

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН, К. КУНИНГАС

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 1. КАТАЛИЗАТОРЫ И УСЛОВИЯ КАТАЛИЗА

В настоящее время для анализа сложных смесей, исследования кинетики каталитических реакций, определения активности катализаторов и т. д. широко применяются методы реакционной газовой хроматографии [1-10].

В литературе имеются некоторые данные о методике реакционной газовой хроматографии [14]. Быстрое протекание реакции в микрореакторе позволяет получить качественные хроматограммы. В результате повышения температуры повышается скорость реакции на катализаторе и компоненты более быстро проходят реактор. Полярные молекулы более сильно адсорбируются на катализаторах, чем неполярные [15-16]. Характер газа-носителя также оказывает влияние на протекание реакции, например циклогексановые углеводороды легче дегидрогенизируются в токе гелия, чем в токе смеси гелия с водородом [9].

А. И. М. Кеулеманс и Х. М. Воге [11] исследовали возможность использования метода микрореакторной газовой хроматографии для дегидрирования нафтен $C_5 - C_8$ в ароматические углеводороды на катализаторе Pt/Al_2O_3 , который оказался высокоэффективным катализатором для данной реакции. Установлено, что при использовании в качестве катализатора платины, нанесенной на огнеупорный кирпич, реакция дегидрирования протекает менее интенсивно [12]. Хорошие результаты были получены при использовании катализатора 1% палладия на хромосорбе P [13].

В литературе мы не нашли систематических данных, характеризующих превращения углеводородов на палладиевых и платиновых катализаторах при газохроматографическом микрореакторном режиме. Настоящее исследование имеет целью восполнить этот пробел.

Итоги нашей работы будут опубликованы в нескольких статьях. В данном сообщении приводятся результаты изучения влияния различных факторов (температуры, характера носителя и металла, скорости газа-носителя и количества пробы и т. д.) на реакцию катализа. В последующих статьях будут рассмотрены некоторые закономерности реакций углеводородов различных классов на палладиевых и платиновых катализаторах.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Работа проводилась на двухколоночном хроматографе УХ-1, одна колонка которого была заменена микрореактором (U-образная трубка из нержавеющей стали диаметром 4 мм, длиной 20-25 см). Реактор находился в алюминиевом блоке, температура которого поддерживалась автоматически. В реактор вносили 1,6-2 г катализатора.

Количество и состав газообразных и жидких продуктов, образующихся при ката-

лизе, определялись на том же хроматографе с помощью 3—6-метровой колонки (диам. 4 мм), наполненной полифенилэфиром на хромосорбе, при температурах 100—150° С; скорость газ-носителя 50 мл/мин.

Реактивы. Для определения активности катализаторов применялись циклогексан, циклогексен, бензол, толуол, метилциклогексан, 3-метилциклогексен-1 и метилциклопентан, чистота которых, по данным газохроматографического анализа, превышала 99,9%. Для приготовления катализатора применялись PdCl_2 и H_2PtCl_6 марки «ч».

Катализаторы. Одна из задач настоящей работы состояла в получении селективных катализаторов, обладающих при возможно низких температурах интенсивным дегидрирующим и слабым разлагающим действием. Для этого изготовили около 50 катализаторов, свойства которых были изучены. При изготовлении катализаторов в качестве носителя применялись синтетические цеолиты, силикагель и диатомит (фр. 0,25—0,315 мм). Цеолиты сушили при температуре 400° в течение 4 часов, силикагель и диатомит — при 200° в течение 3 часов. Катализаторы изготовлялись с 0,2; 2,5; 5 и 10%-ным содержанием металла в пересчете на вес катализатора. К растворенным в теплой воде PdCl_2 и H_2PtCl_6 непрерывно добавляли при перемешивании носитель. Воду выпаривали и катализатор сушили под инфракрасной лампой. Для отделения образовавшейся пыли катализатор вторично просеивали, затем активировали в токе водорода, поднимая температуру до 300° в течение 3 часов, и при указанной температуре в течение 1 часа. Реакции углеводородов на катализаторах изучались в основном при температурах 300, 325, 350 и 400°. Гидрирующее действие катализатора исследовалось также в пределах температур 200—300°.

В токе водорода углеводороды проходят слой катализатора в виде импульса. Таким образом, в тот период, когда исследуемое вещество не проходит катализатор, последний непрерывно регенерируется в токе водорода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства катализаторов. Некоторые результаты исследования свойств катализаторов приведены в табл. 1.

