

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 11. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ НА ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЮ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В настоящей статье, являющейся продолжением серии работ по изучению каталитических превращений углеводородов [1, 2], приведены результаты дегидрогенизации некоторых циклических углеводородов на платиновом катализаторе в токе гелия и в токе водорода в условиях импульсного микрореакторного режима в интервале температур от 200 до 400° С.

Экспериментальная часть и результаты опытов

В качестве реагентов при проведении опытов были использованы циклогексан, метил-, этил-, *n*-пропил, изопропилциклогексаны, циклогексен, 1-метилциклогексен-1, циклопентан и 1-метилциклопентен-1. Хроматографически определенная степень их чистоты — свыше 99,9%, за исключением изопропилциклогексана (99,7%) и 1-метилциклогексена-1 (97,4%). Катализатор применялся такой же, как и в [1]: 5% платины, нанесенной на силикагель ШСК (0,25—0,315 мм) в количестве 2 мл — 0,926 г. Опыты проводились сериями последовательных импульсов.

Аппаратура, методика проведения опытов и изготовления катализатора описаны в [1, 2]. Результаты опытов сведены в табл. 1. При снижении активности катализатора и проведении опытов в токе гелия катализатор регенерировали воздухом при температуре опыта в течение 3 мин и при проведении опытов в токе водорода в течение 5—15 мин.

Принимая во внимание полученные ранее результаты изучения каталитических свойств платины [2-4], мы считаем необходимым ввиду ее нестабильной активности учитывать при рассмотрении опытных данных (табл. 1) состояние катализатора. В связи с этим в табл. 1 в результатах, относящихся к опытам в токе гелия, приведены импульсы, при которых наблюдались максимальные выходы ароматических продуктов. В опытах с водородом мы ограничились лишь указанием на отношение импульса к моменту регенерирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают данные табл. 1, максимальное превращение углеводородов в ароматические соединения достигается в токе водорода, как правило, при минимальном выделении газообразных продуктов. Дости-

Таблица 1

Результаты дегидрирования некоторых циклических углеводородов на катализаторе — платина/силикагель (вес. %)

Скорость газа-носителя 50 мл/мин; температура реактора 400°, в первых двух опытах с циклогексаном 250°

Углеводород	Газ-носитель	Порядковый номер импульса	Газы	Метан	Этан	Пропан	Бутан	n-Пентан	2 и 3-Метилпентаны	Циклопентан	3-Метилпентен-2	Метилциклопентан	1-Метилциклопентен-1	Бензол	Толуол	Циклогексан	Метилциклогексан	n-Пропилбензол	n-Пропилциклогексан	Циклогексен	Этилциклопентан	Этилбензол	1-Метилциклогексен-1	n-Гексан	
Циклогексан	He	2*	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	49,3	—	50,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,9	—	95,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	He	8*	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	92,1	—	4,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Метилциклогексан	H ₂	***	40,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	58,2	1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂	***	7,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	92,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	He	1	25,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	2,3	—	72,0	—	—	—	—	—	—	—	—
n-Пропилциклогексан	He	9	2,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8	48,6	—	48,2	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂	***	38,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,6	56,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂	***	12,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,6	86,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n-Пропилциклогексан	H ₂	***	4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,8	87,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	He	1	28,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,3	6,8	—	—	75,5	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂	—	12,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Циклогексен	He	1	19,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80,0	—	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	He	31	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57,2	—	3,9	—	—	—	—	37,7	—	—	—	—
	H ₂	**	63,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,5	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-Метилциклогексен-1	H ₂	***	12,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	88,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	He	1	32,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂	**	37,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Циклопентан	H ₂	***	6,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	He	—	1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂	—	41,3	32,8	3,5	3,6	1,4	34,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-Метилциклопентен-1	He	—	8,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	He	—	63,2	52,0	5,1	5,6	0,5	—	9,8	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	H ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Импульс максимального превращения исходного углеводорода в данной серии.

