Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 2

ХИМИЯ

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, Е. Д. ТУЛУПОВА, Н. В. БОРУНОВА, Х. М. МИНАЧЕВ
и член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ НИКЕЛЬ-ГЛИНОЗЕМНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРЕССОВАНИЕМ

Ранее было показано ([1]), что окись алюминия, спрессованная под давлением в 20 000 атм., в два раза более устойчива в реакции дегидратации спирта, чем неспрессованная. Снижение активности катализатора в этом процессе обусловлено блокировкой его поверхности пленкой полимеризовавшихся непредельных продуктов реакции. Это подтверждается тем, что окись алюминия, оставленная в атмосфере продуктов реакции дегидратации спирта, быстро теряет свою активность, а в атмосфере азота полностью сохраняет ее. Поэтому можно было думать, что повышение устойчивости окиси алюминия после спрессования связано со снижением скорости образования полимерной пленки вследствие изменения макроструктуры катализатора ([2]).

Известно, что процессы полимеризации непредельных углеводородов обычно протекают по цепному механизму ([3]). Естественно, что с изменением числа, размера и формы пор катализатора после спрессования должны измениться также скорости зарождения и обрыва цепей, из которых складывается процесс образования полимерной пленки на поверхности контакта. Наоборот, можно предположить, что устойчивость катализатора после прессования не изменится, если процесс блокировки его поверхности не имеет цепного характера.

Для проверки этого положения мы исследовали влияние представителей двух типов органических веществ на устойчивость никель-глиноземного катализатора до и после его прессования. Никель в этом катализаторе распределен на огромной поверхности пор окиси алюминия. Поэтому изменение устойчивости никель-глиноземного катализатора после прессования также должно быть связано с механизмом образования блокирующей пленки на его поверхности.

Об относительной устойчивости прессованного и непрессованного образцов катализатора * мы судили по изменению их активности во времени в реакциях дегидрирования циклогексана и узкой фракции майкопского бензина. В качестве примесей-ядов были применены циклопентен и тиофен. Выбор циклопентена в качестве яда объясняется тем, что как было показано Н. И. Шуйкиным и С. С. Новиковым с сотр. ([4]), никель-глиноземный катализатор, а также Pt и Pd на угле или силикагеле быстро дезактивируются в процессе дегидрирования при 300° циклогексана, содержащего 10% 1-этилциклопентена-1. Авторы предполагают, что причиной отравления катализаторов, в этом процессе является промежуточное образование легко полимеризующегося циклопентадиена. В качестве яда второго типа был взят тиофен. Циклогексан

* Без регенерации катализатора.

имел т. кип. 80,7 (751 мм) и n_D^{20} 1,4258. Бензин содержал значительные количества гидроароматических углеводородов, выкипал в пределах 96—107°, имел n_D^{20} 1,4158, d_4^{20} 0,7453 и не содержал сернистых и непредельных соединений. Естественно было ожидать, что устойчивость никель-глиноземного катализатора в процессе дегидрирования этого бензина, не содержащего примесей пятичленных цикленов, не должна находиться в зависимости от изменения характера пористости катализатора после его прессования.

Катализатор с содержанием 30 вес. % никеля и 70% окиси алюминия был приготовлен по ранее описанной методике (5).

Формованный катализатор обрабатывался водородом при 350° в течение 25 час. Скорость пропускания водорода над 50 мл высушенного при 125° катализатора составляла 5—6 л/час. Часть восстановленного катализатора была подвергнута прессованию под давлением в 10 000 и 20 000 атм. в специальном мультипликаторе. Прессование катализатора проводилось в алюминиевых ампулах длиной в 50 мм, наружным диаметром в 10 мм и внутренним в 9,6 мм по ранее описанному методу (1).

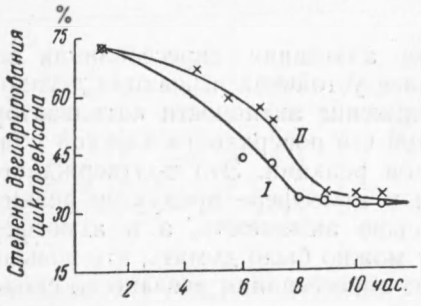


Рис. 1. Влияние примеси тиофена при дегидрировании циклогексана на устойчивость никель-глиноземного катализатора

Во всех опытах применялись образцы одного и того же катализатора, 250 мл которого были приготовлены в один прием. Удельный объем катализатора уменьшился после прессования при 10 000 атм. на 35%, а при 20 000 атм. на 50%.

Дегидрирование проводилось при 300° в слабом токе водорода при объемной скорости 0,3. Степень дегидрирования циклогексана определялась рефрактометрически (6), а бензина — сернокислотным методом.

На рис. 1, 2 и 3 изображено изменение активности различных образцов катализатора во времени, характеризующее их устойчивость. По оси ординат отложена степень дегидрирования в процентах к теоретической, а по оси абсцисс — время в часах.

Как видно из рисунков, в начале опыта непрессованный образец (кривые *I*) имеет такую же активность, как и прессованный (кривые *II* и *III*). Следовательно, и величина его активной поверхности осталась без изменения. Последнее подтверждается и тем, что более плотный — прессованный образец катализатора отравляется тиофеном с такой же скоростью, как и непрессованный (рис. 1).

