

Н. И. ШУЙКИН, Х. М. МИНАЧЕВ и А. М. РУБИНШТЕЙН

О ДЕГИДРИРУЮЩИХ И ГИДРИРУЮЩИХ СВОЙСТВАХ НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 3 V 1951)

В наших предыдущих сообщениях (^{1,3}) были изложены результаты изучения гидрирующих и дегидрирующих свойств платинированного угля с прогрессивно уменьшающимся количеством платины вплоть до 0,03% и было показано, что катализаторы с содержанием 0,5% платины с успехом могут применяться для гидро- и дегидрогенизации углеводородов в паровой фазе. В этих же исследованиях были охарактеризованы структурные особенности таких платиновых катализаторов, определенные рентгенографическим методом. Было показано, что платина сохраняет кристаллическую структуру на аморфном носителе вплоть до наименьшей из исследованных нами концентраций (0,03%). На основании полученных данных нами было высказано предположение о характере распределения металла на поверхности угля, подтвержденное дальнейшими прямыми определениями (⁴).

Продолжая исследования особенностей низкопроцентных металлических катализаторов, мы решили изучить дегидрирующие и гидрирующие свойства палладиевых катализаторов, приготовленных на активированном угле. При этом нас интересовали следующие вопросы: 1) изменение дегидрирующей активности катализаторов с уменьшением содержания металла в катализаторе; 2) изменение активности катализаторов во времени в условиях дегидрогенизационного катализа; 3) сравнение их активности и устойчивости (продолжительности жизни), с одной стороны, с платиновыми катализаторами и, с другой, с такими же катализаторами с большим содержанием палладия, которые были изучены ранее (⁵); 4) изменение гидрирующих свойств катализаторов в зависимости от содержания в них металла и 5) выяснение структурных особенностей катализаторов с малым содержанием палладия, как свежеприготовленных, так и после продолжительной работы в условиях дегидрогенизационного катализа. Излагаемые ниже материалы дают ответ на все эти вопросы.

При приготовлении катализаторов менялась только концентрация исходного хлористого палладия, а объемы растворов этой соли и активированного угля были во всех случаях одинаковыми. Все катализаторы готовились применительно к методу, описанному Н. Д. Зелинским и П. П. Борисовым (⁶), с внесением некоторых изменений. Дегидрогенизация циклогексана проводилась в слабом токе водорода с объемной скоростью 0,2 л/час на литр катализатора при 300—302°, а гидрогенизация бензола — в избыточном токе водорода при 147—150° с объемной скоростью 0,06 л/час на литр катализатора. Глубина пре-

вращения исходных углеводородов контролировалась рефрактометрическим методом (7).

Начальная дегидрирующая и гидрирующая активность, в зависимости от содержания металла в изученных катализаторах, представлена в табл. 1. Как видно из таблицы, гидро- и дегидрогенизационная активность катализаторов в обеих реакциях оказалась в условиях опытов практически одинаковой для каждого образца.

Таблица 1

№ катализатора	Pd в %	Колич. Pd во взятом катализаторе в г	Циклогексан		Бензол	
			n_D^{20}	% превращения	n_D^{20}	% превращения
1	2,0	0,460	1,4820	82	1,4316	90
2	1,0	0,221	1,4740	72	1,4397	76
3	0,025	0,055	1,4594	54	1,4595	54
4	0,1	0,021	1,4444	32	1,4674	36
5	0,05	0,001	1,4318	9	1,4914	9,4

Изменение дегидрирующей способности (по циклогексану) серии катализаторов, содержащих до 0,05% Pd, сопоставлено на рис. 1. Как

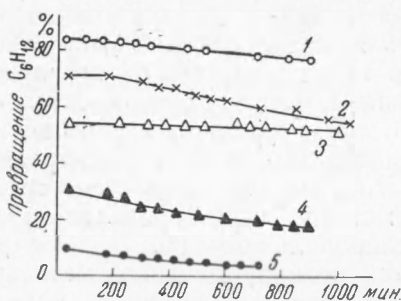


Рис. 1. Изменение активности палладированного угля в условиях дегидрогенизации циклогексана. 1—2% Pd, 2—1% Pd, 3—0,25% Pd, 4—0,1% Pd, 5—0,05% Pd

Рис. 1 показывает также, что падение активности катализаторов во времени происходит весьма плавно и резко отличается от падения активности более высокопроцентного палладированного угля, исследованного ранее (6).

