

УДК 541.128 : 537.311

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

*М. А. Ряшёнцева и Х. М. Минаев*

Наиболее перспективными областями применения рения являются: электроника, радиотехника, электротехника, электровакуумная промышленность. Настоящий обзор посвящен использованию рения и его соединений в качестве катализаторов разнообразных реакций и в процессах органического синтеза.

Библиография — 107 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2050
II. Рений и его соединения с кислородом, серой и селеном (дегидрирование спиртов и восстановление разнообразных органических соединений)	2052
III. Рений на носителях (дегидрирование спиртов, превращения углеводородов и переработка нефтяных фракций)	2062
IV. Смешанные рениевые катализаторы (жидкофазное гидрирование, превращения углеводородов и реформинг бензиновых фракций)	2067

## I. ВВЕДЕНИЕ

Среди редких элементов особое место занимает открытый в 1925 г. рений<sup>1, 2</sup>. Как известно, рений был предсказан Д. И. Менделеевым и назван им дви-марганцем. Рений расположен в VII группе периодической системы, имеет порядковый номер 75, атомный вес 186,3, радиус атома 1,361 Å, гексагональную решетку с параметрами  $a=2,765$  Å,  $c=4,470$  Å,  $c/a=1,61$ . По температуре плавления (3170°) рений занимает третье место после алмаза и вольфрама и по своим физическим свойствам близок к тугоплавким металлам VI группы. Наличие на 4d-оболочке пяти электронов, участвующих, наряду с двумя электронами б3-слоя, в образовании валентных связей, делает рений весьма реакционноспособным элементом. По химическим свойствам рений схож с металлами VII группы, в первую очередь с марганцем. Металл устойчив к окислению и обладает значительной коррозионной стойкостью во влажных и агрессивных средах. Из его соединений с кислородом, серой и селеном наиболее устойчивы соединения четырех- и семивалентного рения типа  $\text{ReX}_2$  и  $\text{Re}_2\text{X}_7$ , где  $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$ . По химии рения и его свойствам опубликован ряд обзоров<sup>3-19</sup>.

Рений уже нашел применение как материал для электроконтактов, покрытий металлов, сплавов с особыми физическими свойствами, легирующих добавок в жаропрочных сплавах и т. п. Спрос на рений и его соли продолжает непрерывно возрастать как в СССР, так и в США, ГДР, Англии и Франции.

В США<sup>17</sup> уже в 1957 г. добывали 1000 т рения. Это объясняется тем, что в США размещены основные запасы рения. Проблема замены платины в катализаторах другими металлами в некоторых странах, обладающих незначительными ее запасами, стоит достаточно остро. В качестве одного из возможных ее заменителей можно рассматривать и рений. Соседство рения в периодической системе с металлами платиновой групп-

пы, обладающими высокой катализитической активностью в большинстве процессов в присутствии водорода, позволяет ожидать от рения свойств, близких к свойствам этих элементов, а именно, способности катализировать реакции гидрирования и дегидрирования, активировать непредельные связи, промотирующего действия и др. Широко изучаются свойства рения, нанесенного на различные носители. При создании активной поверхности важно ввести такой металл, который бы не подвергался рекристаллизации в процессе катализа. Поэтому особенно целесообразно добавлять металл с высокой температурой плавления, который благодаря этому свойству способен противостоять старению. Поскольку рений обладает высокой температурой плавления и значительной плотностью, он с этой точки зрения представляет большой интерес.

Следует отметить, что до 30-х годов катализитические свойства рения систематически не исследовались, и сведения о них встречались лишь в патентной литературе. Это, вероятно, связано также с тем, что рений был открыт сравнительно недавно и процесс получения его был дорогостоящим.

Так, в многочисленных патентах<sup>20-28</sup> рекомендуется применять рений как катализатор хлорирования метана до хлороформа, сульфид рения на активированном угле — для дегидрогенизации топлив под давлением и синтеза аммиака. В присутствии  $Re_2S_7$  получают дейтерий из  $D_2O$  обменом с водородом. Окись рения и его соли предложено использовать для окисления двуокиси серы в серный ангидрид; коллоидальный рений, взятый в большом избытке по отношению к веществу, — для восстановления этиленовых связей малеиновой и коричной кислот. Быстрый изотопный обмен между водой и дейтерием наблюдали на катализаторе гептасульфид рения на угле<sup>29</sup>. Обмен дейтерия на водород в тяжелой воде происходит также в присутствии металлического рения<sup>30, 31</sup>. Использование рения в качестве катализатора окислительных процессов, как правило, не дает положительных результатов вследствие большой летучести его окислов в окислительной среде<sup>32</sup>. Однако окись теллура с добавкой 5% окиси рения<sup>33</sup> используется при селективном окислении метильной или метиленовой групп, соседних с двойной или тройной связью, фенильным радикалом или гидроксильной группой. При окислении пропилена воздухом в акролеин<sup>34, 35</sup> выход последнего составляет ~16% на катализаторе с добавкой окиси рения и лишь ~2% без добавки. Высокой активностью обладают сплавные катализаторы при парофазном окислении двуокиси серы в серный ангидрид<sup>36, 37</sup>. Введение в них небольших количеств рения приводит к увеличению их катализитической активности, улучшению стабильности и сопротивляемости к отравлению. Так, вольфрам мало активен при окислении двуокиси серы в серный ангидрид, при добавлении к нему 10% рения он становится активным. В присутствии этого сплава, нанесенного на стеклянную вату, окисление протекает на 75%, в то время как без рения — лишь на 30%. При окислении аммиака<sup>34, 35</sup> сплав платины с рением дает более высокий выход продукта и обладает большей однородностью и сопротивляемостью к отравлению по сравнению с платиновым катализатором. В водных растворах<sup>33</sup> окислы рения можно применять при окислении нитритов в нитраты, сульфитов — в сульфаты.

К 30-м годам относятся также работы Тропша и Касслер<sup>38, 39</sup>, которые изучали гидрирование этилена в этан и получение метана из  $CO_2$  и  $H_2$  и показали значительное увеличение активности медного катализатора с введением в него рения. Авторы также указывают на возможность гидрогенизации непредельных углеводородов, содержащих не менее трех углеродных атомов. Шмидт<sup>40</sup> отметил, что рений по своей дегидрирующей способности уступает платине, палладию и никелю.

Как видно из сказанного выше, сведения о катализитических свойствах рения были лишь отрывочными. В период 40-х и особенно с 60-х годов, в связи с большей доступностью рения, катализитические свойства рения и его соединений стали широко изучать как в нашей стране, так и за рубежом.

## II. РЕНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ, СЕРОЙ И СЕЛЕНОМ (Дегидрирование спиртов и восстановление разнообразных органических соединений)

Платонов с сотр.<sup>41-49</sup> показали, что мелкораздробленный рений при комнатной температуре мало активен в реакции гидрирования малеиновой кислоты и циклогексена. При повышении температуры до 250° он катализирует гидрирование бензола, циклогексена, нитробензола и оксиазота. Из циклогексена образуется до 22% циклогексана<sup>41</sup>. Авторами<sup>41</sup> разработан простой, так называемый «азотнокислый» метод получения дисперсного и активного рения из перрената аммония. На дисперсном рениевом катализаторе<sup>42, 43</sup> дегидрогенизацией изопропилового спирта получен ацетон, при 400° его выход составлял 85%; из *n*-пропилового спирта с выходом 20,8% получен пропионовый альдегид. На рениевом катализаторе изопропиловый спирт дегидрируется значительно легче, чем *n*-пропиловый<sup>43</sup>, но труднее, чем *n*-бутиловый спирт<sup>44</sup>. Изучена также дегидрогенизация изоамилового спирта<sup>45</sup>. При этом в катализатах отсутствуют побочные продукты (кислоты, эфиры, непредельные соединения). Из циклогексанола<sup>47</sup> при 450° образуется до 25% циклогексана, незначительные количества циклогексена, бензола и следы фенола. Известные катализаторы дегидрогенизации спиртов, такие, как плата-на, никель, цинк и медь, показали меньшую активность и избирательность.

Дегидрирующая активность рениевого катализатора изучена<sup>45</sup> на примере разложения муравьиной кислоты по схеме:  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Активность рениевого катализатора близка к активности губчатых Pt-, Pd- и Cu-катализаторов или превышает ее. При 100, 175, 230 и 250° процент распада до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  равен соответственно 8,7, 57,5, 100 и 100%.

Бродбент с сотр.<sup>50-55</sup> изучали катализитическую активность рениевых катализаторов в условиях жидкофазного гидрирования более ста органических соединений. В качестве катализаторов были исследованы следующие соединения рения: (А) рениевая чернь, полученная восстановлением  $\text{Re}_2\text{O}_7$  *ex situ*; (Б) рениевая чернь, полученная восстановлением  $\text{Re}_2\text{O}_7$  *in situ*<sup>50</sup>; (В)  $\text{Re}_2\text{O}_3$ , восстановленный боргидридом натрия<sup>51</sup>; (Г) тетрагидропирановый комплекс  $\text{Re}_2\text{O}_7$ <sup>52</sup>; (Д)  $\text{ReO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ <sup>53</sup>; (Е)  $\text{ReO}_3$ <sup>54</sup>; (Ж)  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>55</sup>. Найдены оптимальные условия восстановления (температура, давление и время реакции) и подобраны соответствующие растворители. Для сравнения перечисленных выше катализаторов в табл. 1 приведены данные для тех случаев, когда восстановление является почти количественным.

Как видно из табл. 1, многие из исследованных рениевых катализаторов обладают значительной активностью. Если сравнить условия гидрирования, а именно: температуру, время реакции и давление, то можно выявить лучшие катализаторы. Например, для восстановления двойной связи гексена-1 в гексан таким является рениевая чернь *in situ* (Б); для восстановления 2,4,4-триметилпентена-1 в 2,4,4-триметилпентан — тетрагидропирановый комплекс  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (Г) и  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ж); малеиновой кислоты в янтарную — рениевая чернь *ex situ* (А) и  $\text{Re}_2\text{O}_3$  (В); для восстановления двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  в боковой цепи стирола в этилбензол —  $\text{Re}_2\text{O}_3$  (Б), циклогексанона в циклогексанол —  $\text{ReO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ж);

ТАБЛИЦА 1

Сравнение активности рениевых катализаторов в реакции восстановления различных органических соединений