Наиболее подробно изучалась возможность применения в качестве носителей синтетических цеолитов. Были применены цеолиты СаА Ц-202-249, СаА Ц-202-606, СаА-Ц-202-273, СаА-Т (таблетированный, без связующего) и СаХ Ц-202-255, а также цеолиты NaМ и NaХ Ц-202-254, полученные с Горьковской опытной базы ВНИИНП. Цеолиты СаХ и NaХ оказались непригодными в качестве носителей, поскольку исследуемые вещества на них сильно адсорбируются. Наилучшими свойствами обладали палладиевые катализаторы, изготовленные на цеолитах СаА, на которых при температуре 325° степень ароматизации циклогексана составляла 85—95%.

Такая же степень ароматизации циклогексана на других катализаторах, изготовленных на силикагеле и диатомите, достигалась при 350°.

Выход ароматических углеводородов при 325° в случае использования других носителей (диатомит, силикагель) оказался ниже, чем на цеолитах СаА.

Увеличение количества Pd и Pt до 5% привело к улучшению свойств катализаторов. Дальнейшее увеличение количества металлов до 10% и более не влияло на гидрирующие — дегидрирующие свойства катализаторов. Палладиевые и платиновые катализаторы несколько различались по свойствам.

Платиновые катализаторы по сравнению с палладиевыми обладали на всех носителях большей активностью. При дегидрировании предпочтение следует отдавать все же катализаторам Pd-молекулярные сита, так как они меньше разрушают углеводородный скелет легко разлагающихся углеводородов.

Таблица 1

Характеристика некоторых палладиевых и платиновых катализаторов

Носитель	Содержание, %	Выход бензола из циклогексана, %			Выход бензола из циклогексана, %			Выход бензола из бензола, %			Выход толуола из метилциклогексана, %			Процент разложения метилциклопентана													
		300°	325°	350°	400°	300°	325°	350°	400°	300°	325°	350°	400°	300°	325°	350°	400°										
Диатомит	5% Pd	17	39	55	99	20	38	47	99	5	1	1	0,5	—	—	—	—	0,3	1,4	0,4	5						
"	5% Pt	42	70	90	99	42	70	89	88	17	12	7	1	—	—	—	—	—	—	—	2	25					
Силикагель ШСК	2% Pd	34	64	66	75	—	—	67	80	39	34	34	26	—	—	—	—	4	10	19	28						
"	5% Pd	60	80	92	98	51	75	87	99	20	14	5	1	—	—	—	—	61	91	95	97	1	3	9	22		
"	10% Pd	38	56	72	89	48	60	74	88	46	33	21	8	—	—	—	—	53	71	81	—	5	26	36	100		
Силикагель + + щелочь	5% Pd	45	78	86	96	52	—	82	95	29	—	12	4	—	—	—	—	—	—	—	—	0	8	15	100		
Цеолиты СаА Ц-202-249	2% Pd	45	50	65	74	47	67	71	—	40	28	22	19	—	—	—	—	—	—	—	—	5	12	50	—		
"	2% Pt	40	47	61	75	37	44	60	73	36	30	19	6	—	—	—	—	55	73	77	98	—	—	—	—		
"	2% Pt	40	47	73	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	32	55	64		
"	5% Pd	76	95	99	100	83	95	97	98	6	1,5	0,3	0	—	—	—	—	—	—	—	—	94	98	2	7	15	29
"	5% Pd	55	85	97	100	65	88	94	100	17	6	2	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	2	2	20	
"	5% Pd	78	92	99	100	79	94	99	100	12	5	0,6	0	—	—	—	—	—	—	—	—	93	95	—	11	12	100
СаА-Т-146	2% Pd	4	18	40	65	6	28	36	52	88	63	50	25	—	—	—	—	22	35	56	52	—	—	—	—		
Пористое стекло ДВ-1	2% Pd	4	18	40	65	6	28	36	52	88	63	50	25	—	—	—	—	22	35	56	52	—	—	—	—		

Повышение температуры способствовало протеканию процесса дегидрирования. Однако выход ароматических углеводородов при этом снижался до 70—80%. Это обусловлено тем, что при температурах выше 350° катализаторы начинают заметно разлагать углеводороды, понижая степень ароматизации. Особенно сильное гидрогенолитическое действие проявили катализаторы, изготовленные на силикагеле, менее сильное — катализаторы на синтетических цеолитах. Различие между катализаторами нивелируется при 400°. Чем выше содержание металла на катализаторе, тем при более низких температурах начинается разложение углеводородов.

Результаты опытов показывают, что применять можно все указанные носители.

Катализаторы, изготовленные осаждением платины на носитель [17], обладают более высокой разлагающей способностью.

