

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Н. И. ЗИМИНОВА

**ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ
ГИДРО-ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ В СВЕТЕ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕОРИИ ПРИРОДЫ ИХ АКТИВНОЙ СТРУКТУРЫ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 29 XI 1950)

Принято считать, что яды могут экранировать активные центры катализатора, образуя на нем механическую или адсорбционную пленку, а также способны химически взаимодействовать с атомами поверхностного слоя и таким образом изменять его состав и структуру. Возможность отравления контакта вследствие химического взаимодействия яда с промотором, как правило, упускается из виду, так как и сама «скрытая промотированность» ⁽¹⁾ простых катализаторов обычно не учитывается. Вполне естественно, что перечисленных трех видов дезактивирования часто оказывается недостаточно для объяснения наблюдающихся фактов, как, например, в случае утомления катализатора. Утомление катализатора наступает иногда в условиях, когда реакция проводится с заведомо чистыми, лишенными ядов веществами, и при температурах, близких к комнатным, когда ни спекания контакта, ни пиролиза компонентов процесса не происходит; оно до сих пор остается необъясненным.

В свете химической теории природы активной структуры причиной отравления контакта может быть также его депромотирование в процессе реакции. Эта точка зрения подтверждена нами экспериментально в предыдущей работе ⁽²⁾. Было показано, что скелетный никелевый катализатор промотирован водородом, растворенным в металле. Удаление этого водорода при помощи способных гидрироваться органических соединений приводит к полной дезактивации контакта. Очевидно, что причиной отравления может являться химическое взаимодействие ядов не только с катализатором, но также и с его промотором. Более того, имеется основание предполагать, что во многих случаях яды реагируют в первую очередь с промотором, а не с металлом.

Представляется возможность предугадать некоторые особенности, характерные для этого вида отравления катализатора.

Избирательность действия ядов. Естественно, что специфичность веществ, отравляющих катализатор депромотированием, определяется наличием у них химического сродства к промотору. Химическое сродство ядов к промотору-водороду хорошо объясняет тот широко известный факт, что наиболее часто встречающимися ядами металлических катализаторов реакций гидро-дегидрогенизации различной химической природы (Pd, Pt, Ni, Co) являются одни и те же элементы O, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Cl, Br, J (а также их соединения), способные легко соединяться с атомным водородом (или восстанавливаться им). Большая реакционная способность промотора-водорода, рас-

творенного в никеле, подобная его активности в атомарном состоянии, подтверждена специальными опытами. Избирательность действия ядов в данном случае не может быть объяснена их химическим сродством к металлу. Так например, наиболее активные металлоиды O, S, F, Cl при обычных температурах не действуют химически на металлы Pt-группы, между тем, как менее активный J уже на холоду отравляет катализатор.

Наличие такой закономерности, в свою очередь, может служить доказательством промотированности катализаторов гидродегидрогенизации водородом.

Необратимый характер отравления катализатора при химическом депромоторивании является следствием того, что удаление промотора — необратимый процесс. Для оживления отравленного таким путем катализатора необходимо заново воссоздать его активные центры.

Стехиометрическое соответствие расхода яда содержанию промотора в катализаторе связано с тем, что при депромоторивании вещество-яд вступает в химическую реакцию с промотором. Этим можно объяснить многократно наблюдавшийся факт линейной зависимости снижения активности катализатора от количества введенного в него яда.

Становится также понятным наблюдение Мэкстеда ⁽³⁾, который показал, что, хотя трудность гидрирования возрастает от кротоновой кислоты к олеиновой и к бензойной, количество яда, необходимое для снижения активности Pt-катализатора до определенной доли его начальной величины, одно и то же во всех трех случаях.

Механизм химического депромоторивания позволяет объяснить также сильное отравление контакта небольшим количеством яда. Например, молекула H_2S будет реагировать с растворенным в никеле водородом как с атомарным ⁽⁴⁾: $H_2S + H \rightarrow H_2 + HS$; $2HS \rightarrow H_2 + 2S$; сера продолжит депромоторивание катализатора: $S + H \rightarrow HS$; $2HS \rightarrow H_2 + 2S$. Так, частица яда способна многократно регенерироваться и разрушать активные структуры, пока не встретятся благоприятные условия для ее взаимодействия с металлом. При этом должен наблюдаться переход $N_{раств}$ в $N_{адс}$ и по насыщении адсорбционного слоя — в газовую фазу.

Линейная зависимость снижения активности катализатора от времени службы, если он однородно промотирован и условия сохраняются в процессе постоянными. Такое равномерное падение активности наблюдалось, например, для никелевых катализаторов в длительном опыте дегидрирования циклогексана ⁽⁵⁾.

Возможно, что депромотирующий механизм отравления иногда имеет место одновременно с образованием углистой пленки. Принятый здесь метод регенерации катализатора последовательной обработкой воздухом и затем водородом пригоден не только для удаления углистой пленки, но и для перезарядки уже неактивного металла промотором-водородом.

В данной работе механизм химического депромоторивания экспериментально подтвержден различным отношением некоторых непредельных соединений к катализаторам гидро-дегидрогенизации.

В интересной работе Н. И. Шуйкина, С. С. Новикова и Е. Д. Тулуповой ⁽⁶⁾ было показано, что, в отличие от циклогексана, не оказывающего большого влияния на активность Pt/C (при дегидрировании циклогексана), 1-этилциклопентен-1 быстро дезактивирует его. Авторы объяснили это тем, что циклопентен может превратиться в циклопентадиен, способный полимеризоваться и образовать углистую пленку, т. е. обычным механизмом блокировки.

