

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 спрессованного и неспрессованного 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.

Табл. 1 показывает, что: 1) содержание Cl в солях не может быть объяснено явлениями адсорбции, так как в этом случае содержание Cl было бы больше в тех образцах, которые дают более вязкие растворы, следовательно, атомы Cl являются конечными группами макромолекулы; 2) за 4 дня длина цепи за счет гидролиза уменьшилась, судя по вязкости, в 0,88 : 0,4 = 6,3 раза, а по проценту Cl в 0,54 : 0,09 = 6 раз. В аналогичных опытах, проведенных с другими образцами сальварсана, произведение % Cl × η_{уд} = 0,074 (2-й опыт), % Cl × η_{уд} = 0,073 (3-й опыт);

Таблица 2

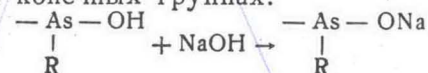
	Сальварсан с J _h =7,54, получен по Эрлиху		Сальварсан с J _h =7,94, получен по авт. свид. (*)	
	исходн.	после гидролиза	исходн.	после гидролиза
η _{уд}	1,63	0,13	2,98	0,24
Мол. вес	150 000	12 000	280 000	22 000
тп	700	56	1300	100
п	8,7	8,7	80	80
т	80	6,4	16	1,3
Число мостиков	79	5,4	15	0,3

среднее из этих трех опытов 0,075. Интересно, что хотя в упомянутых опытах исходный сальварсан был получен разными методами и имел разные J_h, все же произведение % Cl × η_{уд} практически не менялось.

Постоянство этого произведения позволяет определять мол. вес сальварсана по вязкости его раствора (0,12 г As в 100 мл 1 н HCl). Действительно: % Cl × η_{уд} = 0,075, а % Cl = 35,5 × 2 · 100 : мол. вес, откуда мол. вес = η_{уд} · 35,5 · 2 · 10 :

0,075 = 94 000 η_{уд}, а степень полимеризации (приблизенно, не учитывая веса кислородных мостиков, в пересчете на хлоргидрат) т × п = = 94 000 η_{уд} : 219,5 = 430 η_{уд}. Зная из величины J_h сальварсана величину п, легко подсчитать т. В табл. 2 представлены данные для описанных образцов сальварсана.

Обращает на себя внимание легкость гидролиза сальварсана с большим п — после гидролиза практически кислородных мостиков не остается. Образование кислородных мостиков при осаждении щелочного раствора сальварсана избытком HCl, повидимому, зависит от того, что при действии NaOH не только образуется фенолят, но происходит и замещение в конечных группах:



Так как образование кислородных мостиков происходит при действии на щелочной раствор только HCl (HBr), а не H₂SO₄, то вероятно, что при этом сперва образуется соединение, имеющее конечными группами атомы Cl, при взаимодействии которого с избытком Na-производного происходит удлинение цепи за счет образования кислородных мостиков.

В заключение отметим, что размыкание кислородных мостиков наблюдается и в щелочной среде, однако в этом случае реакция идет медленнее.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
27 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. Я. Крафт, И. А. Башук, ДАН, 65, № 4, 509 (1949); М. Я. Крафт, В. В. Катыхкина, ДАН, 66, № 2, 207 (1949); 66, № 3, 393 (1949). 2 Н. Freundlich, R. Sterm, Biochem. Zs., 138, 307 (1923); C. Voegtlin, J. Johnson, J. of Pharm. and Exp. Ther., 21, 210 (1923). 3 Z. Clemensiewicz, Bull. Soc. chim. de France, (4), 27, 820 (1920). 4 R. Hunt, J. Am. Med. Ass., 76, 854 (1921). 5 М. Я. Крафт, В. В. Катыхкина, ДАН, 99, № 1 (1954). 6 Авт. свид. № 12271, 1950 г.