Влияние температуры на каталитические реакции. На рис. 1 и 2 приводятся данные о конверсии углеводородов C_6-C_7 на катализаторах Pd-силикагель и Pt-силикагель при разных температурах. Для исследования были выбраны циклогексан, циклогексен, бензол и их метилпроизводные. При использовании обоих катализаторов максимальная степень ароматизации достигается при температуре 350°, которая оптимальна для этих катализаторов. При 300° метилпроизводные циклогексана и

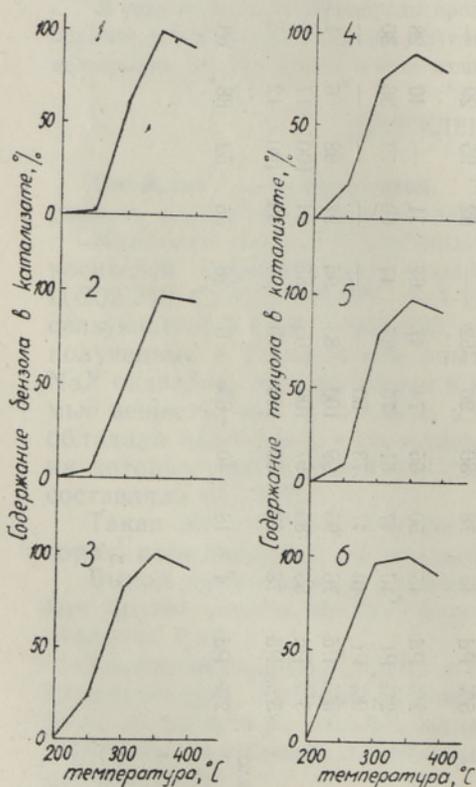


Рис. 1. Конверсия углеводородов C_6-C_7 на катализаторе платина-силикагель в токе водорода.

1 — циклогексен; 2 — циклогексан; 3 — бензол; 4 — 3-метилциклогексен-1; 5 — метилциклогексан; 6 — толуол.

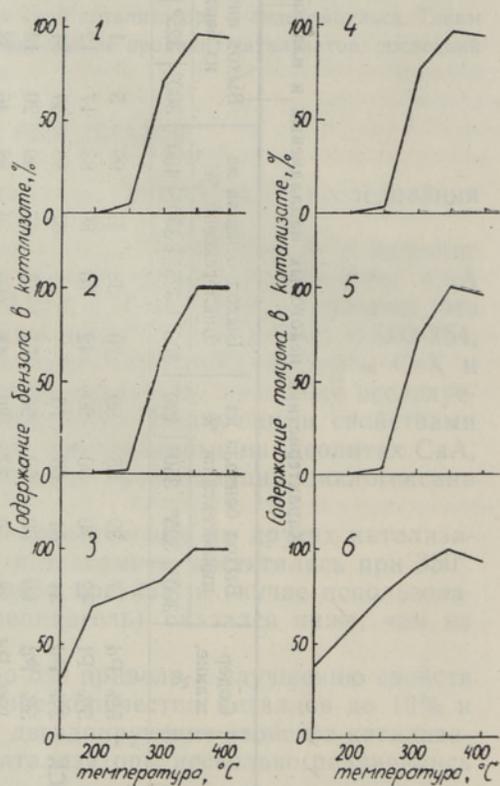


Рис. 2. Конверсия углеводородов C_6-C_7 на катализаторе палладий-силикагель в токе водорода:

1 — циклогексен; 2 — циклогексан; 3 — бензол; 4 — 3-метилциклогексен-1; 5 — метилциклогексан; 6 — толуол.

циклогексена дегидрогенизируются на Pt-катализаторе интенсивнее, чем циклогексан и циклогексен. На Pd-катализаторе такого различия не наблюдается. При 400° выход ароматических соединений в дегидрогенизате снижается вследствие сильного увеличения выхода газообразных продуктов распада. На Pt-катализаторе почти достигается состояние равновесия между циклогексаном и ароматическим соединением (см. рис. 1). На Pd-катализаторе получается одинаковое количество ароматических углеводов, независимо от того, катализируются циклогексановые или циклогексеновые углеводороды. При реакции гидрирования ароматических углеводов в указанных условиях получается значительно меньше соединений ряда циклогексана, чем их сохраняется в дегидрогенизате при катализе названных выше углеводов. Гидрирование ароматических углеводов усиливается при понижении температуры до 150°. На диаграммах температурной зависимости состава реакционных продуктов (рис. 1 и 2) различий между насыщенными и ненасыщенными углеводородами не наблюдается. По сравнению с цикланами дегидрирование цикленов начинается, вероятно, уже при более низких температурах.

