

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и К. Г. РУДНЕВА

О МЕТАЛЛ-ВОДОРОДНОМ ХАРАКТЕРЕ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 21 V 1953)

Ранее было показано (¹), что в скелетном никелевом катализаторе часть водорода может быть удалена без снижения активности катализатора, в то время как удаление другой части водорода приводит к дезактивированию катализатора. Следовательно, водород является необходимой составной частью активной поверхности скелетного катализатора — это структурный водород. Чтобы подчеркнуть значение обоих компонентов активной поверхности скелетного катализатора — металла и водорода — мы называем его катализатором металл-водородной природы.

В предыдущих работах связь между активностью скелетного никелевого катализатора и наличием в нем водорода доказывалась путем обезводороживания. Недавно нами было установлено, что совершенно неактивный, обезводороженный при помощи бензохинона порошок скелетного никеля, подвергнутый 2-часовой обработке водородом при 300—400°, вновь приобретает активность образца, свежеприготовленного из сплава. Таким образом, металл-водородный характер активной поверхности скелетного никелевого катализатора доказан не только путем ее разрушения, но и методом восстановления.

Природа активности других катализаторов скелетной формы никем не исследовалась. Поль и Хилли (²) нашли, что катализатор, полученный выщелачиванием железо-алюминиевого сплава при 80—90°, не катализировать гидрирование этиленовой связи, карбонильной, нитрильной и нитро-групп водородом под давлением в 50 атм при 100°.казалось, что скелетный железный катализатор резко отличается по природе его активной поверхности от скелетного никелевого.

Исследуя термическую стойкость скелетного железного катализатора, мы установили, что он сильно дезактивируется уже при 150° и почти нацело при 300°. Наоборот, при комнатной температуре этот катализатор достаточно устойчив и обладает значительной активностью в реакциях гидрирования даже при обычном давлении. Подобно скелетному никелевому, железный катализатор также содержит большие количества водорода. После обезводороживания он теряет свою активность. Следовательно, активность никелевого, железного и, вероятно, также других катализаторов скелетной формы связана с наличием в них водорода.

Естественно возникает вопрос: только ли катализаторы, получаемые выщелачиванием сплава, обладают металл-водородным характером или подобные катализаторы могут быть приготовлены и другими способами, например восстановлением окиси. При решении этой задачи мы исходили из предположения, что особенности химического состава и физической структуры окиси никеля обуславливают важнейшие свойства

никелевого катализатора, т. е. последние складываются уже в стадии приготовления окиси.

Известно, что последовательной обработкой кислородом и водородом при 300—400° активность утомленного никелевого катализатора может быть полностью и неоднократно восстановлена. Следовательно, такая обработка никеля при повышенной температуре почти не отражается на свойствах получаемого катализатора. С другой стороны, как указывалось выше, порошок инертного, обезводороженного скелетного никелевого катализатора после его насыщения водородом при 300—400° вновь приобретает активность. Аналогично ведет себя никель, обезводорожен-

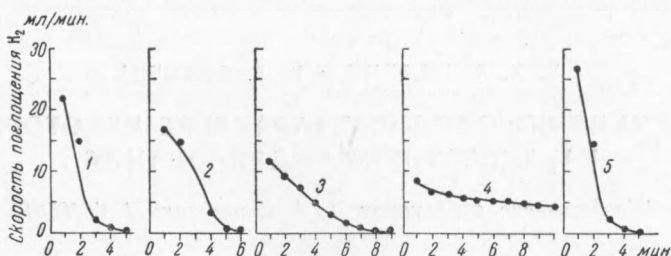


Рис. 1. Активность катализатора (1 г), приготовленного восстановлением окиси, полученной при окислении скелетного никелевого катализатора, в реакциях гидрирования при 20° в спирте: 1—0,1755 г окиси мезитила; 2—0,2495 г винилфенилового эфира; 3—0,3093 г эвгенола; 4—0,2174 г 1,4-бутиндиола. Для сравнения на кривой 5 изображена скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира с исходным скелетным никелевым катализатором

ный в вакууме при 300°. Поэтому можно было ожидать, что если в процессе окисления скелетного никеля образуется обладающая специфическим составом и физической структурой окись никеля, то при восстановлении последней мы снова получим катализатор металл-водородной природы.

Для проверки этого положения нами были проведены опыты, в которых скелетный никелевый катализатор подвергался последовательному окислению и восстановлению. 10 г активного катализатора в виде пасты помещались в трубку, обогреваемую электропечью, и в течение 2—4 час. обрабатывались воздухом при 400°. В этих условиях окислялись не только поверхностные слои металла, но и значительно более глубокие, так как содержание металлического никеля в окисленных образцах снижалось до 12—20%. Затем окисленный никель в течение 2 час. восстанавливался водородом при 300—400°. Приготовленный таким путем катализатор содержал 40—50 мл водорода на 1 г никеля и обладал большой активностью в реакциях гидрирования винилфенилового эфира, эвгенола, окиси мезитила и 1,4-бутиндиола при 20° и нормальном давлении (см. рис. 1).

