Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ХИМИЯ

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и К. Г. РУДНЕВА

О НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ, ПРИГОТОВЛЯЕМОМ МЕТОДОМ ВЫТЕСНЕНИЯ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 24 VII 1954)

Никель, получаемый методом вытеснения из водного раствора его соли более электроположительным металлом, еще не нашел себе применения в практике в качестве катализатора низкотемпературного гидрирования. Объясняется это тем, что еще не разработаны рациональные методы приготовления этого катализатора. В опубликованных патентах ([1]) и небольших сообщениях ([2]) отсутствуют самые необходимые сведения об условиях вытеснения никеля и его активности. Особо отметим, что в литературе не указывается на необходимость обработки вытесненного порошка никеля водородом при повышенной температуре. Предполагается, что полученный этим способом никель сам по себе каталитически активен. Между тем недавно установлено, что активность никелевого ([3]) и железного ([4]) катализаторов низкотемпературного гидрирования связана с наличием в них водорода, который является необходимой составной частью активной поверхности. Способность металлического порошка химически взаимодействовать с молекулярным водородом при повышенной температуре, вероятно, обусловлена его высокой дисперсностью и наличием примесей. Известно, что подобные системы обладают повышенной свободной энергией ([5]). Естественно ожидать, что высокодисперсный никель, получаемый методом вытеснения, также должен химически взаимодействовать с водородом с образованием каталитически активной поверхности.

В данной работе нами изучались возможность приготовления каталитически активного никеля методом вытеснения из водных растворов его солей и природа его активности.

В водный раствор соли никеля при перемешивании небольшими порциями постепенно вносился порошок цинка. Перемешивание продолжалось еще 30 мин., смесь охлаждалась до 20° и осадок переносился в литровый цилиндр для промывки водой. В случае оставления на ночь порошок прилипал к стенкам колбы и трудно отделялся. Полученный в процессе вытеснения порошок никеля содержит значительные количества металлического цинка и совершенно неактивен в реакции гидрирования винилфенилового эфира при комнатной температуре как до, так и после обработки водородом в течение 2 час. при 350°. В последующих опытах полученный в процессе вытеснения осадок дважды обрабатывался 100 мл 20% гидроокиси натрия в течение 1 часа на водяной бане и промывался водой до нейтральной реакции на фенолфталеин. Однако и после обработки едкой щелочью никель обладает едва заметной активностью в реакции гидрирования при комнатной температуре. Только после нагревания обработанного едкой щелочью порошка никеля в струе водорода удается получить активный катализатор. Как видно из наших данных, обработка никеля водородом при повышенной температуре имеет решающее значение для его активности. Именно в этих условиях формируется

металл-водородный состав его поверхности. Металл-водородный характер катализатора, приготовленного методом вытеснения, подтверждается опытами по его обезводороживанию химическим методом ([6]). Оказалось, что в 1 г катализатора содержится 15—20 мл водорода и после обезводороживания образец совершенно неактивен в реакции гидрирования.

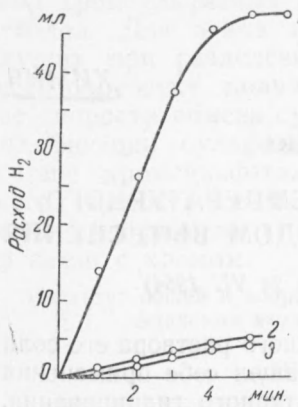


Рис. 1. Активность никеля, полученного вытеснением цинком из: *1* — $NiSO_4$, *2* — $Ni(HCOO)_2$, *3* — $NiCl_2$

Далее исследовалось влияние различных факторов на активность катализатора (1 г), которая характеризовалась скоростью гидрирования 0,2495 г винилфенилового эфира в 20 мл спирта при 20°.

Катализаторы, полученные действием порошка цинка на раствор хлористой и муравьинокислой соли никеля в одинаковых условиях опыта, гораздо менее активны, чем полученные из его сернокислой соли (см. рис. 1). Порошок никеля, полученный из азотнокислой соли, совсем неактивен.