Влияние скорости потока газа-носителя. Катализируемое вещество проходит зону катализатора в течение времени, длительность которого зависит от скорости прохождения водорода, объема катализатора, количества исходного углеводорода и от методики ввода его в ток газа-носителя. От последней зависит то, как проходят исследуемые соединения зону катализатора — в виде короткого импульса или в течение более продолжительного времени. На поверхности катализатора протекают процессы адсорбции, химические реакции и процессы десорбции. Десорбированные продукты реакции уносятся газом-носителем в колонку, концентрируются и разделяются.

Сравнительно короткий срок пребывания реакционной смеси в реакторе частично компенсируется большим избытком катализатора.

Время, необходимое для протекания реакции, зависит от свойств катализатора, характера и условий реакции и от температуры. Соответствующие расчеты показывают, что при объеме реактора $2,5 \text{ см}^3$ и скорости потока газа 50 мл/мин пребывание исследуемого соединения на катализаторе не превышает $1,5 \text{ сек}$, а при изменении скорости потока газа от 10 до 100 мл/мин составляет $7,5\text{—}0,75 \text{ сек}$. В табл. 2 приведены данные по составу продуктов реакции толуола и метилциклогексана в зависимости от скорости прохождения водорода и температуры реакции на платиновом катализаторе на силикагеле.

Из данных табл. 2 видно, что при температурах 300 и 350° наиболее полная конверсия толуола в метилциклогексан достигается при высоких скоростях газа-носителя, а при более низких — количество толуола остается неизменным. Такой эффект вызван сильной адсорбцией толуола на поверхности катализатора. Вследствие этого часть толуола при больших скоростях газа не успевает удалиться с поверхности катализатора. Таким образом, скорость десорбции углеводов с катализатора лимитирует скорость газа-носителя.

При температуре 300° зависимость степени конверсии метилциклогексана в толуол от скорости газа-носителя проявляется более отчетливо: выход толуола увеличивается с уменьшением скорости газа.

При температуре 400° эффект адсорбции толуола на поверхности катализатора не наблюдается. Меньшие скорости прохождения водорода усиливают разложение метилциклогексана и толуола на газ и бензол по сравнению с более высокими скоростями.

Таблица 2

Состав продуктов реакции толуола и метилциклогексана

Скорость водорода, мл/мин	Исходное вещество	Температура, °С	Выход продуктов реакции, %			
			газ	толуол	бензол	метилциклогексан
29	Метилциклогексан	300	5,5	63,6	—	30,9
43	"	300	0,5	61,0	—	38,5
46	"	300	0,3	57,3	—	42,4
145	"	300	0,5	32,5	—	67,0
29	Толуол	300	2,3	91,0	—	6,7
43	"	300	0,8	93,7	—	5,5
46	"	300	2,0	87,4	—	10,6
145	"	300	0,9	80,2	—	18,9
29	Метилциклогексан	350	0,5	99,1	—	0,4
43	"	350	0,7	97,2	—	2,1
51	"	350	1,0	95,9	—	3,1
160	"	350	1,5	82,2	—	16,3
29	Толуол	350	0,5	99,3	—	0,2
43	"	350	0,8	99,0	—	0,2
51	"	350	0,7	99,2	—	0,1
160	"	350	0,8	97,6	—	1,6
30	Метилциклогексан	400	10,3	87,2	2,5	—
45	"	400	10,0	87,8	2,2	—
51	"	400	8,3	89,8	1,9	—
160	"	400	4,4	94,7	0,9	—
30	Толуол	400	8,2	89,8	2,0	—
45	"	400	9,2	88,9	1,9	—
50	"	400	7,5	90,6	1,9	—
51	"	400	5,8	93,0	1,2	—
160	"	400	3,7	95,2	1,1	—

1,6 г катализатора 5% Pt на силикагеле; количество вещества 1 мкл

Из сказанного следует, что оптимальное время реакции зависит от температуры реакции, природы исследуемых углеводородов и процессов, протекающих на катализаторе. В условиях данной работы оптимальная скорость газа составляла 50 мл/мин.