№ п/п	Исходное соединение	Ката- лизатор	Условия реакции					Выход, вес. %	Продукт реакции
			растворитель	<i>t</i> , °C	давление водорода, атм	время, час.	8		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	Гексен-1	Б	Без растворителя	100	156	2,5	100	<i>n</i> -Гексан	
		В	То же	68	220	7,0	100		
		Б	»	154	200	2,0	100		
		Е	»	95	205	15,0	100		
		Ж	»	119	200	2,5	100		
2	Гексен-2	В	»	110	239	4,0	100	<i>n</i> -Гексан	
		Г	»	122	245	3,0	100		
		Ж	»	151	200	3,0	100		
3	2, 4, 4-Тритети- пентен-1	В	»	140	252	2,5	100	2, 4, 4-тритети- пентан	
		Г	»	91	218	3,0	100		
		Ж	»	200	200	0,5	100		
4	Малеиновая кис- лота	А	Диоксан	148	177	2,5	100	Янтарная кисло- та	
		Б	Без растворителя	196	286	12,0	91		
		В	Вода	130	258	1,0	100		
		Д	Петролейный эфир	105	200	8,0	100		
5	Стирол	А	$C_2H_5OH$	108	156	3,5	100	Этилбензол	
		Б	$C_2H_5OH$ —	109	165	4,0	86		
		В	$C_2H_5OH$	25	194	6,0	100		
		В	$C_2H_5OH$	66	214	1,5	100		
		Г	$C_2H_5OH$	107	255	2,0	100		
		Д	$C_2H_5OH$	94	200	5,0	100		
		Е	Циклогексан	135	205	40,0	100		
6	Циклогексанон	Б	Без растворителя	154	270	3,0	100	Циклогексанол	
		Г	$C_2H_5OH$	113	248	5,0	100		
		Д	Без растворителя	115	200	12,0	100		
		Ж	То же	119	200	2,5	100		
		А	Циклогексан	125	249	24,0	92		
7	Азобензол	Е	То же	195	205	15,0	96	Анилин	
		Б	Циклогексан	125	249	24,0	92		
8	Циклогексен	Г	$C_2H_5OH$	151	264	13,0	100	Циклогексан	
		Д	Без растворителя	132	200	6,0	100		
		Е	То же	131	205	4,0	100		
		Ж	»	105	200	16,0	100		
9	Бензол	Г	»	160	242	10,0	100	Циклогексан	
		Д	»	177	200	14,0	100		
		Е	»	240	205	4,0	100		
10	Кротоновый аль- дегид	Д	$C_2H_5OH$	148	200	8,0	100	<i>n</i> -Бутиловый спирт	
		Е	Циклогексан	147	205	16,0	100		
		Ж	$C_2H_5OH$	140	200	20,0	100		
11	Бутанон-2	Д	Без растворителя	100	200	4,0	100	Бутанол-2	
		В	То же	72	217	3,0	100		
		Ж	»	100	200	2,5	100		
12	Этилбензоат	Б	Циклогексан	250	290	48,0	89	Бензиловый спирт	
		Е	То же	237	205	80,0	93		
13	Ацетофенон	А	$C_2H_5OH$	60	143	18,0	78	Метилфенилкар- бонил	
		В	$C_2H_5OH$	150	255	1,0	100		
14	Этилацетат	Б	Без растворителя	148	191	11,0	100	Этиловый спирт	
		Е	То же	175	205	50,0	84		
15	Уксусная к-та	Б	$H_2O$	150	168	10,0	100	Этиловый спирт	
		Ж	$H_2O$	145	200	4,5	100		
16	Каприловая к-та	Б	$H_2O$ /диоксан	163	193	14,0	100	<i>n</i> -Октиловый спирт	
		Е	Циклогексан	144	205	7,0	100		
		Ж	$H_2O$	173	200	5,0	100		

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

№ п/п	Исходное соединение	Ката- лизатор	Условия реакции				Выход, вес. %	Продукт реакции
			растворитель	<i>t</i> , °C	давление водорода, атм	время, час.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	Каприловая к-та	Б Ж	H <sub>2</sub> O/диоксан H <sub>2</sub> O	137 173	173 200	3,5 6,0	100 100	<i>n</i> -Дециловый спирт
18	Лауриновая кислота	Б Ж	H <sub>2</sub> O/диоксан H <sub>2</sub> O	160 177	186 200	10 7	100 100	<i>n</i> -Додекиловый спирт
19	Бензойная кислота	Б Ж	Бензол H <sub>2</sub> O	254 198	190 200	15 10	91 100	Толуол
20	Гидразобензол	Б Е	Циклогексан То же	185 185	280 205	42 33	97 100	Анилин
21	Нитробензол	А Б В Е Ж	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH— Без растворителя C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH Без растворителя То же	100 165 75 226 106	143 143 195 205 200	3 3 4 25 7	100 100 100 100 100	Анилин
22	Трифторуксусная кислота	Б	H <sub>2</sub> O	207	300	18,5	100	Трифторэтанол
23	Гептафтормасляная кислота	Б	H <sub>2</sub> O	190	302	17	70	Гептафторбутиловый спирт
24	Фенилуксусная кислота	Б	Без растворителя	149	160	14	78	β-Фенилэтиловый спирт
25	Молочная кислота	Б	То же	150	258	8	84	Пропиленгликоль
26	Левулиновая кислота	Б	»	106	150	18	71	β-Валероацетон
27	β-Аланин	Б	H <sub>2</sub> O	250	210	32	92	Пропиловый спирт
28	Глутаровая кислота	Б Б	Диоксан H <sub>2</sub> O	210 250	184 179	5 50	82 100	Пентандиол-1,5 Пентандиол-1,5
29	N-Этилацетамид	Б	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	245	352	22	96	N, N-Диэтиланилин

при восстановлении двойной связи N=N азобензола в анилин — ReO<sub>3</sub> (Е); двойной связи C=C в циклогексене в бензол и циклогексан — ReO<sub>3</sub> (Е); для восстановления C=C-связи карбонильной группы кротонового альдегида в *n*-бутиловый спирт — ReO<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O (Д), бутанона-2 в *n*-бутиловый спирт — ReO·2H<sub>2</sub>O (Ж), этилбензоата в бензиловый спирт — рениевая чернь *in situ* (Б); ацетофенона в метилфенилкарбинол — Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (В), этилацетата в этиловый спирт — рениевая чернь *in situ* (Б). Лучшими катализаторами для восстановления карбонильной группы в кислотах уксусной, каприловой и лауриновой в соответствующие спирты является ReO·2H<sub>2</sub>O (Ж); капроновой кислоты в *n*-дециловый спирт — рениевая чернь *in situ* (Б); бензойной кислоты в толуол — ReO·2H<sub>2</sub>O (Ж); восстановления амино- и нитрогрупп, а также гидрозобензола в анилин — рениевая чернь *ex situ* (А). Авторами<sup>50</sup> также найдены условия синтеза ряда ценных спиртов из соответствующих кислот (табл. 1, № 22—28).

При сравнении<sup>50</sup> активности рениевых катализаторов с другими известными катализаторами гидрирования — Ni-Ренея, PtO<sub>2</sub> и CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> оказалось, что рениевые катализаторы уступают PtO<sub>2</sub> и Ni-Ренея при восстановлении нитробензола в анилин, стирола в этилбензол, циклогек-

санона в циклогексанол. Однако рениевые катализаторы уникальны по активности при восстановлении кислот в спирты.

Используя различные катализаторы на основе окиси рения, можно получать с высокими выходами и другие ценные продукты. Как видно из табл. 2,  $\text{Re}_2\text{O}_3$ , восстановленный боргидридом натрия (В), может быть использован для восстановления связи  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{NO}_2$ -группы при наличии в молекуле атомов хлора и брома, например *p*-хлорстиrolа в *p*-хлорэтилбензол и *p*-бромнитробензола в *p*-броманилин, тетрагидронирановый комплекс  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , в отличие от других рениевых катализаторов, способствует гидрированию ароматического кольца (см. табл. 2, соединения 6, 7, 9, 10). Показано, что в присутствии  $\text{ReO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (Д) олефиновая связь восстанавливается быстрее, чем карбонильная (14,15) и карбоксильная группы (16—18),  $\text{ReO}_3$  (Е) — активный катализатор восстановления различных карбоновых кислот (19—22) в соответствующие спирты, а также амидов (28—30) в алкиламины. Примечательной является способность этого катализатора селективно восстанавливать даже карбоксильные группы без затрагивания ароматического кольца (26, 29, 30). Из примеров, приведенных в табл. 2, видно, что катализатор  $\text{ReO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , восстановленный щелочными металлами в этиламине, — лучший из рениевых катализаторов в реакции гидрогенизации карбоновых кислот в спирты (32—34), восстановления нитросоединений в амины (39—42) и кетонов в спирты (44—56).

Баландин, Карпейская и Полковников<sup>56</sup> с выходом 100% осуществили гидрирование циклогексена, октена, бензола и ацетона на скелетном рениевом катализаторе при давлении водорода 100—130 атм и температуре 160—180°. На этом катализаторе уже при комнатной температуре и атмосферном давлении авторы наблюдали полное восстановление деметилового эфира малеиновой кислоты.

В одной из работ Платонова<sup>46</sup> впервые были сообщены интересные данные о том, что типичные катализитические яды —  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ , добавленные в определенных количествах, активируют рениевые катализаторы. Это влияние прослежено на примере дегидрирования этилового спирта. При 500° из этилового спирта в присутствии рениевого катализатора образуется 30,7% уксусного альдегида и 0,9% этилена. При концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{As}_2\text{O}_3$ , равной 0,004 моля на 1 моль спирта, в тех же условиях в катализате обнаружено 47,8 и 6,1 ( $\text{H}_2\text{S}$ ); 43 и 3,8% ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) альдегида и этилена соответственно. При дальнейшем повышении концентрации ядов до 0,008 молей на 1 моль спирта выход альдегида падает. Если на рениевом катализаторе формальдегид полностью разлагается, то на рениевом катализаторе в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{As}_2\text{O}_3$  распад формальдегида не наблюдается<sup>57</sup> и при 400° обнаружено 41,7 и 30,2%  $\text{CH}_2\text{O}$  соответственно. В продуктах катализитического превращения циклогексанола<sup>47</sup> в основном обнаружен фенол, в то время как на дисперсионном рении — циклогексанон. Все вышеизложенное привело к изучению сульфида рения в качестве катализатора.

Изучена<sup>58</sup> дегидрогенизация спиртов в альдегиды и кетоны в присутствии сульфида рения. Из метилового, этилового и изопропилового спиртов при 400, 550 и 500° образуется соответственно 53,2, 53,5 и 91,4%, альдегида или кетона; из циклогексанола при 500° — 78,8% фенола и 6,7% циклогексанона. Авторы<sup>58</sup> высказывают предположение о том, что в основе ценных катализитических свойств  $\text{ReS}_2$  лежит сходство его кристаллической решетки с решеткой  $\text{MoS}_2$ , который нашел широкое применение в качестве катализатора ряда процессов. Таким образом, с помощью  $\text{ReS}_2$  можно с высокими выходами из соответствующих спиртов получать формальдегид, ацетальдегид и ацетон.