Мы установили, что циклопентен гидрируется при комнатной температуре не только при повышенном ⁽⁷⁾, но и при обычном давлении. Реакция протекает по нулевому порядку. В отсутствие свободного водорода, когда в утке над гидрируемой жидкостью водород заменен на

азот, циклопентен при 20° гидрируется только за счет водорода катализатора и полностью отравляет его. Изменение скорости поглощения водорода, а следовательно, и активности Ni-катализатора (2,33 г) при гидрировании 1-метилциклопентена-1 (10 мл 8,18% раствора в бензоле) происходило следующим образом. Вначале водород поглощался со скоростью 2 мл/мин. После 90-минутного встряхивания смеси в отсутствие водорода поступающего извне активность катализатора резко уменьшилась и скорость поглощения водорода из газовой фазы снизилась до 0,5 мл/мин (содержание метилциклопентена при этом снизилось до 5%). После повторного 90-минутного встряхивания в атмосфере азота активность катализатора еще больше снизилась и скорость поглощения водорода составляла уже 0,2 мл/мин (содержание метилциклопентена 1,1%). Циклогексен в этих условиях не гидрируется и Ni-катализатор не отравляет.

В отдельном опыте 4 мл 1-метилциклопентена-1, растворенные в 15 мл изопропилбензола, в течение 8 час. встряхивались с 8 мл никелевой пасты (18 г никеля) при 20° в атмосфере азота. Катализатор был отфильтрован, непредельные в нем отсутствовали. Из него была выделена фракция метилциклопентана со следующими свойствами: т. кип. 71,4—71,8; $n_D^{20} = 1,4100$; $d_4^{20} = 0,7482$.

Результаты, полученные с никелевым катализатором, подтверждают наше предположение, что отравление Pt-катализатора в исследовании (6) также протекает по механизму депромоторивания, а не блокировки.

Вероятно, промоториванность водородом играет значительную роль в активности многих контактов гидро-дегидрогенизации. Поэтому их стабильность и отравление будут определяться прочностью, с которой они удерживают промотор, химической природой гидрируемого вещества, временем контакта с ним, а также температурой, давлением и другими условиями процесса.

Поверхностно-адсорбированный водород более доступен и связь его с катализатором слабее, чем у структурного водорода, внедренного в решетку; он первым встречается и реагирует с гидрируемым веществом и этим защищает активные структуры контакта от разрушающего действия депромоторивания. Поэтому, пока катализатор не испытывает нехватки водорода, подводимого извне, его депромоторивание протекает весьма медленно, как это и наблюдается при утомлении. Наоборот, можно предвидеть малую стабильность промоториванных газом катализаторов в условиях, благоприятствующих обезгаживанию: в газовой фазе — при повышенной температуре, в вакууме или в струе посторонних газов (способствующих удалению газа-промотора), а также в жидкой фазе — при плохом перемешивании, когда подвод водорода к катализатору затруднен, а время контакта с гидрируемым веществом велико.

Эмпирическим путем определены области применения различных катализаторов. Так, никель на носителях применяется в процессах, протекающих при повышенных температурах, а скелетный и формиатный — преимущественно в низкотемпературных реакциях. В качестве дегидрирующего катализатора применяется, главным образом, Pt, а Ni и Pd — в качестве гидрирующих. Повидимому, прочность связи промотора — растворенного водорода с металлом — уменьшается в ряду $Pt_H > Ni_H > Pd_H$.

Слабая активность Pd и Ni в отношении гидрогенолиза углеводов ряда циклопентана (8), вероятно, также связана с промежуточным образованием акцепторов $H_{раств}$.

Механизм отравления депромоториванием с новой точки зрения освещает ряд приемов, разработанных химической практикой: необходимость вытеснения водородом компонентов реакции из сферы катализатора при перерывах в работе, предварительное насыщение катализатора

водородом до подачи на него гидрируемого вещества и проведение дегидрирования в токе водорода.

Таким образом, в свете химической теории природы активной структуры катализатора ядом может служить любое вещество, обладающее химическим средством к промотору или к металлу, а также способное блокировать активные структуры контакта адсорбированной или механической пленкой.

Химическое депромотирование может маскироваться другими видами отравления и встречаться одновременно с ними.

Механизм химического депромотирования объясняет утомление катализатора в процессе длительной службы, сильное отравление его небольшим количеством яда, целесообразность эмпирически найденных приемов в обращении с катализаторами и их поведение в различных условиях процесса.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
28 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. З. Рогинский, ЖФХ, 15, 1 (1941). ² Л. Фрейдли и Н. Зимина, Изв. АН СССР, ОХН, 6 (1950); ДАН, 74, 955 (1950). ³ В. Maxted and V. Stone, Journ. Chem. Soc., 26, 672 (1934). ⁴ E. Boehn и K. F. Bonhoeffer, Zs. phys. Chem., 119, 385 (1926). ⁵ Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и И. Д. Рождественская, ДАН, 72, 911 (1950). ⁶ Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Е. Д. Тулупова, Изв. АН СССР, ОХН, 89 (1947). ⁷ Б. А. Казанский, Е. М. Терентьева и Т. Ф. Буланова, Синтезы органических соединений, сборн. 1, 161, изд. АН СССР, М.—Л., 1950. ⁸ Б. А. Казанский и Е. М. Терентьева, ДАН, 72, 511 (1950).