

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 9. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНЫ, НАНЕСЕННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЬ, В ТОКЕ ГЕЛИЯ

Изучались механизм гетерогенно-каталитической реакции дегидрогенизации циклических углеводородов в условиях импульсного микрореакторно-хроматографического режима в токе инертного газа-носителя гелия и каталитические свойства платины, нанесенной на силикагель ШСК. Известно немало работ, посвященных реакционной газовой хроматографии, дегидрогенизации [1-5] и свойствам катализаторов [6-11].

В отличие от дегидрогенизации в токе водорода, дегидрогенизация в токе инертного газа-носителя сопровождается характерным изменением активности катализатора [1, 4].

Экспериментальная часть

Опыты по дегидрогенизации проводились сериями последовательных импульсов. Активность катализатора оценивалась по степени превращения введенного в реактор реагента. За степень превращения принималось отношение площади пика продукта к сумме площадей всех пиков компонентов катализа.

При дегидрогенизации в качестве реагентов использовались циклогексан (99,6%), циклогексен (100%) и 1-метилциклогексен-1 (97,4%).

Аппаратура, методика проведения опытов и изготовления катализатора описаны в [3]. В микрореактор было помещено 2 мл катализатора 5% Pt на силикагеле ШСК (фракция 0,25—0,315 мм); насыпной вес катализатора составлял 0,463 г/мл. Разделение продуктов проводили в газохроматографе на трехметровой колонке диаметром 6 мм. Стационарной жидкой фазой служил полифениловый эфир, который в количестве 25 вес. % наносили на хромосорб W (фр. 50—60 меш). Индивидуальный состав газообразных продуктов не определялся. Температуру реактора варьировали от 200 до 400°C, скорость газа-носителя гелия — от 15 до 50 мл/мин.

В промежутке между отдельными сериями опытов катализатор регенерировали. Так как в литературе вопрос о регенерировании, на наш взгляд, освещен недостаточно, то было интересно проследить влияние различных методов регенерирования на активность катализатора. Применялись следующие методы: I — продувание воздухом в течение 3 мин при температуре опыта, II — воздухом 10 мин также при температуре опыта и III — воздухом 5 мин, гелием 2 мин, водородом 5 мин при 400°, с последующим охлаждением до температуры опыта, в токе гелия.

Для сравнения были проведены некоторые опыты с изменением продолжительности регенерирования, а также в токе водорода.

Импульс реагента (0,5—1,0 мкл) подавался в реактор микрошприцем фирмы Гамильтон.

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты опытов по дегидрогенизации циклогексана в зависимости от температуры, скорости газа-носителя и метода регенерирования приведены в таблице. На рис. 1 показано изменение выхода продуктов реакции в ходе одной опытной серии импульсов циклогексана при 400°. На абсциссе отложено введенное в микрореактор количество циклогексана в микролитрах (отдельный импульс 1 мкл), на ординате — степень превращения α . В катализате обнаружены газообразные продукты (1), остаток непрореагировавшего циклогексана (2) и целевой продукт — бензол (3).

Результаты опытов по дегидрогенизации циклогексана
(катализатор 5% Pt/SiO₂)

Метод регенериро- вания	Скорость газа- носителя, мл/мин	Температура реактора, °C	Порядковый номер импульса: первый и макси- мальный	Состав катализата, вес. %			
				газ	бензол	цикло- гексан	
Водород	3	He — 50	400	1	1,9	42,7	55,4
			200	1	0,3	24,6	75,1
		300	2	0,3	26,6	73,1	
			1	1,4	48,4	50,2	
			2	1,1	70,4	28,5	
			8	3,0	92,1	4,9	
	II	He — 50	200	1	0,1	25,7	74,2
			2	0,1	27,2	71,7	
			300	1	2,3	46,8	50,9
			2	1,0	65,8	33,2	
			400	1	19,7	18,9	61,4
			7	3,7	87,4	8,9	
		He — 15	200	1	—	36,6	63,4
			2	—	38,6	61,4	
			300	1	4,6	47,4	48,0
			3	1,1	78,5	20,4	
III *	He — 50	400	1	31,8	27,3	40,9	
		5	6,1	93,9	—		
		1	—	0,8	99,2		
		300	1	0,3	65,1	34,6	
		350	1	13,3	86,7	—	
		200	1	—	5,8	94,2	
		300	1	1,0	89,7	9,3	
		13	1,0	64,0	35,0		
		400	1	16,4	83,6	—	
		16	10,1	89,0	0,9		

* В этой серии опыта наблюдалось очень незначительное изменение абсолютного количества газообразных продуктов. Приведенные данные получены в результате первого и последнего импульсов опытной серии.

