EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1969, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1969, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1969.4.08

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 10. ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ПРИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ В ТОКЕ ГЕЛИЯ

В связи с широким применением бифункциональных катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности вопрос о механизме углеобразования имеет большое практическое значение [1–4]. В статье приведены результаты исследования углеобразования при дегидрогенизации циклических углеводородов на катализаторе 5% Pt на силикагеле и предложен возможный механизм первичной реакции углеобразования из толуола и этилбензола при температуре от 300 до 400° С.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на газовом хроматографе УХ-1 с микрореактором, заполненным катализатором 5% Pt на силикагеле ШСК (0,926 *г*). Аналитическая колонка длиной 0,5 *м* была заполнена силикагелем КСМ (0,25–0,315 *мм*). Аппаратура и катализатор описаны в [5].

В качестве реагентов были использованы бензол, толуол, этил- и изопропилбензолы, циклогексан, метил-, этил-, изопропил- и *н*-пропилциклогексаны, циклогексен, 1-метилциклогексен-1, циклопентан и 1-метилциклопентен-1. Хроматографически определенная степень чистоты реагентов превышала 99,9%, за исключением изопропилциклогексана (99,7%) и 1-метилциклогексена-1 (97,4%).

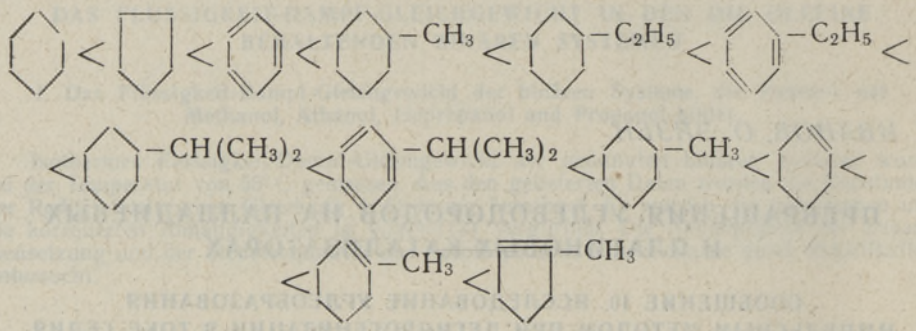
Исследуемое вещество вводилось в микрореактор сериями последовательных импульсов при температурах 200, 300, 350 и 400°. Отдельные серии состояли из 1, 3, 5 и 10 импульсов по 1 *мкл*. Количество образовавшихся на катализаторе углистых отложений определяли путем введения в микрореактор последовательных импульсов воздуха по 1 *мл*. Образующийся в результате окисления углекислый газ регистрировали катарометром и записывали на хроматограмме. Импульсы воздуха вводились до прекращения появления пиков CO_2. Площади пиков суммировали и расчет образовавшегося CO_2 производили по полученной ранее [6] формуле:

$$C = 5{,}58 \cdot 10^{-4} \cdot S \cdot V,$$

где C — количество CO_2, *мкмоль*; S — площадь пика, *мм*^{2}; V — скорость тока гелия, *мл/мин*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

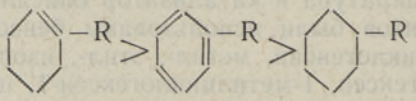
Результаты опытов приведены в табл. 1. Количество углистых отложений на поверхности катализатора увеличивается симбатно с температурой. Исследованные вещества по склонности к углеобразованию при 400° можно расположить в следующий ряд:



С понижением температуры последовательность веществ в аналогичных рядах несколько изменяется. Это связано, очевидно, как с изменением механизма реакции, так и с тем, что углеобразование постепенно уступает место адсорбции.