ТАБЛИЦА 2

Восстановление органических соединений (с выходом более 60%) в присутствии катализаторов различного состава на основе окиси рения

№ п/п	Исходное соединение	Растворитель	Температу- ра, °C	Давление, атм	Время ре- акции, час.	Выход, вес. %	Продукт реакции	Катализатор
1	<i>p</i> -Хлорстирол	$C_6H_5OH$	34	197	11,0	100	<i>p</i> -Хлорэтилбензол	$Re_2O_3$ (В)
2	Пентанол-3	$C_2H_5OH$	90	220	4,0	89	Пентанол-3	$Re_2O_3$ (В)
3	<i>p</i> -Бромнитробензол	$C_6H_5OH$	124	222	5,5	100	<i>p</i> -Броманилин	$Re_2O_3$ (В)
4	Капронитрил	Без растворителя	240	306	7,0	69	Тригексиламин	$Re_2O_7$ (Г)
5	Изомасляная кислота	То же	255	311	3,0	70	<i>i</i> -Бутиловый спирт	$Re_2O_7$ (Г)
6	Толуол	» »	174	242	15,0	100	Метилциклогексан	$Re_2O_7$ (Г)
7	Кумол	» »	148	255	11,0	71	<i>i</i> -Пропилциклогексан	$Re_2O_7$ (Г)
8	<i>trans</i> -Бутилбензол	» »	195	272	9,0	100	<i>trans</i> -Бутилциклогексан	$Re_2O_7$ (Г)
9	<i>p</i> -Ксиол	» »	162	240	3,0	89	1,4-Диметилицклогексан	$Re_2O_7$ (Г)
10	Фенол	Циклогексан	170	260	15,0	92	Циклогексанол	$Re_2O_7$ (Г)
11	4-Нитрофениловый эфир	Без растворителя	160	240	3,0	100	4-Аминодифениловый эфир	$Re_2O_7$ (Г)
12	Дифенилметан	То же	208	274	9,0	70	Циклогексилфенилметан	$Re_2O_7$ (Г)
13	Ацетофенон	» »	143	200	8,0	64	Метилфенилкарбонол	$ReO_2 \cdot 2H_2O$ (Д)
14	Гексен-5-он-2	» »	166	200	6,0	100	Гексанол-2	$ReO_2 \cdot 2H_2O$ (Д)
15	2-аллилциклогексанон	» »	168	200	10,0	72	2-Пропилциклогексанон	$ReO_2 \cdot 2H_2O$ (Д)
16	Кротоновая кислота	Петр. эфир	188	200	7,0	68	Бутилбутират	$ReO_2 \cdot 2H_2O$ (Д)
17	Винилуксусная кислота	То же	161	200	12,0	100	Масляная кислота	$ReO_2 \cdot 2H_2O$ (Д)
18	Левулиновая кислота	Без растворителя	152	200	12,0	100	$\gamma$ -Валеролактон	$ReO_2 \cdot 2H_2O$ (Д)
19	Масляная кислота	Циклогексан	144	205	10,0	100	<i>n</i> -Бутиловый спирт	$ReO_3$ (Е)
20	Кротоновая кислота	$H_2O$	146	205	10,0	80	<i>n</i> -Бутиловый спирт	$ReO_3$ (Е)
21	Валериановая кислота	Без растворителя	145	205	11,0	75	<i>n</i> -Амиловый спирт	$ReO_3$ (Е)
22	Ундесиленовая кислота	$H_2O$	156	205	12,0	100	<i>n</i> -Ундесиленовый спирт	$ReO_3$ (Е)
23	<i>n</i> -Бутиловый эфир масляной кислоты	Без растворителя	218	205	28,0	100	<i>n</i> -Бутиловый спирт	$ReO_3$ (Е)
24	Пентанон-3	То же	161	205	1,0	100	Пентанол-3	$ReO_3$ (Е)
25	Бутандион-2,3	$C_2H_5OH$	204	205	10,0	73	Бутандиол-2,3	$ReO_3$ (Е)
26	Бензальдегид	Циклогексан	124	205	20,0	88	Бензиловый спирт	$ReO_3$ (Е)
27	Нитроциклогексан	Без растворителя	234	205	36,0	68	Циклогексиламин	$ReO_3$ (Е)
28	Ацетамид	Циклогексан	200	205	18,0	88	Этиламин	$ReO_3$ (Е)
29	Бензамид	$C_6H_5OH$	220	205	49,0	69	Бензиламин	$ReO_3$ (Е)
30	Ацетанилид	Циклогексан	185	205	31,0	71	<i>N</i> -этиланилин	$ReO_3$ (Е)
31	Гексен-5-он-2	$C_2H_5OH$	81	200	6,0	72	Гексанон-2	$ReO \cdot 2H_2O$ * (Ж)
32	Пропионовая кислота	$H_2O$	162	200	6,0	100	<i>n</i> -Пропиловый спирт	$ReO_3$ (Е)
33	Изомасляная кислота	$H_2O$	172	200	5,0	95	<i>i</i> -Бутиловый спирт	$ReO_3$ (Е)
34	Валериановая кислота	$H_2O$	168	200		87	Амиловый спирт	$ReO_3$ (Е)

35	4-Фенилбутен-2	Без растворителя	171	2,5	Бутилбензол	ReO <sub>3</sub> (E)
36	Пиридин	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	205	200	Пиридин	ReO <sub>3</sub> (E)
37	Гексен-5-он-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	68	200	Гексанон-2	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O* (Ж)
38	2,Аллилциклогексанон	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	125	200	2-Пропилициклогексанон	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O* (Ж)
39	Нитроциклогексан	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	120	200	Циклогексиламин	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
40	Нитроацетофенон	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	110	200	<i>m</i> -Аминоацетофенон	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
41	<i>m</i> -Нитробензальдегид	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	118	200	<i>m</i> -Аминобензальдегид	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
42	Пропилический спирт	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	124	200	<i>n</i> -Пропилический спирт	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
43	Ацетон	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	142	200	2-Пропанол	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)***
44	3-Метилбутанон-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78	200	3-Метилбутианол-2	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
45	Пентанон-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	198	200	Пентанол-2	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
46	Пентанон-3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	136	200	Пентанол-3	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
47	4-Метилпентанон-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	160	200	4-Метилпентанол-3	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
48	Гексанон-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	180	200	Гексанол-2	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
49	Гексанон-2,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	135	200	Гексанол-2,5	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
50	Гексанон-2,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	121	200	Гексанол-2,5	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
51	Гептанон-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	172	200	Гептанол-3	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
52	Гептанон-3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	152	200	Гептанол-3	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
53	Гептанон-4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	186	200	Гептанол-4	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
54	Циклогептанон	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	175	200	Циклогептанол	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
55	Октанон-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	130	200	Октанол-2	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)
56	Нонанон-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	178	200	Нонанол-2	ReO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Ж)

Сульфиды рения — ReS<sub>2</sub> и Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> — как катализаторы жидкофазного гидрирования были широко исследованы в работах Бродбента с сотр.<sup>59</sup> Гидрирование проводили в бомбе, куда загружали 0,5 моля гидрируемого соединения, растворитель и катализатор в количестве 2,5 г на 1 моль взятого вещества, под давлением водорода от 56 до 300 атм. В табл. 3 приведены условия и результаты реакции в присутствии гепта- и дисульфидов рения. Как видно из табл. 3, на Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> наблюдается восстановление стирола в этилбензол, диметилфенилкарбонола в кумол, малеиновой кислоты в янтарную, нитробензола в анилин, *p*-нитробромбензола в *p*-броманилин, аллилфенилсульфида в *p*-пропилфенилсульфид, дифенилдисульфида в тиофенол. Карбонильная двойная связь (ацетофенон) восстановливается труднее, чем углерод-углеродная двойная связь (стирол). При гидрировании сераорганических соединений не наблюдается разрыва C—S-связи. Так, из аллилфенилсульфида получается только *p*-пропилфенилсульфид, из дифенилдисульфида — тиофенол, из тиофена — тиофан. Если вести процесс в более жестких условиях, а именно при 300°, то из тиофенола образуется циклогексан и бензол, а из дифенилсульфида — бензол. Нитрогруппа легко восстанавливается при комнатной температуре или при небольшом нагревании. Дисульфид рения уступает по своей активности гептасульфиду рения. Активность рений-

\* Восстановлен этиламидом литья.

\*\* Восстановлен литьем в жидком аммиаке.

\*\*\* Восстановлен патрам в жидком аммиаке.

ТАБЛИЦА 3

## Гидрирование в присутствии сульфидных катализаторов

Исходные вещества	Количество катализатора, г/моль исходного вещества	Растворитель	Давление, atm	Температура, °C	Время, час.	Продукт восстановления	Выход, %
Катализатор $\text{Re}_2\text{S}_7$							
Стирол	2,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	120	100—135	1	Этилбензол	100
Фенилацетилен	2,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	133	106—135	1,75	Этилбензол	70
Диметилфенилкарбонил	2,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	140	130	0,33	Кумол	100
Циклогексен	0,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	140	240	3	Циклогексан	92
Малеиновая кислота	1,0	$\text{H}_2\text{O}$	91	150	5	Янтарная кислота	100
Ацетофеон	2,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	160	216—230	0,17	Этилбензол	85
Нитробензол	2,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	133	25	6	Анилин	100
Нитробензол	2,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	133	60—100	0,5	Анилин	100
<i>p</i> -Нитробромбензол	2,5	Метилцеллозольв	133	60	0,5	<i>p</i> -Броманилин	100
Бромбензол	2,5	То же	190	225—250	3	{ Бромбензол Бензол	89 11
Амилфенилсульфид	2,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	133	150—160	0,5	Пропилфенилсульфид	100
Дифенилсульфид	2,5	Без растворителя	160	280—300	2	Бензол	94
Дифенилдисульфид	2,5	Метилцеллозольв	154	165—195	1	Тиофенол	100
Тиофен	2,5	Без растворителя	140	230—260	3,75	{ Тиофан Бутилмеркаптан	70 0
Катализатор $\text{ReS}_2$							
Стирол	1,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	140	150—180	1	Этилбензол	63
Нитробензол	0,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	125	110—200	2	Анилин	94
Аллилфенилсульфид	2,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	160	240—245	1	<i>p</i> -Пропилфенилсульфид	91

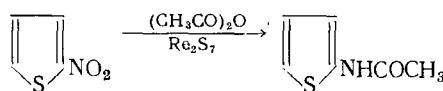
сульфидных катализаторов была сравнена в ряде реакций с активностью известных катализаторов — сульфидов молибдена и кобальта<sup>59</sup>. Как следует из сравнения, наиболее активным катализатором гидрирования оказался  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , далее следует  $\text{ReS}_2$ , а затем уже  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CoS}_x$ . Полисульфид кобальта обладает высокой активностью, близкой к активности  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , лишь при восстановлении нитробензола в анилин.

Таким образом,  $\text{Re}_2\text{S}_7$  оказался активным катализатором жидкофазного гидрирования. В его присутствии наблюдается количественное восстановление стирола, циклогексена, малеиновой кислоты, нитробензола, *p*-нитробромбензола и дифенилсульфида.

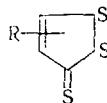
Баландин, Соколова и др.<sup>60</sup> изучали катализитическое восстановление хлорнитробензолов в присутствии  $\text{Re}_2\text{S}_7$  (от 2 до 10% от веса хлорнитробензолов) при 100—123°, время реакции 40—60 часов. Из *p*-хлорнитробензола, 3,4-дихлорнитробензола и 2,4,5-трихлорнитробензола получены соответствующие хлоранилины с выходом 100% (по данным хроматографии).

Как известно, катализитическое восстановление функциональных групп в сернистых соединениях осуществить довольно трудно ввиду того, что отравлению двухвалентной серой в большей или меньшей степени подвергаются все известные катализаторы. Однако  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и здесь показал высокую активность<sup>61</sup>.

