Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ХИМИЯ

Ю. Б. ИСАЕВ

ОБ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПАРОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

(Представлено академиком А. А. Баландиным 18 IX 1954)

Вопросам гидрогенизации алкилфуранов в проточных системах при атмосферном давлении посвящен ряд работ отечественных ученых ([1-5]), причем на возможность использования в этом случае никелевого катализатора (Бага — Егупова) впервые было указано Н. И. Шуйкиным и В. И. Буниной ([4]). Ю. К. Юрьев и И. П. Грагеров гидрировали над палладированным асбестом смеси фурилалкенов и *н*-алканов ([6]). Возможность гладкого превращения фурфурилового спирта в тетрагидрофурфуриловый при обычном давлении над никелевыми катализаторами ранее не отмечалась.

В 1951 г. в работе, проведенной при участии А. А. Пономарева и М. Д. Липановой, нами было впервые выяснено, что гидрированием фурфурилового спирта в проточной системе при обычном давлении над никелем на кизельгуре (промышленный образец) и над никелем Бага может быть получен тетрагидрофурфуриловый спирт с выходами до 55 и 34%, соответственно.

Нами проведено дальнейшее исследование этой реакции с целью проследить поведение катализатора от опыта к опыту. Особое внимание уделено аппаратуре, которая должна была автоматически обеспечивать работу системы в заданном режиме и гарантировать воспроизводимость условий опыта.

Автоматизированная установка с рециркуляцией и очисткой непрореагировавшего водорода смонтирована на щитах. Реактор трубчатый из стали 30ХГСА с электрообогревом. Предусмотрено устройство для удаления избыточного тепла реакции. Фурфуриловый спирт вводился в испаритель (160°) с постоянной скоростью при помощи специально сконструированного шприцевого импульсного дозатора.

Высококипящая часть катализата после шарикового холодильника собиралась в приемнике; низкокипящие продукты вымораживались в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом.

Ниже даны результаты серии опытов с одной и той же загрузкой таблетированного промышленного катализатора никель на кизельгуре. Катализатор восстанавливался при 204° до прекращения поглощения водорода. Условия опытов: объем катализатора 100 мл; температура 150°; скорость циркуляции водорода (по реометру) 92 л/час; средняя скорость подачи фурфурилового спирта 24,52 г (0,25 мол.) в 105,7 мин.; 772—775 мм рт. ст.

Гидрогенизации каждый раз подвергалось 24—25 г фурфурилового спирта при одновременном измерении по газовым часам количества расходуемого водорода. Высококипящая часть после отгонки примеси низкокипящих продуктов при атмосферном давлении (100—105°) подвергалась рефрактометрии и вакуумной разгонке в одних и тех же условиях. Выход по весу высококипящей и низкокипящей частей катализата пере-

считывался во всех опытах на 0,25 мол. исходного фурфурилового спирта, как и количество израсходованного водорода (после приведения к нормальным условиям). По окончании опыта катализатор подготавливался к следующему, для чего система промывалась водородом, температура поднималась до 204°, и при 204° водород циркулировал 40—46 мин. После этого катализатор остывал в атмосфере водорода. Низкокипящая часть катализата расслаивается. Нижний слой — водный, верхний — смесь сильвана (94—98%) и тетрагидросильвана.

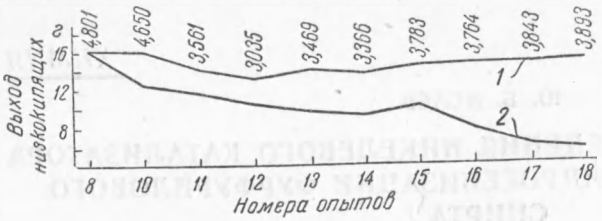
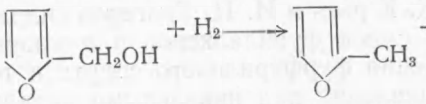


Рис. 1

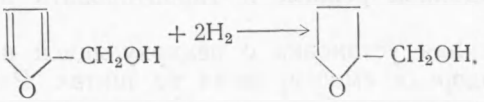
На рис. 1 показано изменение выходов низкокипящей части (в граммах) на протяжении опытов *8*, *10—18* (кривая *2*) и расход водорода (в литрах) (кривая *1*).

Низкокипящая часть обязана своим появлением реакции гидрогенолиза (I):



(I)

Из рис. 1 видно, что снижение выходов низкокипящих продуктов не означает вообще падения активности катализатора, так как расход водорода после достижения некоторого минимума (область опытов *11*, *12*, *13*) не только не снижается, но даже имеет тенденцию к повышению. Отсутствие снижения расхода водорода объясняется тем, что по мере уменьшения активности катализатора в отношении реакции гидрогенолиза увеличиваются выходы тетрагидрофурфурилового спирта, продукта гидрирования другой части молекул фурфурилового спирта — кратных связей гетероцикла — в соответствии с уравнением реакции (II):



(II)

Рефрактометрия высококипящей части катализата, вакуумная разгонка, а также исчерпывающее гидрирование до тетрагидрофурфурилового спирта говорят, что дело обстоит именно так.

