	70,0	10,0	10,0
18	18	10,0	70,0	10,0	10,0
19	19	10,0	70,0	10,0	10,0
20	20	10,0	70,0	10,0	10,0
21	21	10,0	70,0	10,0	10,0
22	22	10,0	70,0	10,0	10,0
23	23	10,0	70,0	10,0	10,0
24	24	10,0	70,0	10,0	10,0
25	25	10,0	70,0	10,0	10,0
26	26	10,0	70,0	10,0	10,0
27	27	10,0	70,0	10,0	10,0
28	28	10,0	70,0	10,0	10,0
29	29	10,0	70,0	10,0	10,0
30	30	10,0	70,0	10,0	10,0
31	31	10,0	70,0	10,0	10,0
32	32	10,0	70,0	10,0	10,0
33	33	10,0	70,0	10,0	10,0
34	34	10,0	70,0	10,0	10,0
35	35	10,0	70,0	10,0	10,0
36	36	10,0	70,0	10,0	10,0
37	37	10,0	70,0	10,0	10,0
38	38	10,0	70,0	10,0	10,0
39	39	10,0	70,0	10,0	10,0
40	40	10,0	70,0	10,0	10,0
41	41	10,0	70,0	10,0	10,0
42	42	10,0	70,0	10,0	10,0
43	43	10,0	70,0	10,0	10,0
44	44	10,0	70,0	10,0	10,0
45	45	10,0	70,0	10,0	10,0
46	46	10,0	70,0	10,0	10,0
47	47	10,0	70,0	10,0	10,0
48	48	10,0	70,0	10,0	10,0
49	49	10,0	70,0	10,0	10,0
50	50	10,0	70,0	10,0	10,0
51	51	10,0	70,0	10,0	10,0
52	52	10,0	70,0	10,0	10,0
53	53	10,0	70,0	10,0	10,0
54	54	10,0	70,0	10,0	10,0
55	55	10,0	70,0	10,0	10,0
56	56	10,0	70,0	10,0	10,0
57	57	10,0	70,0	10,0	10,0
58	58	10,0	70,0	10,0	10,0
59	59	10,0	70,0	10,0	10,0
60	60	10,0	70,0	10,0	10,0
61	61	10,0	70,0	10,0	10,0
62	62	10,0	70,0	10,0	10,0
63	63	10,0	70,0	10,0	10,0
64	64	10,0	70,0	10,0	10,0
65	65	10,0	70,0	10,0	10,0
66	66	10,0	70,0	10,0	10,0
67	67	10,0	70,0	10,0	10,0
68	68	10,0	70,0	10,0	10,0
69	69	10,0	70,0	10,0	10,0
70	70	10,0	70,0	10,0	10,0
71	71	10,0	70,0	10,0	10,0
72	72	10,0	70,0	10,0	10,0
73	73	10,0	70,0	10,0	10,0
74	74	10,0	70,0	10,0	10,0
75	75	10,0	70,0	10,0	10,0
76	76	10,0	70,0	10,0	10,0
77	77	10,0	70,0	10,0	10,0
78	78	10,0	70,0	10,0	10,0
79	79	10,0	70,0	10,0	10,0
80	80	10,0	70,0	10,0	10,0
81	81	10,0	70,0	10,0	10,0
82	82	10,0	70,0	10,0	10,0
83	83	10,0	70,0	10,0	10,0
84	84	10,0	70,0	10,0	10,0
85	85	10,0	70,0	10,0	10,0
86	86	10,0	70,0	10,0	10,0
87	87	10,0	70,0	10,0	10,0
88	88	10,0	70,0	10,0	10,0
89	89	10,0	70,0	10,0	10,0
90	90	10,0	70,0	10,0	10,0
91	91	10,0	70,0	10,0	10,0
92	92	10,0	70,0	10,0	10,0
93	93	10,0	70,0	10,0	10,0
94	94	10,0	70,0	10,0	10,0
95	95	10,0	70,0	10,0	10,0
96	96	10,0	70,0	10,0	10,0
97	97	10,0	70,0	10,0	10,0
98	98	10,0	70,0	10,0	10,0
99	99	10,0	70,0	10,0	10,0
100	100	10,0	70,0	10,0	10,0
101	101	10,0	70,0	10,0	10,0
102	102	10,0	70,0	10,0	10,0
103	103	10,0	70,0	10,0	10,0
104	104	10,0	70,0	10,0	10,0
105	105	10,0	70,0	10,0	10,0
106	106	10,0	70,0	10,0	10,0
107	107	10,0	70,0	10,0	10,0
108	108	10,0	70,0	10,0	10,0
109	109	10,0	70,0	10,0	10,0
110	110	10,0	70,0	10,0	10,0
111	111	10,0	70,0	10,0	10,0
112	112	10,0	70,0	10,0	10,0