** Результат получен сразу же после регенерирования катализатора.

*** Результат получен после продолжительной работы с катализатором без регенерирования.

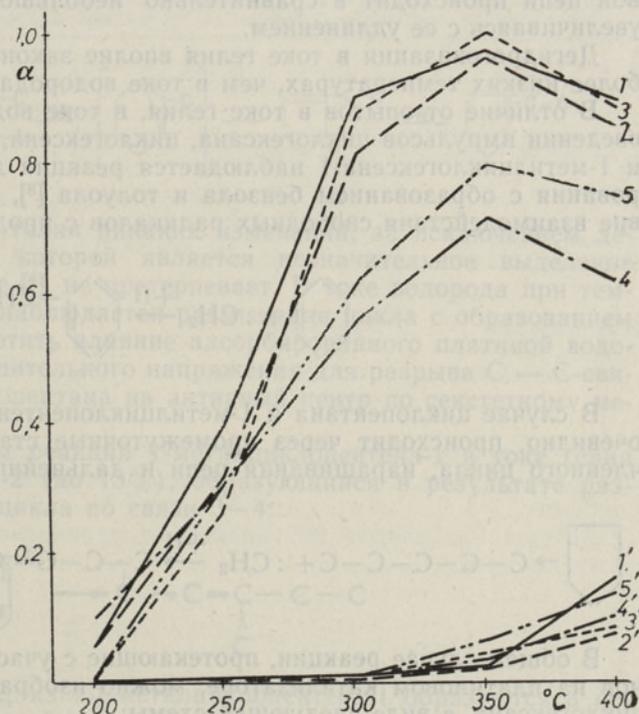
жение максимального выхода продуктов дегидрогенизации не сразу после регенерирования, а лишь по истечении некоторого периода «разработки» катализатора объясняется в литературе повышением активности катализатора [5] вследствие топахимических изменений поверхности. Следует полагать, что топахимические эффекты могут быть причиной невоспроизводимости результатов. С целью проверки воспроизводимости опытов была проведена дегидрогенизация циклогексана в токе гелия, на том же катализаторе, в условиях, аналогичных условиям опытов, проводившихся более года тому назад [2]. Совпадение результатов было вполне хорошим.

Согласно точке зрения о наличии на поверхности катализатора различных по свойствам активных центров, на наш взгляд, при разработке изменяется не активность катализатора, а соотношение числа активных центров, способствующих течению различных реакций. Параллельно с дегидрогенизацией на платине происходит деструкция углеводородов с образованием свободных радикалов (напр., $> \text{C}\text{H}_2$), которые, уплотняясь, образуют кокс [5] или, в результате насыщения водородом, — газы. Коксом экранируются в первую очередь активные центры углеобразования, что также обуславливает уменьшение газообразования. Показанное в [4] постоянство числа активных центров углеобразования позволяет предположить, что число активных центров дегидрогенизации будет также постоянным до тех пор, пока они не экранируются разросшимися дендритами [5]. Очевидно, периоду «разработки» соответствует быстрый вначале рост дендритов и интенсивное газообразование, на что расходуются часть реагента. В дальнейшем углеобразование замедляется и происходит только за счет мигрирующих по поверхности катализатора продуктов конденсации. Так как в результате экранирования активных центров углеобразования число активных центров дегидрогенизации относительно увеличивается, то степень превращения вещества повышается.

Выходы образовавшихся ароматических углеводородов и газов в токе гелия в зависимости от температуры после регенерирования катализатора воздухом и кратковременной обработки водо-

Изменение активности катализатора Pt/SiO₂ в зависимости от температуры.

Кривые (1-5) — ароматические, кривые (1'-5') — газообразные продукты катализатора. 1 — циклогексан; 2 — метилциклогексан; 3 — этилциклогексан; 4 — *n*-пропилциклогексан; 5 — изопропилциклогексан.



родом показаны на рисунке. Как видно, максимальный выход ароматических углеводородов приходится на 350°. Дальнейшее снижение выхода при повышении температуры связано с усилением деструктивных процессов, о чем свидетельствует увеличение интенсивности газообразования.

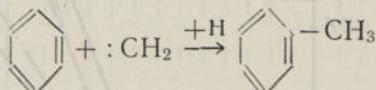
При регенерировании только воздухом в токе гелия катализатор не проявляет той максимальной активности, которая наблюдается в токе водорода. Это можно объяснить тем, что после регенерирования поверхность катализатора частично экранирована хемосорбированным кислородом и часть вводимого реагента расходуется на восстановление платины. Параллельно с этим сразу же при введении в микрореактор первого импульса начинается процесс углеобразования и поэтому поверхность катализатора не бывает полностью свободной.

При полном отсутствии водорода в результате дегидрогенизации этил-, *n*-пропил- и изопропилциклогексанов ароматических продуктов обнаружить не удалось, хотя известно, что в гомологическом ряду циклогексанов труднее всего подвергается дегидрогенизации циклогексан [6], что подтверждается также и термодинамическими расчетами [7]. Возникшее противоречие является в действительности только кажущимся. Из результатов изучения углеобразования [4] следует, что при введении названных алкилциклогексанов в микрореактор в отсутствие водорода продукты реакции, протекающей на поверхности катализатора, уплотняясь, образуют кокс, который из алкилциклогексанов образуется более интенсивно, чем из циклогексана. Очевидно, в данном случае взаимодействие между алкилциклогексанами и катализатором не ограничивается дегидрогенизацией, а идет дальше.