Из рис. 1 видно, что низкая вначале активность катализатора (27% бензола, кривая 3) резко поднимается в течение трех импульсов до 75%,

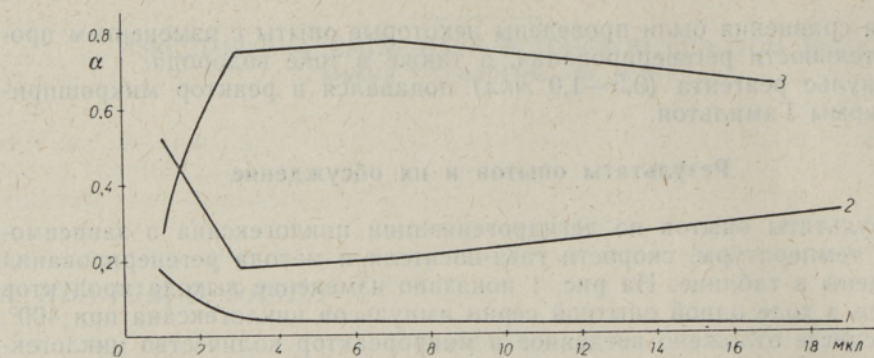


Рис. 1. Изменение катализатора в процессе дегидрогенизации циклогексана:
1 — газообразные продукты; 2 — циклогексан; 3 — бензол. 400°, He — 50 мл/мин, метод II.

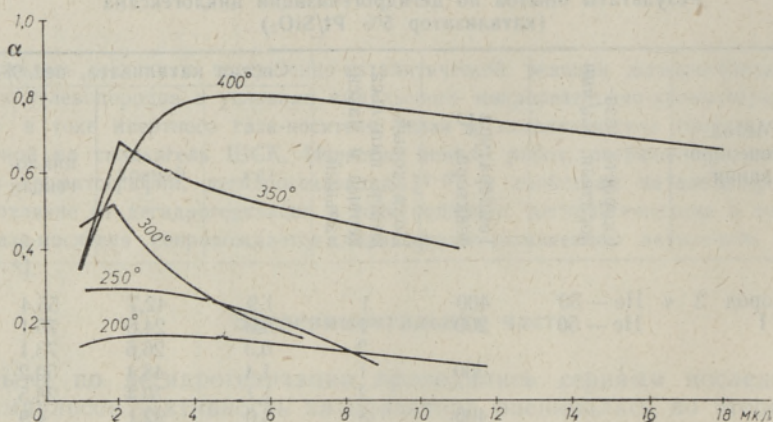


Рис. 2. Зависимость содержания бензола в катализате от температуры:
He — 50 мл/мин, метод II.

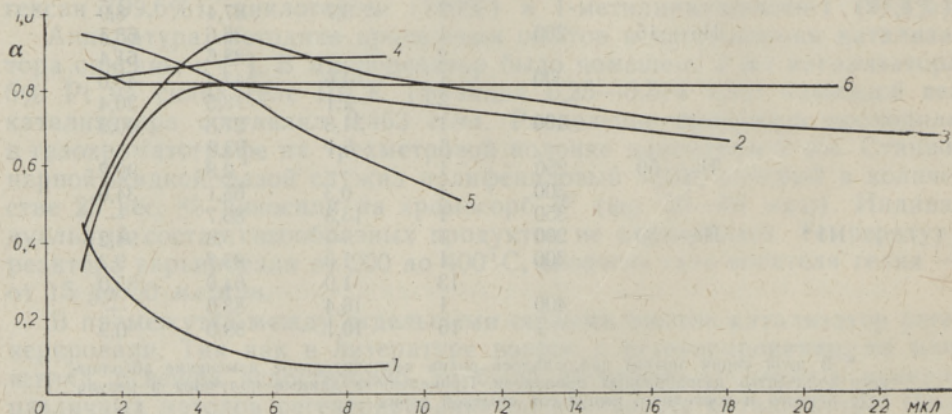


Рис. 3. Зависимость активности катализатора от метода регенерирования:
1 — в токе водорода 3 ч; 2 — воздухом 10 мин, метод II; 3 — воздухом 3 мин, метод I; 4 — воздухом 5 мин, He — 2 мин, H₂ — 5 мин, метод III; 5 — 100 см³ воздуха; 6 — воздухом 10 мин. 1—5 — при 400°, He — 50 мл/мин, 6 — при 350°, H₂ — 50 мл/мин.

но максимального значения (77,5%) достигает лишь к восьмому импульсу и затем постепенно падает.

Как показывают данные таблицы, а также рис. 2, с повышением температуры степень превращения циклогексана увеличивается, причем максимум сдвигается вправо. Последнее можно объяснить увеличением хемосорбции кислорода с повышением температуры. Степень превращения циклогексана со снижением скорости тока газа-носителя повышается (рис. 3), что вызвано увеличением времени контакта паров циклогексана с поверхностью катализатора.