На рис. 2 показано, относительное изменение количеств фурфурилового спирта, принявшего участие в превращениях после «созревания» катализатора (кривая *2*), и одновременное изменение количеств получающегося тетрагидрофурфурилового спирта (кривая *1*).



Рис. 2

На рис. 3 показано относительное изменение глубин превращения фурфурилового спирта от опыта к опыту по реакциям (I) (кривая *1*) и (II) (кривая *2*), а также по процессу в целом (кривая *3*), характеризующее изменение свойств катализатора в процессе его работы в выбранных нами условиях.

Из этих данных следует, что в процессе работы по принятой нами методике при одних и тех же температурных и объемно-скоростных условиях происходит изменение специфичности действия катализатора. После того как миновал период «созревания» (опыты *11*, *12*), активность катализатора в отношении реакции гидрогенолиза падает при одновременном возрастании активности в отношении гидрирования кратных связей. Говорить о благоприятствующем отравлении здесь нельзя, так как процесс не останавливается на той или иной стадии, тем более, что активность по процессу в целом примерно постоянна (опыты *12—18*).



Рис. 3

Можно пытаться рассматривать процесс как разновидность конкурирующего гидрирования, если принять во внимание, что водород распределяется между резко отличными друг от друга частями молекулы фурфурилового спирта. Однако остается тот факт, что одна реакция подавляется, очевидно, за счет другой, так как участвуют в превращении примерно одни и те же количества фурфурилового спирта.

Объяснение этого явления, названного нами «эффектом трансформации катализатора», можно искать в изменении адсорбирующей и деформирующей способности активных мест катализатора по отношению к различным частям одной и той же молекулы. При этом, с точки зрения мультиплетной теории А. А. Баландина ([7]), можно представить себе, что при «выбывании из строя» ряда активных центров образуется сетка активных центров новой конфигурации, на которой и происходит гидрирование кратных связей, что более обычно для никелевых катализаторов. Однако то, что общая глубина превращения фурфурилового спирта остается постоянной, скорее говорит о рекомбинации (или «перерождении» активных центров).

В свете наблюдений А. Б. Шехтер и И. И. Третьякова ([8]) и данных мультиплетной теории можно связать изменение характера активности катализатора с изменением его вторичной структуры вследствие поверхностной подвижности атомов.

Связано ли описанное явление с изменением, так сказать, «структуры» самого катализатора, той или иной степенью активации молекул реагирующего водорода и вещества, или обусловлено накоплением на катализаторе в процессе каталитической реакции примесей, влияющих на специфичность путем изменения, например, характера образующихся поверхностных соединений,— все это составит предмет дальнейшего изучения, направленного на уяснение причин специфичности действия катализаторов на примере аллилового спирта и других соединений. Сейчас нам ясно одно, что в этом случае и в случаях, аналогичных описанному, исследование катализатора на различных стадиях его работы комплексом современных методов может помочь решению проблемы приготовления катализаторов с наперед заданными свойствами, если только эти методы в состоянии будут констатировать те интимные изменения катализатора, которые связаны с изменением его отношения к различным частям молекулы.

Нам представляется необходимым учитывать также в случаях, подобных нашему, структурные особенности молекул реагирующего вещества.

Действительно, легкость гидрогенолиза в нашем случае будет обеспечиваться, видимо, и ослаблением σ-связи С — О боковой цепи под влиянием фуранового цикла, обладающего известным комплексом ароматических свойств (о влиянии ароматического ядра на прочность связей боковой цепи в толуоле см. [9]). Кроме того, если условно не считать фурановый цикл носителем ряда ароматических свойств, имеем σπ-сопряжение с вытекающими отсюда последствиями [10].

Уменьшение же глубины превращения по реакции (I) может быть связано с перераспределением плотностей электронных облаков в молекуле под влиянием изменившегося катализатора и соответствующим упрочнением связей боковой цепи.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
10 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, ДАН, 2, 60 (1933). [2] Н. И. Шуйкин, Е. М. Чиликина, ЖОХ, 6, 279 (1936). [3] Н. И. Шуйкин, В. И. Никифоров, П. А. Столяров, ЖОХ, 7, 1501 (1937). [4] Н. И. Шуйкин, В. И. Бунина, ЖОХ, 8, 663 (1938). [5] Н. И. Шуйкин, Е. В. Шемастина, Е. Д. Черкасова, ЖОХ, 8, 674 (1938). [6] Ю. К. Юрьев, И. П. Грагеров, ЖОХ, 19, 724 (1949). [7] А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909 (1929). [8] А. Б. Шехтер, И. И. Третьяков, Совещание по гетерогенному катализу. Тезисы докладов, 1953, стр. 37. [9] А. И. Шатенштейн, Л. Н. Васильева, Н. М. Дыхно, ЖФХ, 26, 193 (1954). [10] А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, 7, 132, 5 (1950).