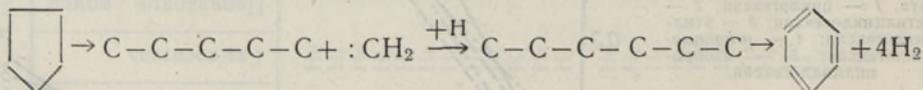
Основными продуктами дегидрогенизации алкилциклогексанов и алкилциклогексенов (табл. 1) являются алкилбензолы с таким же углеродным скелетом, как и в исходном циклогексане. Расщепление боковой цепи происходит в сравнительно небольшой степени, постепенно увеличиваясь с ее удлинением.

Дегидрогенизация в токе гелия вполне закономерно начинается при более низких температурах, чем в токе водорода.

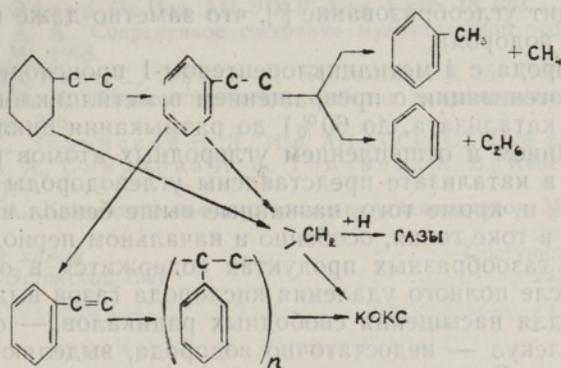
В отличие от опытов в токе гелия, в токе водорода (350—400°) при введении импульсов циклогексана, циклогексена, бензола, циклопентана и 1-метилциклогексена-1 наблюдается реакция деструктивного алкилирования с образованием бензола и толуола [8], происходящая вследствие взаимодействия свободных радикалов с продуктами реакции:



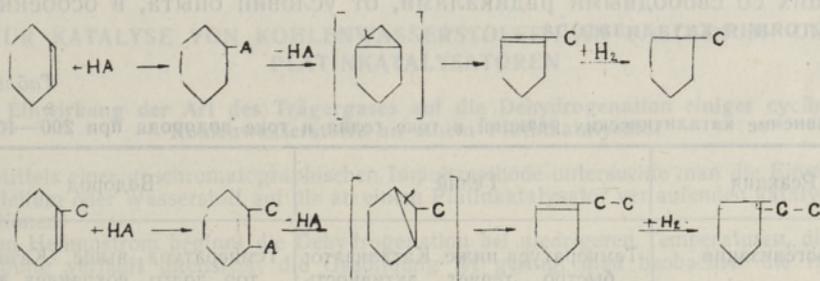
В случае циклопентана и 1-метилциклопентана-1 расширение цикла, очевидно, происходит через промежуточные стадии размыкания пятичленного цикла, наращивания цепи и дальнейшей дегидроциклизации:



В общем случае реакции, протекающие с участием алкилциклогексанов на платиновом катализаторе, можно изобразить на примере этилциклогексана в виде следующей схемы:

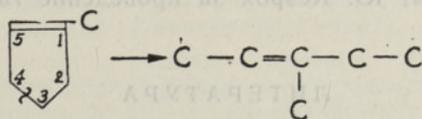


Из данных табл. 1 следует, что в токе гелия при снижении активности катализатора до степени, при которой начинают появляться пики неизмененного исходного соединения, циклогексен изомеризуется в метилциклопентан (до 1%), а 1-метилциклогексен-1 — в этилциклопентан (до 28%) [9]. В токе водорода подобного явления не наблюдалось. Ввиду низкой при этом активности катализатора можно предположить, что изомеризация вызвана особенностями носителя — силикагеля. На основании современных представлений и исходя из предположения о наличии кислотных центров (НА) на данном силикагеле, механизм изомеризации можно представить в следующем виде [10]:



Циклопентан в токе гелия никаких изменений, за исключением деструкции, результатом которой является незначительное выделение газов и углеобразование [4], не претерпевает. В токе водорода при температурах 300° и выше наблюдается размыкание цикла с образованием *n*-пентана. Следует отметить влияние адсорбированного платиной водорода на создание дополнительного напряжения для разрыва С — С-связи при наложении циклопентана на активный центр по секстетному механизму [5].