После обезводороживания, как обычно, при помощи бензохинона (3) в атмосфере азота при 60° он был совершенно неактивен. Полученные данные показывают, что катализатор, полученный восстановлением окиси, не отличается от приготовленного выщелачиванием сплава.

Недавно Уотт и Дэвис (4) приготовили никелевый катализатор восстановлением бромистого никеля щелочным металлом в жидком аммиаке. Удельная поверхность этого катализатора достигала 80 м²/г. В 1 г его содержалось до 100 мл водорода. Он был активен в реакциях гидрирования при 30°. Нагревание до 130° в вакууме оказалось недостаточным для удаления из никеля сорбированного в нем водорода и не влияло на его активность. При нагревании до 365° катализатор терял свой водород и почти нацело дезактивировался. Указанные свойства дают основание

этот катализатор, полученный восстановлением соли, также отнести к катализаторам металл-водородной природы.

Из других катализаторов наиболее близко примыкают к этой группе палладиевый, а также тонкие металлические слои, промотированные газом ⁽⁵⁾.

Таким образом, металл-водородная природа активности характерна для ряда металлических катализаторов гидрирования, приготовленных совершенно различными способами.

Взаимодействие водорода с металлом в металл-водородных катализаторах, вероятно, представляет собой явление поверхностное, а не объемное. Это подтверждается тем, что количество водорода, содержащегося, например, в скелетных катализаторах никеля и железа, значительно превышает его растворимость в этих металлах.

Нельзя также согласиться с предположением, что скелетный катализатор представляет собой гидрид. Формы связи водорода с металлом в металл-водородном катализаторе более многообразны: от поверхностно-адсорбированного и структурного водорода различной прочности связи с металлом до гидрида. В отличие от гидрида, в котором атомы металла связаны только с водородом, в катализаторе металл-водородной природы атомы металла связаны также между собой. Водород вместе с атомами металла образует активную поверхность, способную адсорбировать и активировать реагирующие компоненты. Гидрирование протекает только за счет более активного поверхностно-адсорбированного водорода, убыль которого тотчас компенсируется за счет водорода газовой фазы. Наоборот, химически менее активный структурный водород в реакции гидрирования не должен участвовать. Это является одним из необходимых условий стабильной активности металл-водородного катализатора. Расход структурного водорода, его участие в процессе гидрирования при температурах, не превышающих 250—300°, сопровождается дезактивированием катализатора.

Установление металл-водородного характера скелетных и подобных им катализаторов позволяет сделать ряд важных выводов.

Два свойства определяют важнейшие особенности этой группы катализаторов: а) металл-водородный характер их активной поверхности; б) их большая дисперсность и связанная с этим значительная удельная поверхность.

Высокая активность металл-водородных катализаторов определяется их способностью быстро адсорбировать и активировать реагирующие компоненты при нормальном давлении и невысокой температуре и, в частности, наличием большого количества активированного водорода на их поверхности.

В процессах гидрогенизации водород должен рассматриваться не только как компонент реакции, но и как важная составная часть активной поверхности катализатора. Поэтому обезводороживание является одной из важных форм дезактивирования катализаторов металл-водородной природы.

Устойчивость металл-водородных катализаторов в химическом процессе зависит и от способности гидрируемого реагента обезводороживать катализатор. Так, например, бензохинон и в условиях хорошего доступа водорода к поверхности катализатора частично обезводороживает и дезактивирует последний. Это свидетельствует об отставании скорости активирования водорода на катализаторе от скорости реакции активированного водорода с бензохиноном ⁽³⁾.

Устойчивость металл-водородных катализаторов зависит также от условий процесса. Повышение давления водорода, понижение температуры, хорошее перемешивание и малое время контакта благоприятствуют сохранению активности катализатора. Наоборот, вакуум, высокая температура реакции, слабое перемешивание и длительный контакт гидрируе-

мого вещества с катализатором вызывают его обезводороживание и дезактивирование.

Становится понятным, почему скелетный никелевый катализатор применяется, главным образом, в реакциях гидрирования и совсем редко в процессах дегидрирования, требующих более высокой температуры. Малая прочность связи водорода с металлом в скелетном железном катализаторе объясняет его большую активность и необходимость выщелачивания Fe — Al-сплава лишь при невысокой температуре, ниже 100°.

Устойчивая активность скелетного никелевого катализатора может быть восстановлена обработкой водородом, так как при этом вновь создается металл-водородная активная поверхность катализатора.

Результаты нашей работы показывают возможность объединения группы гидрирующих катализаторов по принципу сходства химического состава активной поверхности. Химический состав и некоторые физические особенности их активной поверхности объясняют важнейшие свойства этих катализаторов, область и условия их применения.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
19 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Фрейдлин, Н. Зиминова, ДАН, 74, 955 (1950). ² R. Paul, G. Hilly, Bull. Soc. Chim., 6, 218 (1939). ³ Л. Фрейдлин, К. Руднева, ДАН, 81, 59 (1951). ⁴ G. Watt, D. Davies, J. Am. Chem. Soc., 70, 3753 (1948); 73, 5791 (1951). ⁵ К. Аблезова, С. Рогинский, ДАН, 1, 487 (1935); К. Жадановская, В. Королев, И. Мочан, ДАН, 30, 26 (1941).