Аретос и Виалле<sup>62</sup> осуществили восстановление 2-нитротиофена до 2-ацетиламиноиофена при 100° в присутствии уксусного ангидрида:

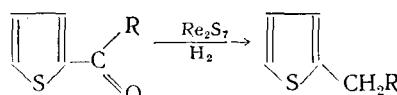


Тиофеновый цикл гидрировали при 200°. При этом получали тиофан и 2-метилтиофан. Осуществлено также гидрирование различных 1,2-дитиол-3-тиононов при 180—200°:



где R=4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 5-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и 5-p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. В каждом случае наблюдали раскрытие цикла с образованием бензола и тиола.

Селективное восстановление карбонильной группы в тиофеновом ряду было осуществлено Ряшенцевой, Калиновским, Миначевым и Гольдфарбом<sup>63, 64</sup>. При 170—190° в автоклаве при давлении водорода 100—130 атм в присутствии гептасульфида рения в диоксане из 2-тиофенальдегида и 2-ацетотиенона удается получить 2-метилтиофен и 2-этилтиофен с выходом 50 и 80% соответственно:

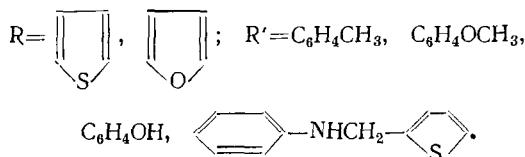


где R=H, CH<sub>3</sub>.

Этими авторами<sup>65, 66</sup> были также найдены условия селективного восстановления азометиновой связи  $-\text{C}=\text{N}-$ , при которых тиофеновые и ароматические циклы не затрагиваются. Этим способом из N-тенилiden-*p*-толуидина, N-тенилиден-*p*-анизидина, N-тенилиден-*p*-аминофенола, N-фурфурилиден-*p*-толуидина и N,N'-дитенилиден-*p*-фенилендиамина получены соответствующие вторичные амины по схеме:



где



В табл. 4 представлены данные по восстановлению азометинов в соответствующие вторичные амины в присутствии 100 мг Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> в диоксане при давлении водорода 130 атм.

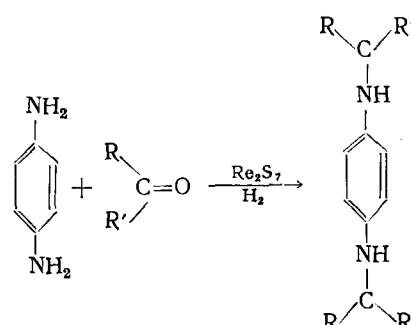
Из данных табл. 4 следует, что наличие в исходном азометине остатков *p*-толуидина, *p*-анизидина и *p*-аминофенола практически не оказывает влияния на избирательность гидрирования азометиновой связи: восстановление происходит при 150—170° в течение 3 часов в присутствии 1,5—2 г Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub> на 1 г-моль азометина. Если в исходный азометин вместо остатка тиофена ввести фуран, то гидрирование азометиновой связи в сопоставимых условиях затрудняется, и выход соответствующего вторичного амина составляет ~40%. Было показано, что катализатор можно использовать повторно.

ТАБЛИЦА 4

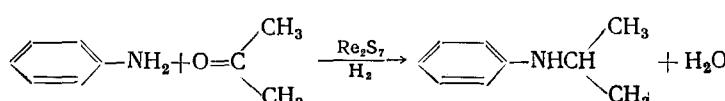
Исходное вещество, г	Температура реакции, °C	Выход продуктов реакции, %	
		вторичный амин	первичный амин
N-Тенилиден- <i>p</i> -толуидин (10)	170 <sup>a</sup>	55	10
	170 <sup>b</sup>	60	10
N-Тенилиден- <i>p</i> -анизидин (10)	150	55	10
	200	20	60
N-Тенилиден- <i>p</i> -аминофенол (5)	150	60	
N-Фурфурилиден- <i>p</i> -толуидин(10)	150	39	10
	150 <sup>b</sup>	40	12
	150 <sup>c</sup>	40	13
	150 <sup>d</sup>	25	14
	150 <sup>e</sup>	29	14
N, N'-Дитенилиден- <i>p</i> -фенилендиамин (5)	170	22	

<sup>a</sup> Давление 125 атм; <sup>b</sup> давление 170 атм; <sup>c</sup> Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, 150 мг; <sup>d</sup> Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, 200 мг; <sup>e</sup> в бензole; <sup>e</sup> в *n*-гексане.

Ряшенцева, Миначев и Гейдыш<sup>67, 68</sup> изучали алкилирование *p*-фенилендиамина и его комплекса с гидрохиноном кетонами: ацетоном, метил-этилкетоном и циклогексаноном в присутствии Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Алкилирование проводили во вращающемся автоклаве при 150—200°, давлении водорода 100—130 атм в течение 2,5—3 часов. С выходом 60—94% были выделены N,N'-ди-*i*-пропил-, N,N'-ди-*i*-бутил- и N,N'-дициклогексил-*p*-фенилендиамины и их комплексы с гидрохиноном. Лучшие результаты были получены при использовании трехкратного избытка кетона. Алкилирование происходит по схеме:



Довелл и Гринфилд<sup>69</sup> использовали гептасульфид рения для восстановительного алкирования анилина ацетоном с целью получения N-*i*-пропиланилина:



### Гидрирование в присутствии $Re_2Se_3$

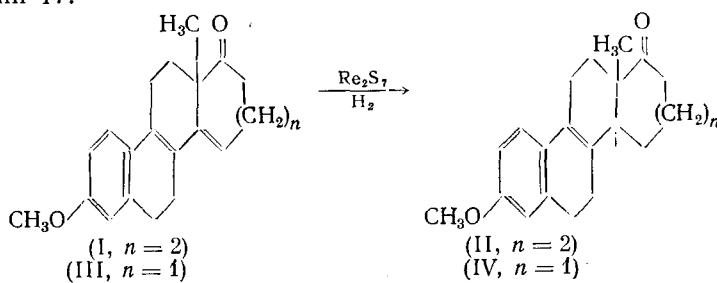
ТАБЛИЦА 3

Исходные вещества	Растворитель	Давление, атм	Температура, °C	Время, час.	Продукт гидрирования	Выход, вес. %
Нитробензол	$C_6H_5OH$	240	155	1,25	Анилин	100
Нитробензол	Без растворителя	240	150	4,0	Анилин	100
<i>p</i> -Нитрофенолят натрия	$H_2O$	226	130	1,0	<i>p</i> -Аминофенол	100
Нитропропан	$C_3H_6OH$	242	115	3,0	Пропиламин	100
2, 4, 4'-Триметилпентен-1	Без растворителя	287	200	5,0	Изооктан	93,5
Циклогексен	$C_6H_5OH$	306	200	3,0	Циклогексан	40,0
Стирол	$C_6H_5OH$	246	135	2,0	Этилбензол	94,0
Кротоновая кислота	Без растворителя	262	150	8,0	Масляная кислота	100,0
Малеиновая кислота	$H_2O$	207	60	7,0	Янтарная кислота	100,0
Малеиновая кислота	Диоксан	265	150	0,75	Янтарная кислота	100,0
Коричная кислота	То же	260	145	2,5	Гидрокоричная кислота	100,0
Амилфенилсульфид	$C_6H_5OH$	292	195	2,0	<i>p</i> -Пропилфенилсульфид	100,0
Фенилацетилен	$C_6H_5OH$	268	100	1,0	Этилбензол	73,6
Тиофен	Без растворителя	322	250	13,0	Полимер	26,4
Бутанол	То же	238	105	5,0	Тиофан	100,0
Циклогексанон	$C_6H_5OH$	266	155	9,0	Бутанол-2	100
Ацетофенон	$C_6H_5OH$	248	150	2,25	Циклогексанол	100
<i>p</i> -Нитробромбензол	$C_6H_5OH$	235	100	3,0	Этилбензол	88
Диметилфенилкарбинол	$C_6H_5OH$	264	160	1,1	Метилфенилкарбинол	10
Бензилфенилсульфид	$C_6H_5OH$	326	190	7,0	<i>p</i> -Броманилин	100
					Кумол	100
					Бензол	100
					Бензилмеркаптан	100

Алкилирование проводили в автоклаве при  $140^{\circ}$  и давлении водорода 80—100 атм в течение 4,4 часа и получали  $N$ -*i*-пропиланилин с выходом 90% (определенено с помощью газожидкостной хроматографии).

Как видно из приведенных выше данных, восстановительное алкилирование ароматических аминов в присутствии гептасульфида рения не сопровождается гидрированием бензольного кольца, расщеплением C=N-связи и восстановлением кетона. Из исследованных сульфидных катализаторов<sup>68, 69</sup> наивысшую активность в этой реакции показал гептасульфид рения.

Платоновой, Ряшенцевой, Ананченко и Торговым<sup>70</sup> было осуществлено восстановление двойной связи в ряде стероидных соединений в присутствии  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Так, из метилового эфира  $d$ ,  $l$ - $D$ -гомо- $\Delta^1, 3, 5^{(10)}, 8, 14$ -эстрапентаенона-17а (I) в бензоле под давлением водорода с выходом  $\sim 15\%$  удалось выделить и идентифицировать метиловый эфир  $d$ ,  $l$ - $D$ -гомо- $\Delta^1, 3, 5, 8^{(8)}$ -эстрапентаенона-17а с *цис*-конфигурацией колец  $C$  и  $D$  (II). Аналогично из метилового эфира  $\Delta^1, 3, 5^{(10)}, 8, 14$ -эстрапентаенона-17 (III) с выходом 40% получен метиловый эфир  $\Delta^1, 3, 5^{(10)}, 8$ -эстрапентадиенона-17 (IV). В качестве побочных продуктов были выделены и идентифицированы продукты частичного и полного восстановления кето-группы в положении 17:



Бродбент и Виттл<sup>71</sup> показали, что гептаселенид рения  $Re_2Se_7$  также может быть хорошим катализатором гидрирования в присутствии растворителя или без него при 100—240° и давлении водорода 200—300 атм. В табл. 5 представлены условия и результаты гидрирования соединений, выход продуктов гидрования которых превышал 70%.

Как видно из табл. 5, в присутствии  $Re_2Se_7$  связь  $C=O$  насыщается легче, чем связь  $C=C$ , за исключением тех случаев, когда последняя связана с другими двойными связями. Гидрогенизация  $C=C$ -связи в тиофене и в аллилфенилсульфиде происходит без разрыва  $C=S$ -связи. На примере восстановления *p*-нитробромбензола показано, что связь  $C$ —галоид также не затрагивается, а нитрогруппа восстанавливается легко. Бензольное кольцо достаточно устойчиво к гидрированию: из бензола образуется лишь 4,5% циклогексана.

Если сравнить активность  $Re_2Se_7$  в реакциях гидрирования с активностью сульфидов рения, молибдена и кобальта<sup>59</sup>, то  $Re_2Se_7$  уступает лишь  $Re_2S_7$ , но гораздо активнее сульфида молибдена и кобальта. На примере восстановления нитробензола показано, что катализатор  $Re_2Se_7$  инертен к действию соединений азота, фосфора, серы, селена и теллура, но чувствителен к соединениям мышьяка.

