

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1972, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1972, № 1

УДК 66.094.17; 548.54

О. ЭЙЗЕН, А. ИВАНОВ

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ И ЦИКЛОГЕКСЕНОВ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

O. EISEN, A. IVANOV. ALKEENIDE JA TSUKLOHEKSEENIDE SELEKTIIVSEST HUDROGEENIMISEST IMPULSSMEETODIL

O. EISEN, A. IWANOW. SELEKTIVE HYDROGENATION DER ALKENE UND ZYCLOHEXENE

Идентификация компонентов сложных углеводородных смесей на основании параметров удерживания значительно усложняется в присутствии углеводородов с различными функциональными группами. Одной из причин этого является недостаток чистых эталонных соединений. В случае анализа смесей, содержащих только парафины, имеется возможность компенсировать отсутствие эталонов изомеризатами заранее известного состава [1, 2]. Наличие в смеси ненасыщенных соединений из-за большого числа возможных изомеров вносит еще большие затруднения в выполнение качественного анализа.

Известны работы [3, 4], в которых с целью упрощения анализа применялось гидрирование олефинов с дальнейшим определением структуры исходных соединений по продуктам реакции.

К. Х. Нельсон с сотрудниками [3] проводил гидрирование олефинов при 90°С на 10%-ном палладиевом катализаторе, нанесенном на древесный уголь. В названных условиях гидрировались все алкены и циклоалкены, а ароматические углеводороды оставались без изменений.

Б. Смит и Р. Олсон [4], применив катализатор Адамса (Pt/O_2), показали возможность поэтапного гидрирования алкадиенов и алкинов с превращением их сперва в алкены и дальше в алканы. Однако при этом наблюдалось также частичное гидрирование бензола с образованием циклогексана.

В цитированных работах гидрирование проводилось независимо от газохроматографического анализа и поэтому важно разработать катализатор, селективно гидрирующий в условиях единой реакционно-газохроматографической схемы [5].

В настоящей работе была сделана попытка достичь селективности платиновых, а также палладиевых катализаторов на силикагеле путем блокирования некоторой части их активной поверхности в результате предварительной обработки такими активными коксообразователями, как циклогексен или 1-метилциклопентен-1. Однако эти эксперименты не увенчались успехом, так как во всех случаях наблюдалось частичное гидрирование бензола.

Одним из авторов [6] было показано, что платиновые и палладиевые катализаторы в случае нанесения их на инертные носители (целит 545, хромосорб W, силоцель С-22) малоактивны в отношении реакции дегидрогенизации циклогексана.

Испытание 10%-ного палладиевого катализатора, нанесенного на хромосорб, показало, что при 90° гидрирование алкенов и циклогексенов протекает полностью, ароматические углеводороды не гидрируются.

Исследуемые циклопентены (таблица) гидрировались менее чем на 10%, что может служить важным доказательством принадлежности углеводорода к названному классу.

Основываясь на современном представлении о мультиплетном механизме гетерогенных каталитических реакций [7], можно высказать предположение, что причиной особенности гидрирования циклопентенов на малоактивном палладиевом катализаторе является недостаточное структурное соответствие между строением молекул с пятичленным циклом и кристаллической решеткой палладия [8], а также влияние энергетических факторов, обусловленных относительно низкой температурой эксперимента и большим сродством водорода к палладию.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на газовом хроматографе типа УХ с детектором по теплопроводности. Первая колонка хроматографа была заменена микрореактором [9]. Для анализа применялась газохроматографическая колонка ($L=6$ м; $d_{\text{вн}}=4$ мм), заполненная 20% полиэтиленгликоля 4000, нанесенного на хромосорб W (60—80 меш). Скорость газа-носителя водорода 50 мл/мин. Загрузка микрореактора составляла 2 мл катализатора. В экспериментах применялись газохроматографически чистые углеводороды. Величина пробы, вводимой шприцем Гамильтона, составляла 0,1—0,6 мкл.

Результаты опытов представлены в таблице.

Результаты опытов по исследованию активности катализаторов в реакции гидрирования при 90° С

Углеводороды	Катализаторы			
	5% Pt/SiO ₂	0,65% Pt/SiO ₂	0,5% Pd/SiO ₂	10% Pd/хро- мосорб W
	Количество гидрированного продукта, вес. %			
1-Гексен	100	100	100	100
1-Гептен	100	100	100	100
Бензол	42	37	16,5	0
Циклогексен	100	100	100	100
1-Метилциклогексен-1	100	100	100	100
1-Пропилциклогексен-1	100	100	100	100
1-Метилциклопентен-1	100	100	—	8,2
3-Пропилциклопентен-1	100	100	—	7,7

Выводы

В условиях импульсного режима при 90° на 10%-ном палладиевом катализаторе количественно протекает селективное гидрирование алкенов и циклогексенов. Ароматические углеводороды в названных условиях не гидрируются. Циклопентены гидрируются в незначительной степени (менее 10%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Брянская Э. К., Оленина З. К., Петров Ал. А., Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, 2, М., 1969, с. 7.
2. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В., В сб.: Успехи газовой хроматографии, вып. 1, Казань, 1968, с. 61.
3. Nelson K. H., Hines W. J., Grimes M. D., Smith D. E., *Analyt. Chem.*, 32, 1110 (1960).

4. Smith B., Ohlson R., Acta Chem. Scand., **14**, 1317 (1960).
5. Березкин В. Г., Аналитическая реакционная газовая хроматография, М., 1966.
6. Салусти С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., **14**, 605 (1965).
7. Баландин А. А., Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа, М., 1968.
8. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Платэ А. Ф., Докл. АН СССР, **57**, 571 (1947).
9. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 217 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/IV 1971

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1972. NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1972, № 1

УДК 541.128

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН, А. ЯГОМЯГИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОКСИ УГЛЕРОДА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

A. IVANOV, O. EISEN, A. JAGOMÄGI. SÜSIVESINIKE JA SÜSINIKMONOOKSIIDI OKSÜDEERIMINE
PLAATINAKATALÜSAATORIL

A. IWANOW, O. EISEN, A. JAGOMÄGI. OXIDATION DER KOHLENWASSERSTOFFE UND DES
KOHLENMONOOXIDS AN EINEM PLATINKATALYSATOR

Проведение дегидрогенизационного катализа с применением микро-реакторно-газохроматографической техники в токе инертного газа-носителя (гелия) обуславливает вследствие коксообразования быстрое падение активности катализаторов [1]. Поэтому для анализа шестичленных нафтенных дегидрогенизацию целесообразнее проводить в токе водорода. Тем не менее изучение таких процессов, как хемосорбция кислорода на платине [2], коксообразование [3] или перераспределение водорода между молекулами циклогексенов или циклопентенов [4, 5] можно проводить и в атмосфере инертного газа.

Для восстановления активности платиновые катализаторы подвергают обычно обработке кислородом воздуха при 300—500°С, обеспечивающей полное удаление кокса. В этих условиях параллельно с окислением кокса до CO₂ и H₂O протекает хемосорбция кислорода, степень которой зависит от температуры регенерирования [6, 7].

Если катализатор после регенерирования подвергнуть хотя бы кратковременной обработке водородом (для удаления кислорода), то вследствие растворения водорода в платине результаты экспериментов с углеводородами будут аналогичными с результатами опытов, проводимых в токе водорода до тех пор, пока водород не будет полностью использован.