113	113	10,0	70,0	10,0	10,0
114	114	10,0	70,0	10,0	10,0
115	115	10,0	70,0	10,0	10,0
116	116	10,0	70,0	10,0	10,0
117	117	10,0	70,0	10,0	10,0
118	118	10,0	70,0	10,0	10,0
119	119	10,0	70,0	10,0	10,0
120	120	10,0	70,0	10,0	10,0
121	121	10,0	70,0	10,0	10,0
122	122	10,0	70,0	10,0	10,0
123	123	10,0	70,0	10,0	10,0
124	124	10,0	70,0	10,0	10,0
125	125	10,0	70,0	10,0	10,0
126	126	10,0	70,0	10,0	10,0
127	127	10,0	70,0	10,0	10,0
128	128	10,0	70,0	10,0	10,0
129	129	10,0	70,0	10,0	10,0
130	130	10,0	70,0	10,0	10,0
131	131	10,0	70,0	10,0	10,0
132	132	10,0	70,0	10,0	10,0
133	133	10,0	70,0	10,0	10,0
134	134	10,0	70,0	10,0	10,0
135	135	10,0	70,0	10,0	10,0
136	136	10,0	70,0	10,0	10,0
137	137	10,0	70,0	10,0	10,0
138	138	10,0	70,0	10,0	10,0
139	139	10,0	70,0	10,0	10,0
140	140	10,0	70,0	10,0	10,0
141	141	10,0	70,0	10,0	10,0
142	142	10,0	70,0	10,0	10,0
143	143	10,0	70,0	10,0	10,0
144	144	10,0	70,0	10,0	10,0
145	145	10,0	70,0	10,0	10,0
146	146	10,0	70,0	10,0	10,0
147	147	10,0	70,0	10,0	10,0
148	148	10,0	70,0	10,0	10,0
149	149	10,0	70,0	10,0	10,0
150	150	10,0	70,0	10,0	10,0
151	151	10,0	70,0	10,0	10,0
152	152	10,0	70,0	10,0	10,0
153	153	10,0	70,0	10,0	10,0
154	154	10,0	70,0	10,0	10,0
155	155	10,0	70,0	10,0	10,0
156	156	10,0	70,0	10,0	10,0
157	157	10,0	70,0	10,0	10,0
158	158	10,0	70,0	10,0	10,0
159	159	10,0	70,0	10,0	10,0
160	160	10,0	70,0	10,0	10,0
161	161	10,0	70,0	10,0	10,0
162	162	10,0	70,0	10,0	10,0
163	163	10,0	70,0	10,0	10,0
164	164	10,0	70,0	10,0	10,0
165	165	10,0	70,0	10,0	10,0
166	166	10,0	70,0	10,0	10,0
167	167	10,0	70,0	10,0	10,0
168	168	10,0	70,0	10,0	10,0
169	169	10,0	70,0	10,0	10,0
170	170	10,0	70,0	10,0	10,0
171	171	10,0	70,0	10,0	10,0
172	172	10,0	70,0	10,0	10,0
173	173	10,0	70,0	10,0	10,0
174	174	10,0	70,0	10,0	10,0
175	175	10,0	70,0	10,0	10,0
176	176	10,0	70,0	10,0	10,0
177	177	10,0	70,0	10,0	10,0
178	178	10,0	70,0	10,0	10,0
179	179	10,0	70,0	10,0	10,0
180	180	10,0	70,0	10,0	10,0
181	181	10,0	70,0	10,0	10,0
182	182	10,0	70,0	10,0	10,0
183	183	10,0	70,0	10,0	10,0
184	184	10,0	70,0	10,0	10,0
185	185	10,0	70,0	10,0	10,0
186	186	10,0	70,0	10,0	10,0
187	187	10,0	70,0	10,0	10,0
188	188	10,0	70,0	10,0	10,0
189	189	10,0	70,0	10,0	10,0
190	190	10,0	70,0	10,0	10,0
191	191	10,0	70,0	10,0	10,0
192	192	10,0	70,0	10,0	10,0
193	193	10,0	70,0	10,0	10,0
194	194	10,0	70,0	10,0	10,0
195	195	10,0	70,0	10,0	10,0
196	196	10,0	70,0	10,0	10,0
197	197	10,0	70,0	10,0	10,0
198	198	10,0	70,0	10,0	10,0
199	199	10,0	70,0	10,0	10,0
200	200	10,0	70,0	10,0	10,0
201	201	10,0	70,0	10,0	10,0</td