### III. РЕНИЙ НА НОСИТЕЛЯХ

(Дегидрирование спиртов, превращения углеводородов и переработка нефтяных фракций)

Платонов с сотр.<sup>41, 48</sup> готовили рениевый катализатор на керамическом носителе, содержащем значительные количества окиси алюминия, по видоизмененному «азотнокислому методу». Была показана высокая селективность такого катализатора при дегидрировании этилового спирта в уксусный альдегид. Однако выход альдегида при 600° не превышал 14%.

В работах Баландина, Карпейской и Толстопятовой<sup>72</sup> рениевые катализаторы готовили пропитыванием носителя (активированный уголь, окись алюминия, асбест и кварц) растворами перрената аммония или комплекса рения с диоксаном ( $Re_2O_7 \cdot C_4H_8O_2$ )<sup>73</sup>. Наибольшей активностью обладали катализаторы рений на угле, полученные диоксановым способом<sup>72, 74</sup>. Были изучены превращения первичных и вторичных спиртов (этилового, *n*-пропилового, *i*-пропилового и *втор.-бутилового*). Из *i*-пропилового спирта при 150—200° получен ацетон с выходом, близким к термодинамически возможному. Дегидрирование первичных спиртов осложняется образованием сложных эфиров и декарбонилированием образующегося альдегида. Промежуточным продуктом превращения 1,4-бутандиола в  $\gamma$ -бутиrolактон является  $\gamma$ -оксимасляный альдегид.

Баландин на основании принципа структурного соответствия мультиплетной теории катализа впервые высказал предположение о возможности дегидрирования шестичленных цикланов по секстетному механизму на рении, так как последний обладает гексагональной решеткой.

Баландин с сотр.<sup>75</sup> изучали кинетику дегидрирования циклогексана, метилциклогексана и этилциклогексана на катализаторах рений на угле. Скорость дегидрирования углеводородов уменьшается с увеличением их молекулярного веса. Эти же авторы<sup>75</sup> исследовали зависимость активности катализатора и энергии активации дегидрирования циклогексана от содержания рения в катализаторе. Катализатор, на котором реакция протекает с энергией активации, равной 12,8 ккал, содержит 30 вес.% рения. В работе также показано, что относительный коэффициент адсорбции бензола не зависит от температуры реакции. Дегидрирование

циклогексана на рении является реакцией нулевого порядка. Катализатор рений на угле проявляет максимальную активность в первые минуты работы<sup>76</sup>. Так, выход бензола из циклогексана при 360—380° за первые 5—7 мин. составляет 90—95%. Затем активность резко падает и остается постоянной на некотором среднем уровне. Катализатор регенерируют продувкой водорода при 500° в течение 1—1,5 часов. Авторы<sup>76, 77</sup> приводят объяснение влияния носителя на активность рениевых катализаторов в этой реакции. Рений на угле, с их точки зрения, приближается к Pt на угле и при условии соблюдения энергетического соответствия должен быть активным как катализатор дегидрирования циклогексана, что и подтвердили авторы экспериментально. Однако выводы авторов при обсуждении результатов, полученных на рений-глиноземных катализаторах, на наш взгляд, неубедительны и не соответствуют данным, полученным в других работах<sup>78—81</sup>. Так, по мнению авторов, отношение межатомных расстояний  $M—M/O—O$  (в случае Pt 2,77/2,64 = 1,05; Re 4,736/2,64 = 1,035 и Ni 2,48/2,64 = 0,94). Отклонения от целочисленного значения 1 равны соответственно для Pt +5%; для Re +3,5% и для Ni —6,4%. Авторы считают, что, по-видимому, благоприятны именно отрицательные отклонения. Следовательно, наиболее активным катализатором будет Ni на  $Al_2O_3$ . Для рения соответствие расстояний довольно хорошее, но отклонение от целочисленного значения 1 положительное, т. е. решетка рения должна сжаться, и катализатор, хотя и обладает активностью, но невысокой (выход бензола из циклогексана в случае Re на  $Al_2O_3$  составляет 5—7%). Авторы далее вынуждены как-то объяснить активность платино-глиноземного катализатора — промышленного катализатора платформинга, который, согласно вышеизложенному, должен быть вовсе не активен. Активность последнего, как указывают авторы, обязана платине, т. е. более крупным кристаллам Pt, где влияние носителя мало сказывается, хотя известно, что в платформинге применяются низкопроцентные платиновые катализаторы, содержащие 0,3—0,5% платины на окиси алюминия.

Баландин с сотр.<sup>76</sup> также изучали дегидроциклизацию *n*-гептана на катализаторе рений на угле. При 468° и объемной скорости подачи *n*-гептана 0,173  $ml/min$  в катализате обнаружено 14,0% ароматических углеводородов и 9,4% непредельных соединений. Позднее были исследованы свойства катализатора рений на угле, полученного диоксановым способом<sup>56</sup> и содержащего 30% рения. На этом катализаторе при температуре 160—180° и давлении водорода 70—110  $atm$  за 1—2 часа удается полностью восстановить циклогексен в циклогексан, ацетон в *i*-пропиловый спирт, а при температуре 250° и давлении 110—130  $atm$  — коричный альдегид в гидрокоричный спирт.

Было также показано<sup>82</sup>, что скорость дегидрирования циклогексана на катализаторе рений на угле превышает скорость дегидрирования циклогексена, и, следовательно, циклогексен не является промежуточным продуктом превращения циклогексана в бензол.

Исагулянц, Баландин, Дербенцев и Комарова<sup>83</sup> изучали механизм превращения циклогексана и циклогексена при 270—400° и атмосферном давлении в присутствии этого же катализатора. В результате исследования показано, что последовательное образование бензола из циклогексана через циклогексен отсутствует, и бензол образуется непосредственно из циклогексана. Этот вывод находится в согласии с результатами работы<sup>82</sup>.

В работах Ряшенцевой и Миначева<sup>84—88</sup> были изучены свойства рениевых катализаторов в превращениях углеводородов состава  $C_5—C_7$  и их смесей в условиях реформинга.

Металлы соседних с рением групп периодической системы (VI и VIII группы) в этом отношении исследованы очень подробно, и некоторые из них нашли промышленное применение в различных промышленных процессах, в частности в процессе переработки нефти.

На примере превращения углеводородов изучены свойства рениевых катализаторов в зависимости от содержания в них металла, носителя, удельной поверхности, обработки катализатора и условий процесса. Реакцию проводили в проточной установке под давлением водорода. Продукты катализа анализировали методом газожидкостной хроматографии. Ряшенцевой и Афанасьевой<sup>84</sup> была разработана методика выделения рения из рений-глиноземных и рений-сульфид-глиноземных катализаторов соответственно 5% -ной  $\text{HNO}_3$  и смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  с последующим определением фотометрическим методом.

При исследовании свойств рений-глиноземных катализаторов установлено, что наибольшей активностью обладают катализаторы, содержащие 20% рения<sup>79</sup>. При 380°, давлении водорода 5 атм, объемной скорости подачи 1,0 час<sup>-1</sup> и соотношении количеств водорода к углеводороду 5 : 1 за первые часы работы из циклогексана образуется до 80% бензола, однако активность катализатора падает со временем, и через 21 час в катализате содержится лишь 5% бензола. Метилциклопентан и *n*-гексан в тех же условиях катализа в основном претерпевают гидрокрекинг. Обнадеживающие результаты получены в присутствии катализатора 5% рения на цеолите. В этом случае наблюдается высокая избирательность реакции дегидрирования циклогексана.

Обработка рений-глиноземных катализаторов сероводородом<sup>85</sup> приводит к получению более активных катализаторов. Как и в случае рений-глиноземных катализаторов, увеличение содержания рения приводит к повышению их активности. Например, для катализаторов, обработанных сероводородом и содержащих 1, 5, 10, 15 и 20% рения, выход бензола из циклогексана составляет 2,9; 20; 31; 34 и 76% соответственно. Наибольшей активностью обладает катализатор, содержащий 20% рения. На этом катализаторе при 500°, давлении водорода 5 атм и отношении водорода и углеводорода, равном 5 : 1, из циклогексана удается получить до 80% бензола, из метилциклопентана — 53% бензола. В тех же условиях *n*-гексан подвергается значительному гидрокрекингу, однако в катализате содержится 10% ароматических углеводородов, что свидетельствует о дегидроциклизации *n*-гексана.

Принцлер и Клотше<sup>89</sup> изучали дегидрирование циклогексана в бензол, дегидроциклизацию *n*-гептана в толуол, изомеризацию *n*-пентана в *i*-пентан и деметилирование толуола в бензол на  $\text{Re}-\text{Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Re}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -катализаторах при атмосферном давлении и температуре 480—490°. Было показано, что рениевые катализаторы в этих реакциях значительно менее активны, чем платино-глиноземные катализаторы. При объемных скоростях подачи от 0,5 до 5,0 час<sup>-1</sup> из циклогексана образуется не более 5% бензола, из *n*-гептана лишь 1,7% толуола. Добавление  $\text{ZnO}_2$  к таким катализаторам не приводит к увеличению их активности.

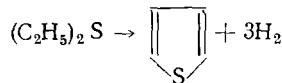
Мюллер и Венке<sup>90</sup> изучали влияние различных носителей на катализитические свойства рениевых катализаторов, а именно, окиси алюминия двух модификаций ( $\gamma$  и  $\alpha$ ) и бурового угля. В качестве модельной реакции выбрано дегидрирование циклогексана в газовой фазе в интервале температур от 250 до 420° при степени превращения ~50%. Большой катализитической активностью обладает рений на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Рений, нанесенный на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , проявляет ту же активность лишь при значительно большей концентрации металла. Авторы приходят к выводу, что в обла-

сти незначительных концентраций рения  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , является для него лучшим носителем, чем  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом буровый уголь занимает промежуточное положение.

Авторы объясняют это следующим образом. Чистые носители имеют поверхность по БЭТ: буровый уголь — 939  $\text{m}^2/\text{г}$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 143  $\text{m}^2/\text{г}$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 8  $\text{m}^2/\text{г}$ . Поскольку  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает наименьшей поверхностью, при достаточно умеренной концентрации металла ( $\sim 0,5\%$ ) на ней возможно получить каталитические группировки атомов. Для  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  уже требуется более высокая концентрация металла для того, чтобы достигнуть такого же состояния. Так как буровый уголь обладает наибольшей поверхностью, он должен по тем же причинам быть каталитически активным лишь при значительно более высокой концентрации металла, чем было в эксперименте. Последнее авторы объясняют возможностью образования эпитаксиальных наростов в предположении, что наряду с октаэдрической поверхностью рениевой решетки, обязательно требующейся для дегидрирования циклогексана, эти функции могут выполнять поверхностные образования угля.

Блекхам, Бейшлин и Меррил<sup>91</sup> изучали свойства рений-глиноземных катализаторов в зависимости от способа их приготовления в реакции дегидроциклизации *n*-гептана при 550—600° и атмосферном давлении. Рениевые катализаторы в этой реакции уступают платиновым катализаторам. Так, в оптимальных условиях на 1%-ном Pt —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе образуется до 80% продуктов дегидроциклизации, а на 5%-ном Re —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ~60%. Рений-глиноземные катализаторы, приготовленные по разным методикам, показали близкую активность.