Помимо природы соли никеля, большую роль играет концентрация исходного раствора. При увеличении концентрации раствора сернокислого никеля от 0,3 до 0,6 *М* активность катализатора резко снижается, а при увеличении до 3,0 *М* становится равной нулю. Уменьшение концентрации раствора от 0,3 до 0,15 *М* мало сказывается на активности катализатора (см. рис. 2).

Снижение температуры вытеснения от 60° до комнатной ведет к некоторому уменьшению активности полученного катализатора.

Исследование влияния добавок показало, что целесообразно до внесения цинка прибавить к водному раствору соли никеля немного глюкозы. В этом случае получается компактный, хорошо оседающий и более устойчивый катализатор. Образец, полученный в отсутствие глюкозы, теряет полностью свою первоначальную активность в течение 1 дня хранения, а катализатор, полученный с применением глюкозы, сохраняет ее в течение нескольких недель. Оказалось, что полная отмывка полученного в процессе вытеснения осадка от иона SO_4'' необязательна и можно ограничиться 5—6 промывками. Повидимому, наличие небольших количеств сернокислых солей не влияет на активность катализатора.

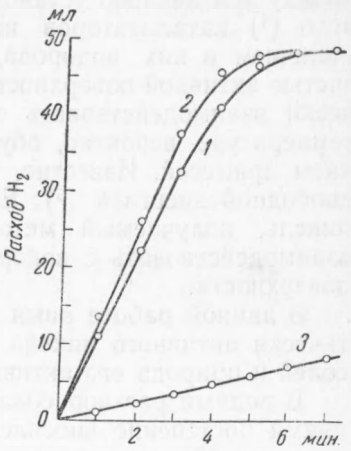


Рис. 2. Активность никеля, полученного вытеснением из растворов $NiSO_4$: *1* — 0,15 *М*, *2* — 0,3 *М*, *3* — 0,6 *М*

Была испытана также активность никеля, приготовленного методом вытеснения, в реакциях гидрирования других непредельных соединений при комнатной температуре. Для сравнения на рис. 3 изображены кривые, характеризующие активность образцов никеля, приготовленных методом вытеснения и выщелачиванием никель-алюминиевого сплава. Все опыты проводились с количествами веществ, приблизительно эквивалентными по расходу водорода, в спиртовом растворе в присутствии 1 г катализатора и при прочих равных условиях. Следует отметить, что плотность пасты никеля, полученного вытеснением, приблизительно в 3 раза меньше, чем плотность пасты скелетного никеля. Из рис. 3 видно, что активность катализатора в реакциях гидрирования винилфенилового эфи-

ра, гептина-1, октена-2 и окиси мезитила примерно в 2 раза ниже активности скелетного никелевого катализатора (средней активности). Катализатор, приготовленный методом вытеснения, при 30° имеет приблизительно такую же активность в реакции гидрирования винилфенилового эфи-

