

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН 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 обыкновенным 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.

Гидрирующая 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 активиров. 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.

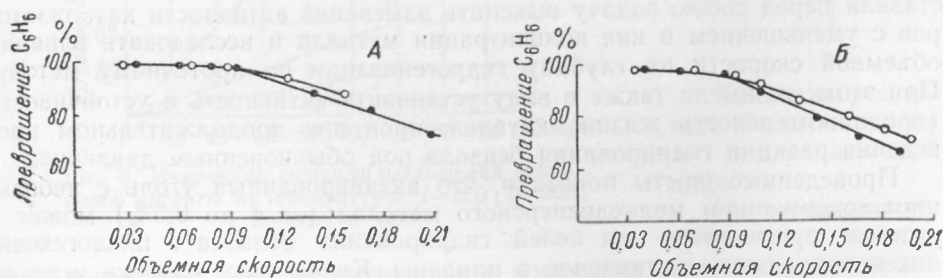


Рис. 1. Гидрирование бензола. А — 4% Со, Б — 2% Со; 1—160°, 2—180°

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%.

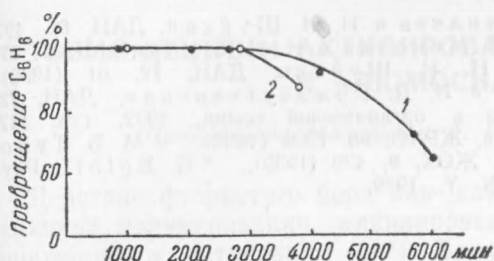


Рис. 2. Изменение активности катализаторов со временем при гидрогенизации бензола, объемная скорость 0,076 л/л катализатора в час; 1—4% Со, 2—2% Со

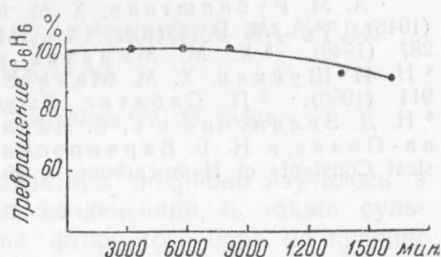


Рис. 3. Изменение активности катализатора со временем при гидрогенизации C_6H_6 , объемная скорость 0,045 л/л катализатора в час; 1% Со

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

Таблица 2

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

Процентное содержание кобальта в катализаторе	Гидрируемые углеводороды									
	1-метилциклопентен-1					Октен 1				
	Т. кип. (754 км)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D выч. для C_6H_{10}	Т. кип. (757 мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D выч. для C_6H_{10}
4	71,6	1,4088	0,7483	27,75	27,71	124,6	1,3974	0,7027	39,01	39,14
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		124,6	1,3978	0,7030	39,16	
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 метилциклопентана 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, имеющих в литературных источниках, показывает, что все исследованные кобальтовые катализаторы нацело гидрируют 1-метилциклопентен-1 и октен-1, соответственно, в метилциклопентан 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, алкенов 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, Катализ 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, ЖОХ, 9, 429 (1939).
- ⁸ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1, 49, N. Y., 1939.