Рениевые катализаторы были исследованы<sup>92</sup> в реакции дегидроциклизации диэтилсульфида в тиофен при давлении водорода 3 *атм*, условном времени контакта 0,6 сек., размере зерен катализатора 1—1,5 *мм* и концентрации сульфида в гелии 15 вес. %:



Было показано, что активность рениевых катализаторов в данной реакции близка к активности таких дегидроциклизующих катализаторов, как хромовые и молибденовые. Реакция дегидроциклизации в присутствии рениевых катализаторов осложняется реакцией разложения сульфида по связи C—S, и выход тиофена на введенный сульфид не превышает 13%.

Соколова, Баландин, Максимова и Скульская<sup>60</sup> в присутствии 5%-ного  $\text{Re}_2\text{S}_7$  —  $\text{SiO}_2$ -катализатора при 120—140° и времени реакции 40—65 часов с выходом 100% из *p*, ди- и три-хлорбензола получили соответствующие хлоранилины.

Имеются работы<sup>80, 81, 93</sup>, посвященные исследованию рениевых катализаторов в процессах переработки нефтяных фракций в условиях повышенной температуры и давления водорода.

В патенте Хуммеля<sup>80</sup> указано, что фракцию 100—180°, с содержанием 14% ароматических углеводородов и октановым числом 53, дегидрировали при 475—500° и давлении 50 *атм*, при этом содержание ароматических углеводородов увеличивается до 49%, а октановое число повышается до 71. Процесс проводили на катализаторе соль рения с содержанием рения 3 *г/л*, нанесенном на активированный глинозем, с добавкой 0,3% фторида и 0,1%  $\text{MgO}$ . Перед началом работы катализатор восстанавливали водородом при 475°. Способ приготовления катализатора в патенте не приводится. Указано<sup>80</sup>, что рениевый катализатор

способствует не только образованию ароматических углеводородов из *n*-алканов, но также и изомеризации, причем в большей степени, чем платиновые катализаторы. Сернистые соединения не влияют на активность катализатора.

Позднее этим же автором с сотр.<sup>81</sup> был предложен рений-алюмосиликатный катализатор для производства топлив гидрокрекингом высококипящих углеводородных масел, смол и нефтепродуктов под давлением 100—700 атм и температуре 300—450°.

В работе Людера и Дрешера<sup>93</sup> исследованы рениевые катализаторы в процессах гидрирования и реформинга. Опыты проводили с фракцией, содержащей 13,6% ароматических углеводородов, 43,5% нафтенов и 42,9% алканов. Рениевые катализаторы на окси алюминия уступали промышленным молибденовым и платиновым катализаторам, так как в присутствии последних из исследуемой фракции образуется 54% ароматических углеводородов, в то время как на рений-глиноземных катализаторах — лишь 22%. Замена соли  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  на  $\text{KReO}_4$  не приводит к улучшению ароматизирующих свойств катализатора. Авторам удалось увеличить содержание ароматических углеводородов до 32—36% и октановое число продукта до 72—74 путем повышения количества рения и введения добавок  $\text{MgO}$  и фторидов.

Добавки железа даже при значительном увеличении содержания Re не дали положительного результата. Изменяя условия приготовления катализатора, удается получить до 50% ароматических углеводородов в продуктах реформинга, при этом резко снижается выход жидкого продукта за счет значительного газообразования. Однако не удалось получить рениевый катализатор дегидрирования углеводородов, выкипающих в пределах бензина. Получены хорошие результаты при переработке среднего масла форгидрирования на катализаторе рений на отбеливающих землях. Содержание рения составляло 3 г/л, что соответствует 0,4—0,5 вес.% вместо 5—10 вес.% в обычных гидрирующих компонентах, используемых в промышленных катализаторах. Рений применяли в виде металла или сульфида. Авторы<sup>93</sup> наблюдали глубокое расщепление масел; выход фракции, выкипающей до 200°, равен 82%. Лучшие результаты получены на катализаторе состава 3 г/л рения на носителе отбеливающие земли, обработанные фторидами. Октановое число продуктов реформинга на промышленных катализаторах равно 60,1, в то время как на рениевых катализаторах оно увеличивается и составляет 74,8. Проведено испытание катализатора в течение 1150 часов. Из дизельной фракции получен продукт реформинга с цетановым числом 45 и 47. Однако высокая первоначальная активность рениевых катализаторов сравнительно быстро снижается. Если удастся преодолеть эту трудность, то рениевый катализатор окажется весьма перспективным для переработки средних масел. Авторы считают, что рениевые катализаторы смогут найти промышленное использование, но необходимы дальнейшие работы по их регенерации и увеличению срока службы.

Миначевым и Ряшенцевой<sup>87</sup> было показано, что при реформинге бензина прямой гонки с т. кип. 38,5—196°, содержащего 10% ароматических углеводородов на 20%-ном Re— $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе, обработанном сероводородом, при температуре 480—490°, давлении 5 атм, объемной скорости подачи 1,0 час<sup>-1</sup> и отношении  $\text{H}_2$  к углеводороду 5:1 удается получить катализатор с содержанием ароматических углеводородов от 32 до 47%, при этом октановое число без тетраэтилсвинца возрастает с 47,8 у исходного бензина до 71 и 87,2 соответственно. При реформинге бензиновой фракции с т. кип. 89,5—126° Волжско-Уральского месторождения<sup>87</sup> содержание ароматических углеводородов увеличивается с 6 до

20—60%, а содержание сернистых соединений снижается с 0,017 до 0,002—0,007%. Этот катализатор был исследован в течение 500 час., включая пять регенераций. Хотя после каждой регенерации ароматизирующая способность катализатора в значительной степени восстанавливается, стабильность его заметно уменьшается. Содержание ароматических углеводородов на протяжении первых 30 часов составляет 55—60%, далее активность постепенно падает, и после 60 часов работы содержание ароматических углеводородов составляет  $\sim 20\%$ . На этом уровне катализатор работал на простоянии  $\sim 100$  часов, после чего его активность снизилась, и содержание ароматических углеводородов составляло лишь 12%.

Следовательно, вышеупомянутые рениевые катализаторы по своей стабильности значительно уступают промышленному платиновому катализатору. Кроме того, при получении активных контактов содержание рения в катализаторе должно быть гораздо большим, чем содержание в катализаторах платформинга.

#### IV. СМЕШАННЫЕ РЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

(Жидкофазное гидрирование, превращения углеводородов и реформинг бензиновых фракций)

Сокольский с сотр. <sup>94—99</sup> изучали влияние добавки рения к различным никелевым катализаторам на их активность и селективность в процессах жидкофазного гидрирования.

При изучении гидрирования непредельных соединений, содержащих этиленовую, ацетиленовую и альдегидную связи в молекулах, на никель-кремнеземном катализаторе авторы <sup>94</sup> показали, что добавление до 5% рения к такому катализатору увеличивает скорость гидрирования. Дальнейшее увеличение содержания рения ведет к снижению активности катализатора. Было также замечено дезактивирующее действие рения в случае добавки его менее 0,5%. В присутствии скелетного никеля с добавкой спиртового раствора перрената калия осуществлено гидрирование тетраметилбутиндиона, винилового эфира, коричного альдегида и винилацетиленилдиметилкарбинола в жидкой фазе и показано промотирующее действие перрената калия. Добавление рения к катализатору не только увеличивает скорость гидрирования непредельных соединений, но и одновременно повышает срок службы катализатора. Например, без рения никелевый катализатор при жидкофазном гидрировании активен при трехкратном использовании, а с добавкой может быть использован пятикратно.

Гидрирование хлопкового масла <sup>95</sup> на скелетном никель-рениевом катализаторе в абсолютном этаноле происходит в 1,5—1,7 раза быстрее, чем на Ni-Ренея.

Было также показано <sup>96, 97</sup>, что введение рения от 1 до 3% в никель-алюминиевый сплав приводит к увеличению его активности в реакции гидрирования коричного спирта в фенилпропиленовый спирт. Дальнейшее повышение содержания рения до 5—7% приводит к снижению активности катализатора, однако во всех случаях катализаторы, содержащие рений, активнее никель-алюминиевого сплава в этой реакции. Константа скорости гидрирования на катализаторе из сплава 3% Re, 47% Ni и 50% Al в 1,6 раза при 40° и в 2 раза при 20° выше константы скорости гидрирования коричного спирта на скелетном никеле.

Рений-палладиевые сплавные катализаторы <sup>98</sup> исследованы при гидрировании диметилэтинилкарбинола в воде, 96%-ном этаноле, 0,1 N KOH в воде и этаноле при 10, 20, 30 и 40°. Гидрирование в воде осущес-

ствляется за счет адсорбированного водорода, а в этаноле за счет водорода, поставляемого из объема контакта. Как в воде, так и в этаноле катализаторы обладают стабильностью. Катализатор проявляет селективность при использовании в качестве растворителя 0,1 N KOH в 96%-ном этаноле. Процесс останавливается на стадии полу гидрирования. Однако палладий-рениевый катализатор уступает по своей активности палладий-иридевому сплавному катализатору. В процессе реакции состояние поверхности контролировалось путем измерения потенциала<sup>99</sup>.

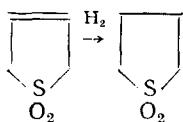
Активность скелетных никель-рениевых катализаторов, приготовленных из сплавов Ni—Re—Al, исследовалась<sup>100</sup> также при гидрировании малеиновокислого калия, о-нитрофенолята калия и диметилэтинилкарбинала в 0,1 N растворе KOH и нитробензола в 50%-ном этаноле. При температуре ниже 40° добавки рения дезактивируют скелетный никелевый катализатор в реакции гидрирования соединений с кратными углерод-углеродными связями. При повышенной температуре скорость гидрирования с увеличением содержания Re в сплаве проходит через максимум. При восстановлении о-нитрофенолята калия в 0,1 N растворе KOH с возрастанием содержания Re наблюдается резкое торможение процесса, особенно при повышенной температуре. Обнаружено, что добавка рения приводит к увеличению параметра кристаллической решетки скелетного никелевого катализатора. Авторы считают, что эффект промотирования рения при повышенной температуре связан с благоприятным влиянием Re на стадию активации связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$ , а отравление при восстановлении нитропроизводных в щелочной среде — с окислением рения или его гидрида.

ТАБЛИЦА 6  
Каталитические превращения  
углеводородов на рений-алюмопалладиевых  
катализаторах \*

Исходные угле- водороды	Содержание в катализатах, вес. %					
	<i>i</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>					
	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
	—	—	67,0	87,0		
	—	—	23,0	61,2		
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	32,0	52,0				
	—	—				90

\* № 1—1% Pd, 1% Re, 98% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; № 2—1% Pd, 1% Re, 98% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, температура 480°, давление 10 атм, объемная скорость подачи *v*—1,0 час<sup>-1</sup> и отношение H<sub>2</sub> к углеводороду = 5:1.