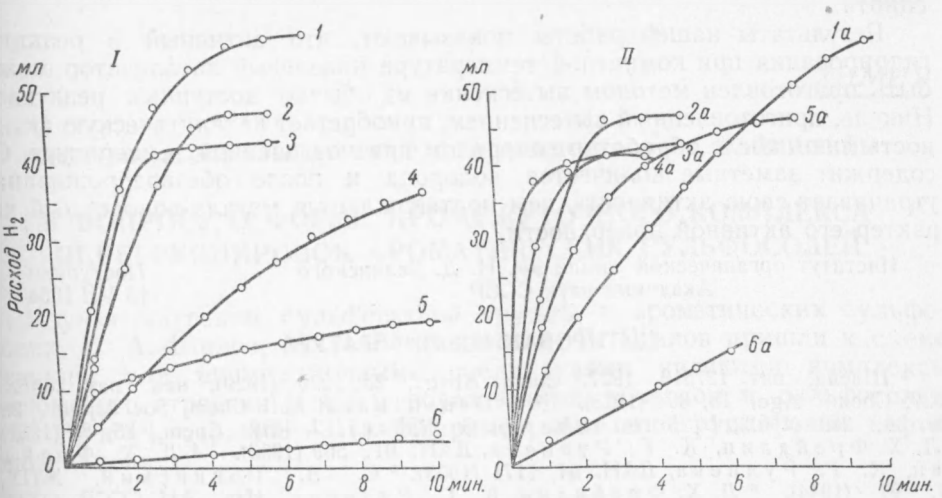


Рис. 3. Активность образцов: *I* — полученного вытеснением из сернокислой соли порошком цинка, *II* — скелетного из никель-алюминиевого сплава — в реакциях гидрирования 0,0837 г циклопентадиена. (*1*, *1а*), 0,2495 г винилфенилового эфира (*2*, *2а*), 0,0991 г гептина-1 (*3*, *3а*), 0,1755 г окиси мезитила (*4*, *4а*), 0,2537 г октена-2 (*5*, *5а*), 0,1494 г метилэтилкетона (*6*, *6а*)

ра, как и скелетный никелевый при 20°. В реакции гидрирования циклопентадиена катализатор примерно в 2 раза более активен, чем скелетный. Известно, что катализатор, приготовленный восстановлением осажденной гидроокиси никеля, в этих условиях вообще неактивен.

В качестве вытеснителя взамен цинка может быть применен порошкообразный марганец. В этом случае полученный в процессе вытеснения осадок вместо щелочи дважды обрабатывался 100 мл 10% уксусной кислоты при комнатной температуре. Из рис. 4 видно, что катализатор имеет активность, близкую к активности образца, вытесненного металлическим цинком.

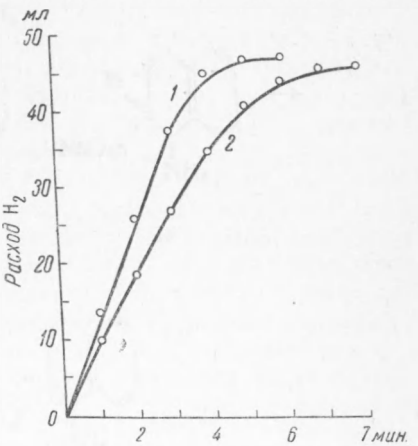


Рис. 4. Активность никеля, полученного вытеснением из сернокислой соли: *1* — порошком цинка, *2* — порошком марганца

Полученные нами данные позволяют предложить следующую пропись приготовления никелевого катализатора методом вытеснения. В круглодонную колбу на 5 л вносят 94 г семиводного сернокислого никеля, 4,5 л воды и 20 г глюкозы. Нагревают при перемешивании до 60° и постепенно — в течение 10 мин. — вносят 16 г порошка цинка. Перемешивание продолжают еще в течение 30 мин., охлаждают до комнатной температуры и промывают осадок декантацией 6 раз дестиллированной водой. Затем осадок дважды обрабатывают 100 мл 20% гидроокиси натрия в течение 1 часа на водяной бане, промывают сначала дестиллированной, а потом водопроводной водой до нейтральной реакции на фенолфталеин, отжимают между листами филь-

тровальной бумаги и обрабатывают водородом в течение 2 час. при 300—350°. После обработки водородом порошок охлаждается до комнатной температуры в токе водорода. Катализатор пирофорен, поэтому он выгружается из трубки в струе водорода и хранится под слоем воды или спирта.

Результаты нашей работы показывают, что активный в реакциях гидрирования при комнатной температуре никелевый катализатор может быть приготовлен методом вытеснения из обычно доступных реактивов. Никель, приготовленный вытеснением, приобретает каталитическую активность лишь после обработки водородом при повышенной температуре. Он содержит заметные количества водорода и после обезводороживания утрачивает свою активность, чем подтверждается металл-водородный характер его активной поверхности.

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

Поступило
13 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Швейц. пат. 127516, 1927; Chem. Abstr., **23**, 1226 (1929); нем. пат. 286123, 1927; Chem. Age, **18**, 304 (1928). [2] J. Urushibara, Bull. Chem. Soc. Japan., **25**, No. 4, 280 (1952); L. Kahlenberg, G Ritter, J. Phys. Chem., **25**, 89 (1921). [3] Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, ДАН, **91**, 569 (1953). [4] Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, ДАН, **91**, 1171 (1953). [5] С. З. Рогинский, ЖПХ, **17**, 97 (1944). [6] Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 491 (1954).