Метод регенерирования катализатора оказывает значительное влияние на результаты и воспроизводимость эксперимента. В работах [6, 8] имеется указание на регенерирование разных катализаторов воздухом при различной температуре и продолжительности. Известен также способ обработки катализатора сперва воздухом, а затем водородом [10]. Однако авторы, применяющие тот или иной метод, большей частью недостаточно разъясняют причины, побудившие их действовать именно таким образом, а не иначе. Влияние методов регенерирования показано на рис. 3. Кривые составлены по данным опытов, проведенных при температуре 400°, за исключением кривой 6 (350° в токе водорода).

Кривая 1 (рис. 3) получена при регенерировании катализатора водородом при 400° в течение 3 ч. По ходу кривой видно, что активность катализатора восстанавливается в незначительной степени — до 42% и быстро падает до 7% бензола. Таким образом, названный метод не дал положительных результатов и в дальнейшем в этой работе не применялся.

Катализатор регенерировали воздухом в течение 10 (кривая 2) и 3 мин (кривая 3) и в микрореактор вводили шприцем всего лишь 100 см³ воздуха (кривая 5). Из рис. 3 видно, что в последнем случае была достигнута значительная активность катализатора (94% бензола), которая при последующих импульсах сравнительно быстро падала. Сопоставление кривой 5 с кривыми 2 и 3 позволяет сделать вывод, что при более высоких температурах длительное регенерирование кислородом воздуха не повышает, а, наоборот, снижает активность катализатора. Принимая во внимание, что один объем платины может при 450° поглощать до 77 объемов кислорода [12], а также вид экспериментальных кривых на рис. 2, можно сделать вывод, что выше 250° начинается заметная хемосорбция кислорода, возрастающая с повышением температуры. В начале экспериментальной серии хемосорбированный кислород, экранируя активные центры, вызывает снижение активности катализатора.

Сделанный выше вывод о хемосорбции кислорода на катализаторе подтверждают некоторые хроматограммы, на которых ясно выражен пик воды, образующейся в результате взаимодействия хемосорбированного кислорода с водородом дегидрогенизации. Для примера приведем хроматограмму первого импульса 1-метилциклогексена-1 (рис. 4). На хроматограмме за первым пиком газообразных продуктов (1) следует размытый пик воды (2) и за ним — пик толуола (3). В данной серии опытов пик воды можно было обнаружить при первых 3—5 импульсах. Для того чтобы убедиться в том, что пик 2 является пиком воды, был проведен следующий опыт. Вслед за первым импульсом к гелию добавили небольшое количество водорода (в течение 2 мин). На хроматограмме это записалось в виде отдельного пика воды. После этого в микрореактор был снова введен импульс 1-метилциклогексена (рис. 5). На полученной новой хроматограмме пик воды отсутствовал.

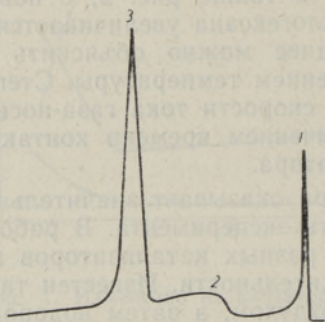


Рис. 4. Хроматограмма первого импульса 1-метилциклогексена-1:

1 — газообразные продукты;
2 — вода; 3 — толуол. 350°.
He — 50 мл/мин, метод I.

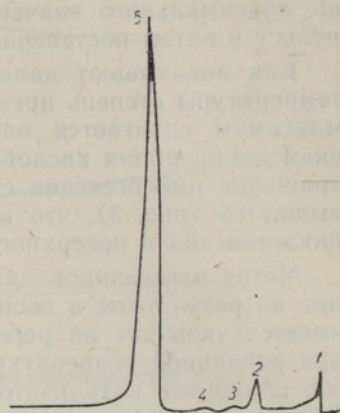
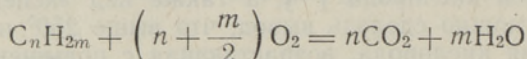


Рис. 5. Хроматограмма импульса 1-метилциклогексена-1 после дополнительной обработки катализатора водородом:

1 — газообразные продукты;
2 — метилциклогексан; 3 — этилциклопентен; 4 — 1-метилциклогексен-1; 5 — толуол.

В начале статьи отмечалось, что в продуктах реакции, кроме бензола и остатка непрореагировавшего циклогексана, находятся еще и газообразные продукты. Из таблицы и рис. 1 видно, что последние образуются преимущественно при повышенных температурах — от 300 до 400° и при более низких скоростях газа-носителя, особенно в начальном периоде подачи импульсов, который на графике совпадает с периодом начальной, малой активности катализатора.