рения. Так, введение 2,5% рения в промышленный никель-хромовый катализатор приводит к значительному увеличению скорости гидрирования (температура 20°, атмосферное давление) сульфолена в сульфолан по схеме:



Ряшенцевой, Миначевым и Афанасьевой<sup>101—104</sup> были изучены свойства смешанных рений-палладий-алюмосиликатных катализаторов на примере превращения циклогексана, метилциклогексана, метилцикlopентана и *n*-гексана<sup>101, 102</sup>. Наиболее активным и достаточно стабильным

в реакции дегидрирования циклогексана и метилциклогексана, дегидроизомеризации метил-цикlopентана и изомеризации *n*-гексана оказался рений-алюмопалладиевый катализатор, содержащий 1% рения и 1% палладия на окиси алюминия, обработанный сероводородом<sup>102</sup>. Полученные результаты представлены в табл. 6. Этот катализатор был также исследован в условиях реформинга бакинского бензина Б-70 и бензиновой фракции Волжско-Уральского месторождения. Полученные данные представлены в табл. 7.

Как видно из табл. 6, на рений-алюмопалладиевом катализаторе, обработанном сероводородом, глубина дегидрогенизации циклогексана достигает 87%, метилциклогексана — 90%, а из метилцикlopентана удается получить 61,2% бензола. Катализаторы, состоящие только из рения или палладия на окиси алюминия, вызывали значительно меньшие превращения углеводородов, чем смешанный катализатор. В результате реформинга бакинского бензина и фракции<sup>75, 102</sup> на рений-алюмопалладиевом катализаторе, обработанном сероводородом, содержание ароматических углеводородов возрастает в 7—10 раз, а сернистых соединений уменьшается в 1,4 раза. Введение 1% рения в алюмопалладиевый катализатор, обработанный сероводородом, увеличивает стабильность катализатора в условиях реформинга бензина почти в 4 раза. Как видно из табл. 6, смешанные рений-алюмопалладиевые катализаторы обладают также и значительными изомеризующими свойствами. Так, на рений-алюмопалладиевом катализаторе выход изомеров гексана составляет 32%, а на рений-палладий-глиноземном катализаторе, обработанном сероводородом, — 52%. В то время как 1%-ный рений-глиноземный катализатор проводит изомеризацию *n*-гексана лишь на 7%, рений-сульфид-глиноземный — на 14%<sup>101</sup>. В условиях длительной работы, в течение 90 часов, не наблюдалось снижения изомеризующей активности смешанного катализатора. Активность катализатора, содержащего 1% палладия без рения, уже через 50 часов уменьшилась в 2 раза. Сле-

ТАБЛИЦА 7  
Свойства исходных бензиновых фракций и продуктов реформинга  
(470°, 10 атм,  $\sigma = 1,0$  час<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>: углеводород 5:1)

Свойства	Исходный бензин		Свойства катализата после 25 час. работы катализатора		
	бакинский Б-70	фракция 86—119°	катализатор № 2, 1% Pd, 1% Re, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S		катализатор № 3, 1% Pd, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S
			бензин Б-70	фракция 86—119°	
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4180	1,4040	1,4520	1,4260	1,4255
Удельный вес $d_4^{20}$	0,7529	0,7152	0,7928	0,7502	0,7545
Содержание ароматических углеводородов, об. %	5,5	6,0	57,0	38,0	20,5
Содержание сернистых соединений, вес. %	0,0123	0,0116	0,009	0,010	0,008
Разгонка по Энглеру, °C					
Начало кипения	67,0	86,0	58,0	46,0	53,0
10%	88,5	91,0	87,0	75,0	80,0
50%	106,0	97,0	109,0	100,0	105,5
90%	156,0	107,0	161,0	140,0	151,0
Конец кипения	202,0	119,0	208,0	173,5	210,0

довательно, введение 1% рения в палладий-глиноземный катализатор приводит к значительному увеличению стабильности катализатора. Все это свидетельствует о высоких дегидрирующих, дегидроизомеризующих и изомеризующих свойствах рений-алюмопалладиевого катализатора, обработанного сероводородом.

Этот катализатор был исследован в стационарном и псевдоожженном слоях в условиях реформинга фракции 72—102° Карадагского бензина<sup>104</sup>. Результаты представлены в табл. 8. Как следует из табл. 8, после 25 часов работы катализатора в стационарном и псевдоожженном слое содержание ароматических углеводородов в продуктах реформинга составляет 36—42%, при этом содержание бензола возрастает почти в 4 раза и толуола — в 5 раз. Содержание алканов состава C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub> остается почти без изменения. В исходной бензиновой фракции содержание изомерных гексанов по отношению к общему количеству гексанов составляет ~50%. Таким образом, ароматические углеводороды в основном образуются за счет дегидрогенизации шестичленных цикланов и в незначительной степени — за счет дегидроизомеризации алкилцикlopентанов. При дальнейшем испытании стабильности катализатора было показано, что в стационарном слое активность катализатора постепенно уменьшается, и через 40 часов его работы содержание ароматических углеводородов в продуктах реформинга снижается до 20%, в то время как в псевдоожженном слое катализатора через 100 часов работы содержание ароматических углеводородов снизилось лишь до 36%. Из этих данных следует, что стабильность катализатора в псевдоожженном слое в 4 раза выше, чем в стационарном слое катализатора. Последнее, по-видимому, можно объяснить значительно большей макроповерхностью катализатора в случае псевдоожженного слоя по сравнению со стационарным слоем катализатора и изотермическими условиями процесса. Катализатор через 100 часов работы регенерировали воздухом в псевдоожженном слое при атмосферном давлении и 400°, обрабатывали водородом и проводили опыт при 10 атм, объемной скорости подачи 1,5—2,0 час<sup>-1</sup> и отношении H<sub>2</sub> к углеводороду 10:1. В этих

ТАБЛИЦА 8

Свойства исходной фракции 71—102° Карадагского бензина и продуктов реформинга в стационарном и псевдоожженном слое катализатора при 480°, объемной скорости 0,8—3,5 час<sup>-1</sup>, давлении 10 атм и стищении H<sub>2</sub> : углеводород от 5 до 20

Состав бензина и продуктов реформинга, вес. %	Исходная бензиновая фракция 71—102°	Стационарный слой		Псевдоожженный слой	
		Продукт реформинга после работы катализатора в течение			
		25 часов	100 часов		
i-Пентан	1,4	1,2	1,1	0,9	
n-Пентан	2,7	2,1	2,5	1,9	
2,2-Диметилбутан	0,3	0,4	0,7	0,5	
2-Метилпентан + 2,3-диметилбутан	5,9	6,3	6,2	5,8	
3-Метилпентан	4,8	3,9	4,6	4,4	
n-Гексан	12,4	10,9	11,6	10,3	
n- и i-Гептаны + диметилцикlopентаны + циклогексан + метилцикlopентан	48,9	36,7	30,7	37,4	
Метилциклогексан	15,4	1,1	0,8	2,8	
Бензол	3,7	15,1	18,7	12,9	
Толуол	4,5	21,3	23,2	23,0	

условиях в продукте реформинга содержание ароматических углеводородов, как и раньше, увеличивается в 5 раз. Следовательно, рений-алюмопалладиевый катализатор, обработанный сероводородом, в результате регенерации полностью восстановил свою активность.

Из приведенных данных о превращении углеводородов и их смесей в условиях реформинга на катализаторах с использованием рения можно сделать вывод, что рений представляет большой интерес как компонент катализаторов дегидрирования, изомеризации и дегидроизомеризации, приводящий к увеличению активности и стабильности таких катализаторов.

Мюллер и Шнабель<sup>105</sup> исследовали рений-платиновые катализаторы на угле в реакции дегидрирования циклогексана и «C<sub>5</sub>-дегидроциклизации» *i*-октана при 250—400° и атмосферном давлении. Примененный в качестве носителя «Коппер-кокс» показал лучшие результаты, чем березовый уголь. Значительное усиление активности катализатора платины — рений на угле наблюдали лишь в случае использования 50% платины и 50% рения и при условии, что платина наносится первым компонентом. В противном случае каталитическая активность Pt—Re-катализаторов, хотя и значительно выше рениевых, однако несколько ниже платиновых катализаторов. При концентрации Pt или Re от 0 до 1 вес. % наблюдается максимум, после чего каталитическая активность сильно падает. Рост активности наблюдается при содержании Re 5% или 2,5% Re и 2,5% Pt в смешанных катализаторах. Активность катализаторов в реакции дегидроциклизации *i*-окта: а сильно зависит от условий их приготовления. Так, катализаторы, приготовленные пропиткой угля раствором платины с последующим восстановлением водородом, менее активны, чем те, которые были восстановлены по Зелинскому формалином и щелочью. Преимуществом использования «Коппер-кокса» является то, что он имеет постоянный состав.

Однако если говорить о промышленном использовании такого контакта, то он не может быть применен, так как пока неизвестен способ регенерации таких катализаторов. Поэтому с точки зрения практического катализа перспективными носителями в процессах переработки нефти могут быть окисные носители, такие, как окись алюминия, кремния, алюмосиликат, цеолит и др.

\* \* \*

Из приведенного обзора видно, что хотя химия рения стала развиваться сравнительно недавно, фактически с 30-х годов XX в., а систематические исследования каталитических свойств рения начались еще позднее, однако уже сейчас можно сказать о специфических путях его использования в области катализа.

Рениевые катализаторы могут представить интерес для получения ряда дефицитных органических соединений. Например, рениевая чернь<sup>50</sup> и ReO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>55</sup> — универсальные катализаторы получения спиртов от этилового до ундецилового восстановлением соответствующих кислот и кетонов, тетрагидропирановый комплекс Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>52</sup> и скелетный рений<sup>56</sup> — селективные катализаторы гидрирования ароматической связи. Сульфиды рения проявили специфическую активность при дегидрировании спиртов в альдегиды и кетоны<sup>58, 59</sup>, восстановлении двойной связи C=C, гидрировании сероорганических соединений без разрыва C—S-связи<sup>59</sup>, азометиновой связи C=N без гидрирования бензольного и тиофенового колец<sup>65, 66</sup>, карбонильных групп в альдегидах и кетонах ряда тиофена<sup>63, 64</sup> и восстановительного алкилирования ароматических

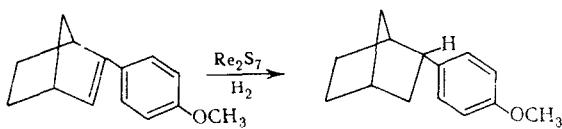
аминов кетонами<sup>67, 69</sup> без разрыва связи C—N, гидрирования кетона и громатического кольца.

И, наконец, введение рения в катализаторы процессов гидрирования<sup>92, 94–100</sup> и реформинга<sup>101–104</sup> приводит к значительному увеличению как активности, так и стабильности этих катализаторов. Последнее может представить интерес для практического использования рения в качестве катализатора в химической промышленности.

В обзор не вошла работа<sup>106</sup> и наши работы, результаты которых были получены за последнее время.

Рений-глиноземный катализатор, обработанный сероводородом<sup>107</sup>, обладает значительной активностью в реакции дегидроциклизации ди-этилсульфида в тиофен.

