

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и К. Г. РУДНЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНОСТИ СКЕЛЕТНОГО
ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА**

(Представлено академиком А. А. Баландиным 18 VI 1953)

Ранее было показано (1), что водород является необходимой составной частью скелетного никелевого катализатора. Вероятно, в формировании активной поверхности этого катализатора наиболее важными являются два момента. В процессе выщелачивания алюминия образуется высокодисперсный никель, обладающий пористой структурой. Водород, выделяющийся в процессе выщелачивания, взаимодействует с атомами никеля и вместе с ними образует активную поверхность катализатора. Большая дисперсность и металл-водородный характер определяют важнейшие свойства этого катализатора и, в частности, его высокую активность.

Недавно нами было установлено, что скелетный железный катализатор также обладает высокой активностью в реакциях гидрирования, соизмеримой с активностью скелетного никелевого катализатора.

По аналогии с никелем можно было предположить, что высокая активность скелетного железного катализатора также связана с наличием в нем водорода.

Скелетный железный катализатор получался нами выщелачиванием железо-алюминиевого сплава. Сплав готовился в высокочастотной печи по методу Курнакова (2) следующим образом: к расплавленному в фарфоровом тигле под слоем шлака алюминию прибавлялось армко-железо в виде стружки. В качестве первоначального флюса применялась смесь из равных по весу частей хлористых натрия и калия. Во время процесса сплавления, во избежание обнажения металла, для понижения летучести галогенидных солей добавлялся хлористый барий. Во время плавки масса тщательно перемешивалась фарфоровой палочкой. Сплав выливался на железный противень. Охлажденный приблизительно до 600° сплав обливался холодной водой.

Порошок тонко измельченного сплава постепенно вносился в раствор 20% гидроксида натрия, нагретый до 60°. Температура реакционной смеси поддерживалась не выше 80° во все время внесения сплава. Полученный катализатор охлаждался до комнатной температуры и промывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на фенолфталеин. Операции охлаждения и промывки проводились в токе водорода.

При хранении под слоем воды катализатор уже через 7—10 дней начал покрываться бурой пленкой окиси. Под слоем абсолютного спирта его цвет не изменялся, и активность сохранялась достаточно долго (рис. 1).

При исследовании связи между активностью скелетного железного катализатора и наличием в нем водорода мы пользовались методом хими-

ческого обезводородивания, ранее примененным при изучении природы активности скелетного никелевого катализатора (3).

Обработывая скелетный железный катализатор избытком 3% раствора бензохинона в диоксане при 60° в атмосфере азота в течение 1 часа

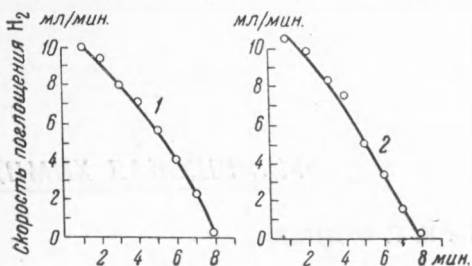


Рис. 1. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного железного катализатора: 1 — свежеприготовленного; 2 — через 1 мес. хранения под абс. спиртом

и определяя количество образовавшегося гидрохинона, мы установили, что этот катализатор действительно содержит значительные количества водорода, достигающие 73 мл на 1 г железа.

Вначале изучалось влияние состава сплава на каталитическую активность скелетного железного катализатора и на содержание в нем водорода. С этой целью были приготовлены три образца с различным содержанием алюминия и железа. Из табл. 1 и рис. 2 видно, что катализатор, полученный из сплава с 50% алюминия, мало активен в реакции гидрирования винилфенилового эфира при 20°. При повышении содержания алюминия в сплаве до 60% активность катализатора возрастает в 10 раз, а активность катализатора, полученного из сплава с содержанием 66% алюминия, в 20 раз.

В 1 г катализатора, полученного из 50% сплава, содержится 20 мл водорода. В 1 г катализатора, полученного из сплава с 60% алюминия, определено 29 мл водорода, а в сплаве с 66% алюминия — 73 мл водорода.

Полученные результаты показывают, что активность катализатора и содержание водорода в нем тем больше, чем больше алюминия в исходном сплаве.

Катализатор, обезводороженный при помощи бензохинона, совершенно неактивен в реакциях гидрирования и не сорбирует водорода при комнатной температуре и нормальном давлении. Таким образом, экспериментально подтвержден металл-водородный характер скелетного железного

катализатора. Поэтому обезводородивание должно являться одной из важных форм дезактивирования скелетного железного катализатора, и

активен в реакции гидрирования винилфенилового эфира при 20°. При повышении содержания алюминия в сплаве до 60% активность катализатора возрастает в 10 раз, а активность катализатора, полученного из сплава с содержанием 66% алюминия, в 20 раз.