Из выбранных нами углеводородов наибольшей склонностью к углеобразованию обладают циклоолефины, затем производные бензола и наименьшей — цикланы. Наличие боковой цепи также способствует углеобразованию. Принимая во внимание особое положение толуола в приведенном ряду и интенсивность углеобразования из 1-метилциклогексена-1 и 1-метилциклопентена-1, можно заключить, что образование угля происходит наиболее легко из углеводородов с метильным радикалом, расположенным вблизи места скопления π-электронов $CH_3-C=$.

Представление о цепном механизме углеобразования [1] и выводы об уменьшении интенсивности углеобразования в ряду (табл. 1)



позволяют предположить, что причиной уменьшения интенсивности углеобразования в случае циклогексанов является их большая склонность к реакции обрыва цепи, которую можно представить в виде схемы

$$:CH_2 \xrightarrow{+H} \cdot CH_3 \xrightarrow{+H} CH_4$$

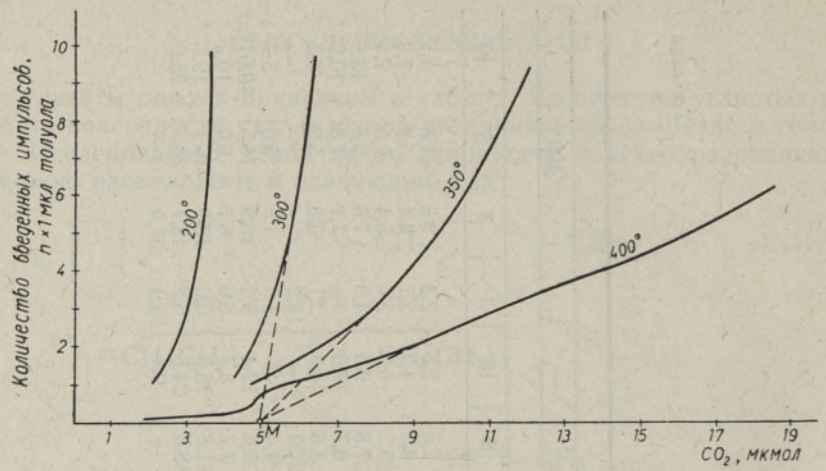
$$R-\dot{C}H_2 + \cdot CH_3 \rightarrow R-CH_2-CH_3$$

На рисунке изображены кривые, полученные при различных температурах в опытах с толуолом. На абсциссе отложено количество CO_2 в микромолях, на ординате — число импульсов. Как видно из рисунка, продолжения верхних ветвей кривых при 300, 350 и 400° пересекаются на абсциссе в одной точке, обозначенной M ($5 \cdot 10^{-6}$ *моль* CO_2). Можно предположить, что точка M соответствует мономолекулярному слою продуктов первичного акта реакции углеобразования. Наличие аналогичных точек M при углеобразовании из других реагентов позволило бы экспериментально проверить постоянство активных центров углеобразо-