Влияние количества вещества. На рис. 3 приведены данные о количестве толуола, образующегося из метилциклогексана на катализаторе платина на силикагеле в зависимости от количества метилциклогексана при скорости потока водорода 50 мл/мин. Несмотря на большой избыток катализатора по сравнению с конверсируемым веществом, количество последнего оказывает влияние, которое про-

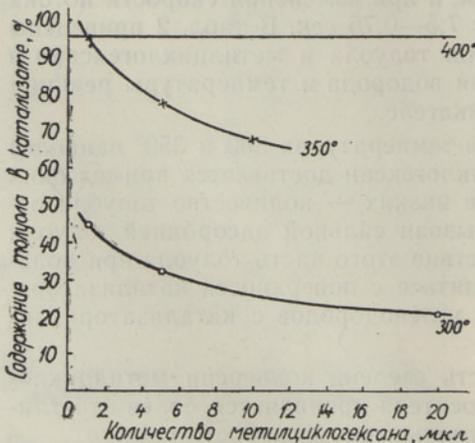


Рис. 3. Зависимость выхода толуола от количества метилциклогексана, вводимого в реактор, на катализаторе платина-силикагель в токе водорода при температурах 300—400°. Скорость водорода 50 мл/мин.

является в большей степени при температурах 300—350°. При 400° 20-кратное увеличение вещества на выход толуола не влияет, так как процессы протекают, по-видимому, уже с достаточно большой скоростью.

Изложенное выше показывает, что учет различных параметров при работе микрореакторным методом необходим для получения воспроизводимых данных.

Авторы выражают благодарность С. Салусти и М. Пирку за проведение газохроматографического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kokes P. I., Tobin H. J., Emmet P. H., J. Am. Chem. Soc., 77, 5860 (1955).
2. Ettre L. S., Brenner N. A., J. Chromatogr., 3, 524 (1960).
3. Никифоров В. П., Яновский М. И., Газиев Г. А., Даровских О. П. и др., 3-я Всесоюз. конф. по газовой хроматографии, Тезисы докл., М., 1964, с. 41.
4. Яновский М. И., Газиев Г. А., Рогинский С. З., Семенов Э. И., Там же, с. 32.
5. Norton C. J., Chem. Ind. (London), 258 (1962); Ind. Engng. Chem. Process Design Develop., 3, 230 (1964).
6. Hartwig M., Brennstoff Chem., 45, 234 (1964).
7. Döring C. E., Hauthal H. G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 37, 125 (1963).
8. Nelson K. H., Hines W. J., Grimes M. D., Smith D. E., Anal. Chem., 32, 1110 (1960).
9. Rowan R. Jr., Anal. Chem., 33, 658 (1961).
10. Siegel S., Ku V., Proceedings of the 3rd Intern. Congress on Catalysis. Amsterdam, 1964, North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 2, 1416 (1965).
11. Keulemans A. J. M., Voge H. M., J. Phys. Chem., 63, 476 (1959).
12. Ishwar N., J. Chromatogr. No. 1, 188 (1966).
13. Beroza M., Sarmiento R., Anal. Chem., 37, 1040 (1965).
14. Beroza M., Sarmiento R., Anal. Chem., 36, 1744 (1964).
15. Beroza M., Anal. Chem., 34, 1801 (1962).
16. Рогинский С. З. и др., Кинетика и катализ, 3, вып. 4, 529 (1962); 4, вып. 5, 668 (1963).
17. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А., Бажулин П. А., Буланова Т. Ф. и др., Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом, Изд-во АН СССР, 1959.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/XI 1967

S. RANG, O. EISEN, K. KUNINGAS

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLAADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

1. Katalüsaatorid ja katalüüsi tingimused

Töö eesmärgiks oli leida sobiv katalüsaator ja selgitada optimaalsed tingimused tsükloheksaanirea süsivesinike dehüdrogeenimiseks mikroreaktoris. Uuriti mitmesuguste kandjate mõju Pd- ja Pt-katalüsaatorite omadustele ja katsetingimustest põhjustatud seaduspärasusi süsivesinike katalüütilistes reaktsioonides.

S. RANG, O. EISEN, K. KUNINGAS

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

1. Katalysatoren und Reaktionsbedingungen

Mit der Absicht, die optimalen Bedingungen für die analytische Dehydrierung von Cyclohexanderivaten im Mikroreaktor mit Hilfe der Reaktions-Gaschromatographie festzustellen, wurde die Einwirkung von verschiedenen Faktoren (Charakter des Trägers und Metalles, Temperatur, Geschwindigkeit des Trägergases und Menge der Probe) auf die Eigenschaften von Platin- und Palladiumkatalysatoren untersucht.

Auf Grund der Arbeit wurde festgestellt, daß die dehydrierende, aber auch die spaltende Einwirkung der Platinkatalysatoren etwas größer ist, wodurch bei der Dehydrierung von Cyclohexanen Palladiumkatalysatoren zu bevorzugen sind.

