

И. А. МУСАЕВ и Г. Д. ГАЛЬПЕРН

КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 XI 1952)

Из классических исследований Н. Д. Зелинского известно, что платинированный уголь является хорошим катализатором для аналитического гидрирования ароматических и дегидрирования нафтеновых углеводородов (1). Последующие работы Н. Д. Зелинского, Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ с сотр. показали, что платинированный уголь в токе водорода при температуре 300—305° в паровой фазе способствует размыканию пятичленного кольца в пентаметиленовых углеводородах (2). В результате специального исследования Б. А. Казанский с сотр. нашли, что добавка железа к платиновому катализатору уменьшает дециклизацию пентаметиленовых углеводородов (3).





Нами было показано, что платинированный уголь легко получается простейшим способом, заключающимся в прямом восстановлении платинохлористоводородной кислоты (предварительно сорбированной на угле и высушенной на водяной бане) в токе электролитического водорода до металлической платины (4, 5). Таким образом приготовленный катализатор успешно применяется в ряде исследований состава бензиновых фракций индивидуальных нефтей СССР (5). Интересно было проверить, можно ли аналогичным способом получить катализатор такого же типа, как у Б. А. Казанского, если к раствору платинохлористоводородной кислоты добавить раствор хлорного железа. Опыт показал, что при таком способе приготовления получается катализатор более пригодный для аналитического дегидрирования, чем при работе с чистой платинохлористоводородной кислотой.

Платинохлористоводородную кислоту и хлорное железо растворяют в отдельности в небольшом количестве дистиллированной воды (необходимо брать такой ее объем, чтобы весь уголь покрывался раствором). Затем оба раствора смешивают, смесь вливают в уголь и хорошо перемешивают несколько минут, после чего оставляют на ночь. На другой день раствор с углем упаривают на водяной бане досуха. Сухой уголь с поглощенной платинохлористоводородной кислотой и хлорным железом помещают в трубку для катализа и восстанавливают в токе водорода. Постепенно, поднимая температуру печи от 150 до 200, 250, 300, 330°, пока прекратится выделение паров HCl, получают катализатор для аналитического дегидрирования. Это занимает 6—8 час.


При однократном пропускании бензола над катализатором при 180° в токе водорода получается циклогексан, а при пропускании циклогексана в слабом токе водорода при температуре 300—305° образуется бензол.

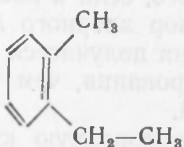
При пропускании метилциклопентана в токе водорода через катализатор, содержащий железо при температуре 300—305°, изменение показателя преломления намного меньше, чем при прохождении его над катализатором без железа. Аналогичное явление наблюдается для индана: в отсутствие железа индан почти нацело превращается в *o*-метилэтилбензол, в присутствии железа индан почти не изменяется.

Проверка активности катализатора

Углеводороды	n_D^{20} исходн.	Т-ра опыта в °	Катализатор	
			Pt + Fe на угле	Pt на угле
			n_D^{20} катализата	
Бензол 	1,5000	180	1,4270	1,4270
Циклогексан 	1,4270	305	1,4995	1,4995
Метилциклопентан 	1,4095	305	1,3990	1,3770
	1,4104*	310	1,4048	—
Гидроиндан 	1,4705	310	1,5210**	1,5050***

* Другой образец метилциклопентана и вновь приготовленный катализатор.

** Для чистого индана  n_D^{20} 1,5383.

*** Для чистого 1-метил-, 2-этилбензола  n_D^{20} 1,5042.

Выводы. Можно рекомендовать простой и быстрый способ приготовления катализатора для аналитического гидрирования и дегидрирования по Б. А. Казанскому (платинированный уголь с добавкой железа). Таким способом приготовленный катализатор вполне пригоден для исследования состава углеводородных смесей, в частности для прямогонных бензинов и керосинов, так как над ним гладко совершается превращение циклогексана и его производных в углеводороды бензольного и нафталинового ряда, а гидрогенолиза пентаметиленовых почти не наблюдается.

Поступило
5 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 43, 1220 (1911). ² Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, 4 (66), 168 (1934); Б. А. Казанский, Усп. хим., 17, 641 (1948). ³ Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 110 (1951). ⁴ И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 805 (1947). ⁵ Н. Д. Зелинский, И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, ОМЕН, 467 (1937); Н. Д. Зелинский, Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 3 (1941); Г. Д. Гальперн, там же, № 4, 45 (1951); № 7—8, 41 (1941); № 9, 46 (1942).