Кроме того, следует указать, что все изученные катализаторы обладают как при гидрировании бензола, так и при дегидрировании циклогексана меньшей активностью, чем соответствующие платиновые катализаторы, изученные нами ранее (1,2).

Рентгенографическое исследование катализаторов было проведено как до, так и после проведения опытов. Съемка производилась с излучением меди ($\lambda=1,537 \text{ \AA}$) при 30 Кв и 15 ма с экспозицией 10 час. на пленке Кодак. Все исследованные образцы, включая образец с 0,05% Pd, содержали металл в кристаллическом состоянии, что позволило для каждого из них определить параметр a кристаллической решетки палладия.

Вследствие трудностей фотометрирования рентгенограмм катализаторов с малым содержанием палладия оценка размеров Λ элементарных кристаллов была произведена лишь приближенно. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Сопоставляя найденные величины параметра кристаллической решетки с табличной его величиной (3,881 Å), следует отметить, что деформация решетки, имеющая место у катализаторов до опытов, после опытов или

Таблица 2

№ катали- затора	Содержа- ние Pd в %	a в Å		Линейные размеры Δ кристалл. в Å
		до опытов	после опытов	
1	2,0	3,81	3,88	60
2	1,0	3,86	3,88	50—60
3	0,25	3,85	3,92	40
4	0,1	3,92	3,90	30
5	0,05	3,93	3,92	30

исчезает (катализаторы 1 и 2) или несколько уменьшается. Повидимому это является следствием упорядочения решетки при длительном нагревании катализаторов до температуры опытов и незначительного внедрения водорода в решетку палладия (катализаторы 3—5; ср. в особенности катализатор 3 до и после опытов).

Различия в активности катализаторов, несомненно, обуславливались не только тем, что они содержали разные количества палладия (иначе говоря, не только увеличением объемной скорости проведения реагирующего вещества на единицу веса металла по мере уменьшения его концентрации на угле), но и структурой палладия. Действительно, сопоставляя результаты, полученные в этой работе, с данными, полученными при изучении палладированного угля со значительно большим содержанием металла⁽⁵⁾, мы видим прежде всего, что катализаторы, исследованные в цитированной работе, были менее активны (начальная активность при дегидрогенизации циклогексана 60—62% максимальной) и менее устойчивы, несмотря на 5—10-кратное содержание палладия в сравнении с 1—2% катализаторами. В то же время более высокопроцентный палладированный уголь имел параметр решетки палладия 4,04—4,05 Å, что явно указывало на образование значительно более богатого водородом твердого раствора, чем в случае исследованных нами в данной работе низкопроцентных катализаторов. Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что сильная деформация решетки палладия водородом сказывается неблагоприятно на активности катализатора при проведении реакции дегидрогенизации.

Поскольку во всех исследованных нами катализаторах палладий, хотя и отличался по размерам элементарных кристалликов, но находился в высокодисперсном состоянии, можно предполагать, что фактор дисперсности играл второстепенную роль, обуславливая изменение активности от препарата к препарату лишь в небольшой степени. На это указывает также и близкая активность катализаторов в реакциях гидро- и дегидрогенизации, позволяющая считать дисперсность лежащей в интервале между ее оптимумами для гидро- и дегидрогенизации.

Существенно отметить, что на рентгенограммах 0,05—2% палладиевых катализаторов посторонних линий обнаружено не было, т. е. в катализаторах после работы новой фазы не появлялось, тогда как у катализаторов с большим содержанием палладия она явно обнаруживалась. Естественное предположить поэтому, что наблюдаемое в работе⁽⁵⁾ деструктивное действие палладия, содержащего в решетке много водорода, обусловлено значительно увеличенным рас-

стоянием между атомами палладия. Это объяснение хорошо согласуется также и со значительно меньшей устойчивостью (продолжительностью жизни) исследованных ранее катализаторов по сравнению с катализаторами, исследованными в настоящей работе.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
28 IV 1951

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 А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, **71**, 1073 (1950). ⁵ С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин и З. Я. Мельникова, ДАН, **68**, 1049 (1949). ⁶ Н. Д. Зелинский и П. П. Борисов, Вег., **57**, 150 (1924). ⁷ Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов, ЖРХО, **58**, 1309 (1926).