Основным продуктом реакции 1-метилциклопентена-1 в токе гелия является 3-метилпентен-2 (до 13%), образующийся в результате размыкания пятичленного цикла по связи 3—4:



Кроме 3-метилпентена-2, из 1-метилциклопентена-1 образуются в небольшом количестве газообразные продукты, но зато особенно интен-

сивно происходит углеобразование [4], что заметно даже при дегидрогенизации в токе водорода.

В токе водорода с 1-метилциклопентеном-1 происходит ряд изменений — от гидрогенизации с превращением в метилциклопентан (основной компонент катализата, до 60%) до размыкания цикла с последующим гидрированием и отщеплением углеродных атомов и групп. В результате этого в катализате представлены углеводороды с числом атомов от C₁ до C₆ и, кроме того, названные выше бензол и толуол.

При опытах в токе гелия, особенно в начальном периоде, после регенерирования в газообразных продуктах содержится в основном углекислый газ. После полного удаления кислорода газов выделяется очень мало, так как для насыщения свободных радикалов — осколков углеводородных молекул — недостаточно водорода, выделяющегося в ходе дегидрогенизации. В токе водорода избыток последнего обуславливает более обильное выделение газов. Основным компонентом газовых смесей, в ряде случаев единственным, является метан. Этан, пропан и бутан могут получаться как в результате рекомбинации свободных радикалов, так и при частичном расщеплении углеводородов, в частности при наличии боковых цепей в результате их отщепления. Содержание этана увеличивается даже и тогда, когда имеется всего лишь одна метильная боковая группа (метилциклогексан).

Полученные нами данные по газовому анализу указывают на значительные колебания в процентном соотношении компонентов и поэтому здесь приведена лишь часть из них. Вероятнее всего причиной таких колебаний является большая зависимость направления реакций, происходящих со свободными радикалами, от условий опыта, в особенности от состояния катализатора.

Таблица 2

Сравнение каталитических реакций в токе гелия и токе водорода при 200—400°

Реакция	Гелий	Водород
Дегидрогенизация	Температура ниже. Катализатор быстро теряет активность. Выход ароматических углеводородов ниже	Температура выше. Катализатор долго сохраняет активность. Выход ароматических углеводородов выше
Углеобразование Газообразование	Интенсивное Незначительное	Значительно медленнее Значительное. Уменьшается с повышением активности дегидрогенизации
Изомеризация Деструктивное алкилирование	Происходит Не обнаружено	Не обнаружена Происходит

В заключение в табл. 2 схематически сопоставляются особенности протекания каталитических реакций в выбранных для данной работы условиях.

Авторы благодарят Ю. Кеэроя за проведение газохроматографического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 3 (1968).
2. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 224 (1969).
3. Эйзен О., Иванов А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 85 (1969).

4. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 353 (1969).
5. Баландин А. А., Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа, М., 1968.
6. Клесмент И., Ранг С., Эйзен О., Нефтехимия, 3, 364 (1963).
7. Татевский В. М., Физико-химические свойства индивидуальных углеводов, М., 1960, с. 308.
8. Эйбус Я. Т., Зелинский Н. Д., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 289 (1940).
9. Кубасов А. А., Смирнова И. В., Топчиева К. В., Кинетика и катализ, 8, 351 (1967).
10. Петров А. А., Каталитическая изомеризация углеводов, М., 1960.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/XII 1968

A. IVANOV, O. EISEN

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLAADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

11. Kandegaasi mõju mõnede tsükliliste süsivesinike dehüdrogeenimisele platinakatalüsaatoril

Gasikromatograafilise impulssmeetodiga uuriti heeliumi ja vesiniku mõju platinakatalüsaatoril toimuvatele katalüütilistele reaktsioonidele.

A. IWANOW, O. EISEN

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

11. Einwirkung der Art des Trägergases auf die Dehydrogenation einiger cyclischer Kohlenwasserstoffe an einem Platinkatalysator

Mittels einer gaschromatographischen Impulsmethode untersuchte man die Einwirkung von Helium oder Wasserstoff auf die an einem Platinkatalysator verlaufenden katalytischen Reaktionen.

Im Heliumstrom beginnt die Dehydrogenation bei niedrigeren Temperaturen, die Kohlenbildung verläuft intensiver, die Gasbildung ist gering, man beobachtet die Isomerisation der Cyclohexene.

Im Wasserstoffstrom verläuft die Kohlenbildung langsamer, die Gasbildung ist intensiver, man beobachtet keine Isomerisation, doch stellt man die Bildung von Benzol und Toluol auf Grund der destruktiven Alkylierung fest.