Можно предположить, что на восстановление активности катализатора, кроме водорода, образующегося в результате дегидрогенизации, расходуется еще какая-то часть вводимого в микрореактор реагента, а также продуктов реакции по формуле



Действительно, выделение углекислого газа было установлено качественно. Также было установлено, что он выделяется только в начальном периоде пониженной активности катализатора, что указывает на наличие хемосорбированного кислорода. Выделяющиеся в дальнейшем в небольших количествах газы не содержат CO_2 и представляют собой насыщенные углеводороды, в основном метан [13].

Интересно сравнить данные о выделении газообразных продуктов (таблица, рис. 3), полученные при регенерировании катализатора методами I, II и III, при проведении опыта в токе инертного газа (кривые 2, 3, 4) с данными опыта в токе водорода (кривая б). В обоих последних случаях как активность катализатора, так и выделение газов отличаются относительной стабильностью.

Исходя из этого, можно сделать предположение о существовании корреляции между активностью катализатора и выделением газов. Известно, что понижение активности катализатора объясняется коксообразованием [9]. По всей вероятности, способные к уплотнению ненасыщенные углеводороды образуются в результате каталитической деструк-

ции вводимых в микрореактор реагентов. При наличии в реакционном объеме водорода ненасыщенные углеводороды гидрогенизуются, теряют способность к уплотнению и выходят из реактора в виде насыщенных продуктов. Судя по тому, что для насыщения продуктов деструкции недостаточно водорода, выделяющегося в ходе дегидрогенизации, можно предположить, что это является результатом, с одной стороны, «хромотографического режима», с другой — смещения равновесия реакции с повышением температуры в сторону дегидрогенизации.

В случае применения в качестве газа-носителя водорода, а также кратковременной обработки катализатора водородом имеется избыток водорода, препятствующий коксообразованию (во втором случае — временно).

Сравнительно резкое падение активности катализатора (рис. 3, кривая 5) в случае регенерирования с применением всего лишь 100 см³ воздуха можно объяснить тем, что в результате недостатка кислорода продукты деструкции не расходуются на восстановление катализатора, а сразу же, уплотняясь, образуют кокс.

Полученные результаты находятся в полном согласии с данными работы [13], в которой указывается на стабильную активность катализатора в токе водорода.

Вывод о том, что дегидрогенизация углеводорода на катализаторе 5% Pt/силикагель ШСК сопровождается реакцией каталитической деструкции, может быть распространен на ряд различных катализаторов, активность которых снижается в результате коксообразования при проведении реакции в токе инертного газа. Очевидно, что выделение насыщенных газообразных углеводородов при проведении реакции в токе водорода будет свидетельствовать о стабильности каталитической активности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогинский С. З., Яновский М. И., Газиев Г. А., Кинетика и катализ, 3, № 4, 529 (1962).
2. Семенов Э. И., Рогинский С. З., Яновский М. И., Кинетика и катализ, 5, № 3, 400 (1964).
3. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3, 217 (1968).
4. Клесмент И. Р., Ранг С. А., Эйзен О. Г., Нефтехимия, 3, № 6, 864 (1963).
5. Агрономов А. К., Лисичкин Г. В., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 6, 60 (1967).
6. Тхоанг Хо Ши, Романовский Б. В., Топчиева К. В., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 3, 17 (1963).
7. Адаменкова М. А., Полтораки О. М., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 3, 9 (1964).
8. Шендрик М. Н., Боресков Г. К., Кирилюк Л. В., Кинетика и катализ, 6, № 2, 313 (1965).
9. Чепетта Д. Г., Добре М. Р., Бейкер Р. В., Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, II, под ред. П. Эммета, М., 1961.
10. Митрофанова А. Н., Боронин В. С., Полтораки О. М., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 1, 95 (1967).
11. Smith R. L., Porter C. D., Chem. Engng Progr. Sympos. Ser., 63, 105 (1967).
12. Славинский М. П., Физико-химические свойства элементов, М., 1952.
13. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, № 1, 23 (1969).

A. IVANOV, O. EISEN

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

9. Plaatina-silikageeli katalüütilised omadused heeliumi voolus

Mikroreaktor-gaasikromatograafilisel impulssmeetodil uuriti plaatinakatalüsaatori tsükloheksaani dehüdrogeniseerivate omaduste olenevust temperatuurist, kandegaasi kiirusest ja regenereerimisviisist.

A. IWANOW, O. EISEN

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

9. Katalytische Eigenschaften des Platin-Kieselgelkatalysators im Heliumstrom

Mit einer mikroreaktor-gaschromatographischen Impulsmethode wurden die Dehydrierungseigenschaften eines Platinkatalysators von Temperatur, Trägergasgeschwindigkeit und Regenerierungsweise untersucht.