Устойчивость образцов катализатора в реакции дегидрирования циклогексана с примесью тиофена. Над 20 мл непрессованного катализатора (13,9 г) вначале пропущено было 6 мл чистого циклогексана.

Полученный катализат имел показатель преломления n_D^{20} 1,4752, т. е. степень дегидрирования 73,2%. В течение последующих 11 час. работы было пропущено 68 мл циклогексана, содержавших 0,034 г тиофеновой серы. Последняя проба катализатора имела n_D^{20} 1,4448, т. е. степень дегидрирования снизилась до 33,0%.

Над 20 мл (29,4 г) прессованного под давлением в 20 000 атм. катализатора вначале пропущено было 6 мл чистого циклогексана. Полученный катализат имел показатель преломления n_D^{20} 1,4750, т. е. степень дегидрирования 73,0%. В течение последующих 11 час. работы было пропущено еще 68 мл циклогексана, содержавших 0,033 г тиофеновой серы.

Последняя проба катализата имела n_D^{20} 1,4440, т. е. степень дегидрирования 31,6%.

Из рис. 1 следует, что оба образца катализатора — непрессованный (кривая *I*) и прессованный (кривая *II*),— проявили практически одинаковую устойчивость в отношении отравления тиофеном.

Устойчивость образцов катализатора при дегидрировании циклогексана с примесью циклопентена. При пропускании смеси, в которой содержалось 10% циклопентена, катализатор очень медленно отравлялся. Поэтому применена была смесь, содержавшая 30% циклопентена.

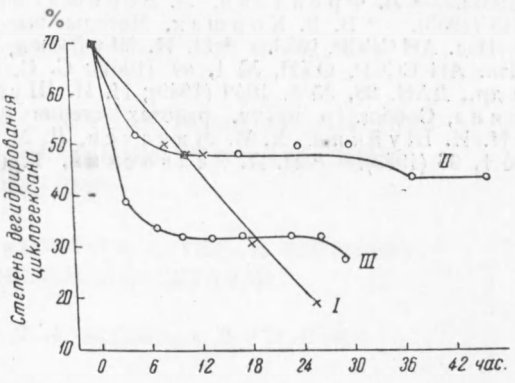


Рис. 2. Влияние примеси циклопентена при дегидрировании циклогексана на устойчивость никель-глиноземного катализатора

Из рис. 2 видно, что степень дегидрирования циклогексана в присутствии непрессованного образца катализатора (кривая *I*) после 27 час. работы снизилась с 70 до 20%. С образцом, спрессованным под давлением в 20 000 атм., степень дегидрирования после 48 час. работы снизилась с 70 до 48% (кривая *II*).

Степень дегидрирования циклогексана с образцом, спрессованным при 10 000 атм. через 29 час. снизилась с 70 до 30% (кривая *III*). Таким образом, устойчивость образца, спрессованного при 10 000 атм., также была больше устойчивости непрессованного, но уступала устойчивости образца, спрессованного при 20 000 атм.

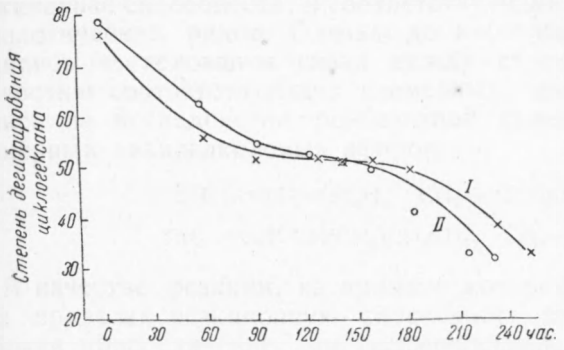


Рис. 3. Устойчивость никель-глиноземного катализатора в реакции ароматизации фракции 96—107° майкопского бензина

Устойчивость образцов катализатора в реакции дегидрирования фракции 96—107° майкопского бензина. На рис. 3 изображено изменение активности образцов катализатора во времени в процессе дегидрирования бензина по изменению степени дегидрирования циклогексана после каждых 10 час. пропускания бензина.

Из рис. 3 видно, что в опыте, длившемся свыше 220 час., непрессованный образец (кривая *I*) обладает приблизительно такой же устойчивостью, как и прессованный под давлением в 20 000 атм. (кривая *II*).

Результаты нашей работы показывают, что устойчивость никель-глиноземного катализатора в процессе дегидрирования гидроароматических углеводородов в присутствии яда — пятичленного циклена — может быть повышена прессованием. В случае отравления тиофеном, вероятно протекающем по иному механизму, прессование не оказывает влияния на устойчивость катализатора. Таким образом, имеется основание предположить, что повышение устойчивости катализатора прессованием избирательно связано с механизмом образования блокирующей пленки.

Выражаем благодарность доктору физ.-мат. наук Л. Ф. Верещагину за содействие в работе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. Верещагин, Л. Фрейдлин и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 809 (1951). [2] Л. Фрейдлин, Л. Верещагин и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 945 (1953). [3] В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, 1, Изд. АН СССР, 1953. [4] Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, Е. Д. Тулупова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 89 (1947); С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн и др., ДАН, **68**, № 6, 1049 (1949); Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, З. Я. Лапшина, Сообщ. о научн. работах членов Всесоюзн. хим. общ., в. 2, 74 (1951). [5] Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 96 (1953). [6] Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов, ЖРХО, **58**, 1309 (1926).