

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН, Х. М. МИНАЧЕВ
и М. А. РЯШЕНЦЕВА

АКТИВНЫЙ И УСТОЙЧИВЫЙ ПАЛЛАДИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛАНОВ

Палладий в качестве дегидрирующего и особенно гидрирующего катализатора широко применяется в лабораторной практике. В ранних работах Н. Д. Зелинского (^{1, 2}) при изучении превращений углеводородов этот металл употреблялся в виде черни без носителя. В дальнейших же исследованиях Зелинский и его сотрудники с целью уменьшения содержания палладия, а также для получения катализатора с максимально развитой поверхностью наносили палладиевую чернь на различные носители (асбест, активированный уголь и др.). Однако концентрация активного металла даже и в этих случаях была довольно высокой и колебалась в пределах 30—45% (^{3, 4}), а иногда составляла даже 70% (⁵). Такие катализаторы обладали высокой активностью при гидрировании бензола и более или менее удовлетворительной при дегидрировании циклогексана. Устойчивость (продолжительность жизни) этих катализаторов систематическому исследованию не подвергалась, однако, по нашим предыдущим наблюдениям (⁶), они оказались малоустойчивыми.

Специально поставленные опыты (⁷) по выяснению причин низкой дегидрирующей активности палладиевого катализатора показали, что палладиевая чернь после осаждения ее на активированный уголь находится в форме гидрида (параметр кристаллической решетки 4,04 Å вместо нормального 3,88 Å). Было установлено, что в процессе длительной работы параметр решетки этого катализатора остается неизменным (4,05 Å). В рентгенограммах, определенных после продолжительной работы катализатора, кроме линий, принадлежащих палладию, были найдены посторонние линии, которые не принадлежали ни палладию, ни его гидриду. Появление этой новой фазы мелкодисперсного палладия и отсутствие таковой у платины (⁸) авторы ставят в связь с малой устойчивостью палладиевых катализаторов.

В одной из наших работ совместно с А. М. Рубинштейном (⁹) мы наблюдали весьма высокую дегидрирующую и гидрирующую активность и стабильность серии низкопроцентных палладиевых катализаторов, содержащих от 2,0 до 0,05% Pd на угле. Рентгеноструктурное исследование их до и после работы показало, что они содержат только одну кристаллическую фазу палладия. Новых линий в катализаторах после их работы обнаружено не было. Таким образом, эти данные показали, что у низкопроцентных катализаторов получают более нормальные параметры решеток, вследствие чего они более активны и стабильны.

Однако даже эти наши палладиевые катализаторы в условиях более длительной работы, особенно с бензиновыми фракциями, содержащими, кроме шестичленных, также пятичленные цикланы, ароматические углеводороды и алканы, также сравнительно быстро утомлялись, и использование их для ароматизации бензиновых фракций оказывалось нерентабельным.

В одной из наших недавних работ (¹⁰) были обнаружены весьма эффективные ароматизирующие и изомеризирующие свойства 0,5% палладированного глинозема.

Продолжая исследования в этом направлении, мы решили обследовать дегидрирующую активность и устойчивость 0,5% палладированного глинозема, предварительно обработанного небольшим количеством фтористого водорода, а затем сероводородом. Катализатор готовился следующим образом. Гидрат окиси алюминия получался осаждением 1 М раствора нитрата алюминия 12% водным аммиаком. Полученный гидрогель отмы-

вался от ионов NO_3^- , отфильтровывался и сушился при 130—140° в течение 6—8 час. Затем полученная масса обрабатывалась разбавленной фтористоводородной кислотой, прокаливалась при 500° в течение 3—4 час.,

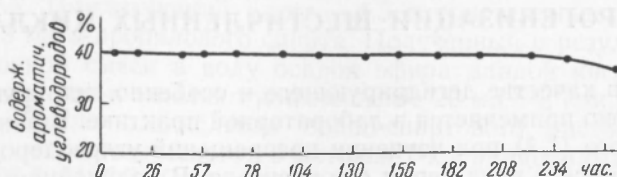


Рис. 1. Изменение активности катализатора со временем

растиралась в порошок, который затем таблетировался на специальном прессе в цилиндрики размером 3 × 4 мм. Эти цилиндрики пропитывались раствором хлористого палладия необходимой концентрации. Препарат после 2,5-часового стояния при комнатной температуре сушился при 110—120° в сушильном шкафу. Затем катализатор при этой же температуре обрабатывался сероводородом до прекращения выделения влаги и использовался для работы.

Приготовленный катализатор циклогексан при 310° не дегидрировал, но проявил высокую дегидрирующую способность при 450°. Катализат после проведения циклогексана с объемной скоростью 0,3 имел рефракцию n_D^{20} 1,4940.

Убедившись в высокой активности катализатора, дальнейшие исследования его стабильности мы проводили на бензиновой фракции в установке проточного типа. Дегидрогенизация проводилась при 450—460°, 20 атм. давления водорода, при молярном соотношении водорода и углеводородной смеси, равном 5 : 1. Объемная скорость проведения бензина составляла 1 л/л катализатора в час. Для дегидрирования была взята фракция 98—109° ильско-хадыженского бензина*, которая имела n_D^{20} 1,4155, d_4^{20} 0,7493 и содержала 7,5% ароматических углеводородов и 0,0025% серы. Катализатор проводил дегидрирование этого погона в течение 262 час. без существенного изменения первоначальной высокой активности. Полученные данные представлены на рис. 1, где по оси абсцисс отложено время в часах, а по оси ординат — содержание ароматических углеводородов в катализате. Как видно из рисунка, в результате дегидрогенизации содержание ароматических углеводородов во взятой для исследования фракции удается увеличить до 36—40%, что составляет прирост на 28,5—32,5%. Интересно отметить, что катализатор, несмотря на довольно высокую температуру проведения реакции, практически не вызывает расщепления углеводородов, так как выходящий газ на 99% состоял из водорода.

Таким образом, приготовленный нами описанным выше способом катализатор, содержащий всего 0,5% палладия, оказался весьма активным и устойчивым в течение длительного времени. Заслуживает быть отмечен-

* Средний молекулярный вес фракции принимался за 100.

ным, что сернистые соединения, присутствующие в неочищенном ильско-хадыженском бензине, не оказывают инактивирующего действия на этот катализатор в принятых нами условиях дегидрогенизации.

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

Поступило
4 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 43, 1220 (1911). ² Н. Д. Зелинский, Н. Уклонская, ЖРХО, 45, 56 (1913). ³ Н. Д. Зелинский, П. П. Борисов, Вег., 57, 150 (1924). ⁴ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Вег., 58, 1298 (1925). ⁵ А. И. Доладугин, Г. М. Егорова, Тр. ГрозНИИ, 175 (1931). ⁶ Н. И. Шуйкин, Доклад на 2-й Всесоюзн. конф. по катализу, Изд. АН СССР, М., 1947. ⁷ С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин, З. Я. Мельникова, ДАН, 68, 1048 (1949). ⁸ С. С. Новиков, А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин, 62, 345 (1948). ⁹ Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, А. М. Рубинштейн, ДАН, 79, 89 (1951). ¹⁰ Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова, Ю. П. Егоров, ДАН, 95, 1211 (1954).