Гентасульфид рения полностью восстанавливает *p*-норборнениланизол в *эндо*-норборниланизол:



и пиридиновый цикл в замещенных арил- $\gamma$ -пиридилилметанах и  $\gamma$ -арилпириданах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Noddack, I. Tacke, O. Berg, *Naturwissenschaften*, **13**, 567 (1925).
2. И. Друце, Рений, ИЛ, М., 1951.
3. Е. С. Кронман, Мин. сырье, **1931**, № 10—11, 945.
4. Е. С. Кронман, Усп. химии, **1**, 705 (1932).
5. Е. С. Кронман, Рений, Цветметиздат, М., 1932.
6. Б. Ноддак, И. Ноддак, Усп. химии, **1**, 692 (1932).
7. Б. Ноддак, И. Ноддак, Рассеянные металлы, **1956**, № 1, 64.
8. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8th. Ed. Verlag Chemie, Berlin, 1941, № 70, 37—40.
9. A. D. Melaven, C. A. Hampel's, Rare Metals, Handbook, N. Y., 1954, 347.
10. C. T. Sime, Materials and Methods, **43**, 80 (1956).
11. A. F. G. Sandenhead, Can. Metals, **18**, 24 (1955).
12. В. Г. Троне, Хим. наука и промышл., **5**, 539 (1956).
13. A. A. Woolf, Quart. Rev., **15**, 372 (1961).
14. К. Б. Лебедев, Рений, Металлургиздат, 1963.
15. Рений, Труды 2-го Всес. совещ. по проблеме рения, «Наука», М., 1964.
16. Е. И. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова, Сплавы рения, «Наука», М., 1965.
17. R. H. Blom, V. Kollonitsch, C. H. Kline, Ind. Eng. Chem., **54**, № 4, 16 (1962).
18. R. H. Blom, C. H. Kline, Hydrocarbon Processing Petroleum Refiner, **42**, 132 (1963).
19. W. Feit, Angew. Chem., **46**, 216 (1933).
20. Франц. пат. 682446 (27.5.1930); Chem. Zbl., **2**, 2033 (1930).
21. Англ. пат. 358180 (8.10.1931); Там же, **1**, 475 (1932).
22. Франц. пат. 748442 (4.7.1933); Там же, **4**, 2596 (1933).
23. Франц. пат. 765923 (18.6.1934); Там же, **1**, 490 (1937).
24. Англ. пат. 427435 (23.5.1935); Там же, **1**, 1767 (1936).
25. Франц. пат. 830135 (2.1.7.1938); Там же, **2**, 3042 (1938).
26. Англ. пат. 488651 (11.8.1938); Там же, **2**, 3042 (1938).
27. Франц. пат. 761632 (23.3.1934); Там же, **1**, 2014 (1936).
28. Англ. пат. 362354 (25.11.1931); Там же, **1**, 1855 (1932).
29. Ам. пат. 2690379 (28.9.1954); C. A., **49**, 6748 (1955).

30. J. P. McGeer, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2743 (1951).
31. Англ. пат. 800730 (3.9.1958); С. А., **53**, 8873 (1959).
32. M. S. Platonow, S. B. Anisimow, W. M. Krascheninnikowa, *Ber.*, **68B**, 761 (1935).
33. N. R. Middeton, Ам. пат. 2662921 (15.12.1953); С. А., 13713 (1954).
34. Англ. пат. 346652 (8.4.1931); *Chem. Zbl.*, **3**, 1533 (1932).
35. Франц. пат. 682446 (27.5.1930); Там же, **2**, 2033 (1930).
36. Англ. пат. 385859 (5.1.1933), Там же, **2**, 3116 (1933).
37. Франц. пат. 738479 (26.12.1932), Там же, **2**, 3116 (1933).
38. H. Tropsch, R. Kassler, *Mitt. Rohlenforschungsinst. Prag.* **1**, 13 (1931); *Chem. Zbl.*, **1**, 2420 (1932).
39. H. Tropsch, R. Kassler, *Mitt. Rohlenforschungsinst. Prag.* **1**, 13 (1931); *Chem. Zbl.*, **1**, 2420 (1932).
40. O. Schmidt, *Ztschr. Phys. Chem.*, **165**, 212, 224 (1933).
41. С. Б. Анисимов, В. М. Крашенинникова, М. С. Платонов, *ЖОХ*, **5**, 1059 (1935).
42. М. С. Платонов, С. Б. Анисимов, В. М. Крашенинникова, *ЖОХ*, **6**, 855 (1936).
43. М. С. Платонов, С. Б. Анисимов, В. М. Крашенинникова, *Бер.*, **69**, 1050 (1936).
44. М. С. Платонов, С. Б. Анисимов, *ЖОХ*, **7**, 1360 (1937).
45. М. С. Платонов, Там же, **9**, 590 (1941).
46. М. С. Платонов, В. И. Томилов, Там же, **7**, 778 (1937).
47. Е. В. Тур, С. Б. Анисимов, М. С. Платонов, Там же, **7**, 2895 (1937).
48. М. С. Платонов, В. И. Томилов, Там же, **7**, 776 (1937).
49. М. С. Платонов, Докт. диссерт. ЛХТИ, 1939, Госуд. архив. Октябрьской революции и соц. строит. Ленинградской области.
50. H. S. Broadbent, G. C. Campbell, W. J. Bartly, J. H. Johnson, *J. Org. Chem.*, **24**, 1847 (1959).
51. H. S. Broadbent, J. H. Johnson, Там же, **27**, 4400 (1962).
52. H. S. Broadbent, J. H. Johnson, Там же, **27**, 4402 (1962).
53. H. S. Broadbent, T. G. Selin, Там же, **28**, 2343 (1963).
54. H. S. Broadbent, W. J. Bertley, Там же, **28**, 2345 (1963).
55. H. S. Broadbent, D. W. Seegmiller, Там же, **28**, 2347 (1963).
56. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, Б. Д. Полковников, *ДАН*, **189**, 1101 (1961).
57. М. С. Платонов, В. И. Томилов, Е. В. Тур, *ЖОХ*, **7**, 1803 (1937).
58. М. С. Платонов, Там же, **11**, 683 (1941).
59. H. Broadbent, L. H. Slaugh, N. L. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1519 (1954).
60. Н. П. Соколова, А. А. Баландин, М. П. Максимова, З. М. Скульская, Авт. свид. СССР 188982 (17.11.1966); бюлл. изобр., 1966, № 3.
61. Ф. Челендже, Некоторые вопросы химии серусодержащих органических соединений, ИЛ, М., 1963, 1114.
62. C. Agetos, J. Viall, *Renium Papers Symp.*, Chicago, 1960, 171 (1962); С. А., **59**, 5145 (1963).
63. М. А. Ряшенцева, О. А. Калиновский, Х. М. Миначев, Я. Л. Гольдфарб, Авт. свид. СССР 172834 (1.8.1964); Бюлл. изобрет. и тов. зп., 1965, № 14, 33.
64. М. А. Ряшенцева, О. А. Калиновский, Х. М. Миначев, Я. Л. Гольдфарб, Химия гетероциклических соединений, ИЛ, М., 1966, 694.
65. М. А. Ряшенцева, О. А. Калиновский, Х. М. Миначев, Б. П. Федоров, Я. Л. Гольдфарб, Авт. свид. СССР 165424 (14.8.1963); Бюлл. изобр. и тов. зп., 1964, № 19, 9.
66. М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев, О. А. Калиновский, Я. Л. Гольдфарб, *ЖОХ*, **1**, 1104 (1965).
67. М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев, Л. С. Гейдыш, Авт. свид. СССР 170998 (1.8.1964); Бюл. изобр. и тов. зп., 1965, 33, № 10.
68. М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев, Л. С. Гейдыш, А. С. Кузьминский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1601.
69. F. S. Dove, H. Greenfield, *J. Org. Chem.*, **29**, 1265 (1964).
70. А. В. Платонова, М. А. Ряшенцева, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1256.
71. H. S. Broadbent, C. W. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3587 (1959).
72. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, Авт. свид. СССР 114924 (6.10.1958); Бюлл. изобр. и тов. зп., 1958, № 9, 10.
73. H. Nechamkin, A. N. Kurtz, C. F. Hiskey, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2828 (1951).
74. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, *ДАН*, **122**, 227 (1958).
75. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1529.

76. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, Изв. АН СССР, Там же, **1959**, 1365.
77. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, ЖФХ, **33**, 2271 (1959).
78. М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов, М., 1959, 93, Секция химии и химической технологии топлив.
79. Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева, Б. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 185.
80. Н. Нимтцел, Пат. ГДР 111796 (9.7.1956); РЖХим., **1957**, 277, 64439п.
81. K. Drescher, Н. Нимтцел, G. Rossmannith, H. Sander, Пат. ГДР 17295 (13.7.1959); РЖХим., **1960**, 413, 53169п.
82. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, ДАН, **129**, 795 (1959).
83. Г. В. Исаагулянц, А. А. Баландин, Ю. И. Дербенцев, Е. Н. Комарова, Кинетика и катализ, **5**, 171 (1964).
84. М. А. Ряшенцева, Ю. А. Афанасьева, Ж. аналит. химии, **15**, 777 (1960).
85. Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 103.
86. Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева, Ю. А. Афанасьева, Там же, **1961**, 1673.
87. Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева, Там же, **1961**, 107.
88. Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева, В. А. Петухов, Там же, **1961**, 1318.
89. H. Grinzler, H. Klotzsche, Wissenschaftliche Ztschr. der Technischen Hochschule für Chemie, Heft № 3, 4, 1960/1961, 4, 329.
90. H. Müller, K. Wenzke, Ztschr. Chem., **1964**, 180.
91. A. U. Blackham, R. R. Reishline, L. S. Merrill, Ind. Eng. Chem. Product Research Develop., **4**, 269 (1965).
92. А. В. Машкина, Е. М. Вакурова, ДАН, **168**, 821 (1966).
93. Н. Лüдег, K. Drescher, Chem. Technick, **12**, № 1, 16 (1960).
94. П. Ф. Ни, Д. В. Сокольский, Изв. АН КазССР, сер. хим., **1958**, № 1, 46.
95. Н. С. Самсонова, Д. В. Сокольский, Там же, **1964**, № 2, 62.
96. А. М. Пак, Д. В. Сокольский, Там же, **1965**, № 3, 78.
97. Д. В. Сокольский, А. М. Пак, А. Я. Матвейчук, ДАН, **166**, 1378 (1966).
98. Д. В. Сокольский, Р. Г. Давлесупова, Изв. АН КазССР, сер. хим., **1966**, № 3, 70.
99. Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ДАН, **73**, 949 (1950).
100. А. Б. Фасман, Д. В. Сокольский, Т. Кабиев, Б. Алмашев, К. Т. Черноусова, ЖФХ, **40**, 2212 (1966).
101. Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева, Ю. А. Афанасьева, Нефтехимия, **4**, 482 (1961).
102. М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев, Ю. А. Афанасьева, Там же, **2**, 37 (1962).
103. М. А. Ряшенцева, Ю. А. Афанасьева, Х. М. Миначев, Там же, **3**, 55 (1963).
104. Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева, В. И. Гаранин, Ю. А. Афанасьева, Там же, **5**, 498 (1965).
105. H. Müller, K. H. Schnabel, Ztschr. Chem. Heft., **5**, 313 (1965).
106. W. H. Davenport, V. Kollonitsch, C. H. Kline, Ind. Eng. Chem., **60**, 10 (1968).
107. С. Триплер, А. Ф. Платэ, Т. А. Данилова, М. А. Ряшенцева. Нефтехимия, **8**, 783 (1968).

Институт органической химии АН СССР  
им. Н. Д. Зелинского, Москва