Таблица 1

Зависимость активности скелетного железного катализатора и содержания водорода в нем от состава исходного сплава

Содержание алюминия в сплаве в вес. %	Определено водорода в 1 г катализатора, в мл	Активность 1 г катализатора в первые 4 мин. реакции гидрирования винилфенилового эфира по скорости поглощения водорода в мл/мин	Полупериод реакции гидрирования в мин.
50	20	0,7—0,5—0,5—0,5	46
60	29	7,7—7,5—7,5—7,4	3,0
66	73	16,0—15,3—11,2—3,5	1,2

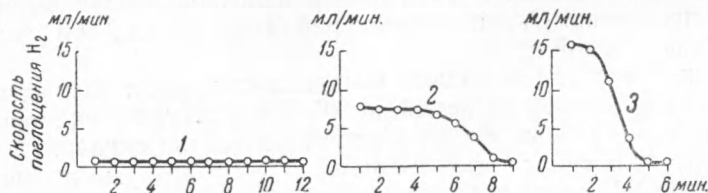


Рис. 2. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° с 1 г скелетного железного катализатора, полученного из сплава с различным содержанием алюминия: 1 — 50%, 2 — 60%, 3 — 66%

катализатора. Поэтому обезводородивание должно являться одной из важных форм дезактивирования скелетного железного катализатора, и

стабильность последнего будет зависеть от прочности связи водорода с металлом в нем.

Для сравнения относительной устойчивости этого катализатора с устойчивостью никелевого нами исследовалось влияние температуры на его активность, а также скорость его обезводороживания химическим методом при помощи 3% раствора бензохинона в диоксане в атмосфере азота при 20°.

О скорости обезводороживания мы судили по количеству образовавшегося гидрохинона в отдельных пробах раствора, отобранных пипеткой в токе азота через определенные промежутки времени. Из табл. 2 следует, что почти полное обезводороживание скелетного железного катализатора при помощи бензохинона происходит уже в первые 3 мин. Скелетный никелевый катализатор в аналогичных условиях обезводороживается с меньшей скоростью.

Термическое дезактивирование скелетного железного катализатора проводилось в стеклянной трубке, обогреваемой электропечью, в струе азота. Активность исходных и термически дезактивированных образцов катализатора также оценивалась по скорости поглощения водорода в реакции гидрирования определенной навески винилфенилового эфира.

Из рис. 3 видно, что образец катализатора, нагревавшийся в течение 2 час. при 150°, теряет около 50% водорода и сильно дезактивируется. Катализатор, подвергнутый 2-часовому обогреву при 300°, почти полностью потерял свою активность.

В аналогичных условиях термической обработки скелетный никелевый катализатор полностью сохраняет свою активность.

Эти данные согласуются с ранее полученными при изучении скорости обезводороживания скелетного железного катализатора при помощи

Таблица 2

Скорость обезводороживания 1 г скелетного железного катализатора бензохиноном при 20°
1,4674 г бензохинона

№№ проб	Время от начала опыта в мин.	Определено гидрохинона после отбора пробы в г	Извлечено из катализатора водорода в мл
1	3	0,3226	65,5
2	7	0,3344	68,0
3	25	0,3378	68,7

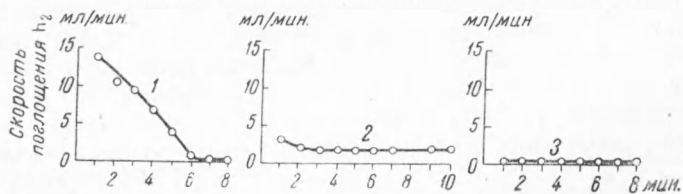


Рис. 3. Скорость гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в спирте при 20° со скелетным железным катализатором (1 г), обезводороженным в струе азота в течение 2 час. 1 — исходный активный образец, 2 — образец, обезводороженный при 150°, 3 — образец, обезводороженный при 300°

бензохинона. Они подтверждают, что водород в скелетном железном катализаторе менее прочно связан с металлом, чем в скелетном никелевом.

Полученные результаты позволяют предположить, что одной из причин слабой активности железного скелетного катализатора в работе Поля и Хилля была повышенная температура опыта (100°). Вероятно, уже при этой температуре катализатор частично обезводороживается и дезактивируется термически, а также химически гидрируемыми компонентами. Наоборот, в наших опытах при комнатной температуре его активность

достаточно стабильна и, оказывается, вполне соизмерима с активностью скелетного никелевого катализатора.

Естественно, что малая термическая стойкость скелетного железного катализатора должна учитываться при выборе условий его приготовления. Выщелачивание сплава необходимо проводить при невысокой температуре, ниже 100°.

Ранее нами было установлено, что дезактивированный при обезводороживании бензохиноном скелетный никель достаточно полно восстанавливает свою активность лишь при его обработке водородом при повышенной температуре 300—400°.

Вероятно, для восстановления активности обезводороженного скелетного железа этим способом также требуется повышенная температура. Однако предыдущими опытами была установлена малая термическая стойкость скелетного железного катализатора. Естественно было ожидать весьма слабого эффекта при попытке восстановления активности инертного железного порошка обработкой водородом. Действительно, неактивный порошок скелетного железа, обезводороженного бензохиноном, не поглощал водорода при 60°. Образец железного катализатора, обезводороженный термически при 300°, после 2-часовой обработки водородом при 200° едва заметно повысил свою активность.

Результаты нашей работы показывают, что активность скелетного железного катализатора, подобно скелетному никелевому, связана с наличием водорода в составе его активной поверхности. Активность катализатора и содержание водорода в нем тем больше, чем больше алюминия содержится в исходном сплаве.

В железном катализаторе водород слабее связан с металлом, чем в никелевом, поэтому он легче обезводороживается и дезактивируется.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
18 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Фрейдлин, Н. Зиминова, Изв. АН СССР ОХН, № 2, 145 (1951).
- ² Н. Курнаков, Г. Уразов, А. Григорьев, ЖРФХО, 50, 274 (1918).
- ³ Л. Фрейдлин, К. Руднева, ДАН, 81, 59 (1951).