Таблица 1

Количество образовавшегося CO_2 в микромолях

	Температура, °С															
	200				300				350				400			
	Число импульсов															
	1	3	5	10	1	3	5	10	1	3	5	10	1	3	5	10
Циклогексан	1,2	1,4	1,4	1,6	2,0	2,3	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,3	2,6	2,8	3,1
Метилциклогексан	0,8	1,4	1,5	1,8	2,3	3,1	3,6	4,4	2,5	—	4,3	4,7	2,7	4,4	5,2	7,0
Этилциклогексан	1,9	3,0	3,3	4,6	3,1	4,3	4,8	6,1	3,0	4,4	5,2	6,5	3,6	5,4	6,5	7,4
н-Пропилциклогексан	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5	6,2	7,8	9,5	4,0	7,6	9,8	13,6
Изопропилциклогексан	—	—	—	—	—	—	—	—	5,0	6,5	6,7	7,6	—	7,1	7,8	10,2
Циклопентан	0,6	0,9	1,0	1,2	1,3	2,3	2,8	3,2	1,4	2,6	3,6	4,3	2,1	3,6	5,2	6,3
1-Метилциклопентен-1	1,6	2,2	2,8	3,8	5,8	9,4	10,7	13,6	10,2	22,0	24,0	—	18,2	—	—	—
Бензол	1,7	2,4	2,7	3,3	2,0	3,2	3,6	4,1	2,0	3,8	4,4	4,9	3,0	4,5	5,0	5,7
Толуол	2,1	2,8	3,4	3,6	4,1	4,9	5,7	6,4	4,5	8,0	9,6	12,4	5,2	10,9	16,5	19,6(7x)
Этилбензол	2,8	3,5	4,2	4,8	4,1	6,2	6,6	7,2	4,8	6,8	7,7	8,7	5,6	8,7	9,0	10,2
Изопропилбензол	—	—	—	—	5,2	7,9	9,3	11,0	6,5	9,7	11,8	15,3	6,0	13,5	16,4	19,7
Циклогексен	4,2	8,2	8,9	12,0	4,5	8,2	9,3	13,4	6,1	12,7	18,5	24,6	6,2	13,7	20,3	25,0
1-Метилциклогексен-1	11,1	1,7	2,1	3,3	4,0	5,1	4,8	6,0	5,6	7,7	—	9,4	15,9	31,9	—	—



Температурная зависимость углеобразования из толуола.

вания, установить их число, а также судить о возможном механизме реакции углеобразования.

Отсутствие единой точки M при различных температурах свидетельствует о происходящих изменениях в механизме реакции. Например, отклонение M от значения $5 \cdot 10^{-6}$ *моль* CO_2 при 200° в случае толуола можно объяснить высказанным выше предположением о протекающей при этой температуре адсорбции. Можно также полагать, что ориентация молекулы толуола на поверхности катализатора при адсорбции отличается от ориентации при углеобразовании. В табл. 2 приведены значения M при различных температурах, определенные по графикам, построенным по данным табл. 1.

Исходя из секстетной модели углеобразования из циклогексана и бензола [7], было рассчитано число атомов платины данного катализатора, принимающих участие в углеобразовании: $13{,}9 \cdot 10^{17}$ атомов платины ($15{,}0 \cdot 10^{17}$ атомов платины на 1 *г* катализатора; табл. 3).

Таблица 2

Значения M в микромолях CO_2

	200°	300°	350°	400°
Бензол	2,0	2,2	2,7	2,2
Толуол	3,2	5	5	5
Этилбензол	3,6	6	6	8,3
Изопропилбензол	—	5,9	5,0	2,4
Циклогексан	1,2	2,1	2,4	2,6
Метилциклогексан	1,2	2	2	2
Этилциклогексан	—	2,5	2	2,7
Изопропилциклогексан	—	—	6	6
н-Пропилциклогексан	—	—	6	6
Циклогексен	6	6	—	—
1-Метилциклогексен-1	1	4	5	6
Циклопентан	1	2,5	3	4
1-Метилциклопентен-1	1,8	—	—	—

Данные табл. 1 позволяют сделать вывод о большей склонности к углеобразованию алкилбензолов по сравнению с бензолом. Это показывает, что в углеобразовании принимает участие в первую очередь боковая цепь. На основании этих данных можно было ожидать, что число активных центров — кратное, а число атомов платины, принимающих участие в углеобразовании, равно числу, полученному в случае бензола или циклогексана. Действительно, расчет, произведенный для толуола и этилбензола, дает весьма близкие результаты: $12{,}9 \cdot 10^{17}$ и $13{,}5 \cdot 10^{17}$ атомов платины соответственно (табл. 3). Так как множитель кратности в том и другом случае равен трем, то можно предполо-

Таблица 3

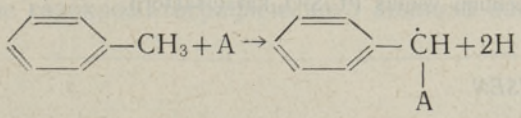
Число атомов Pt, принимающих участие в углеобразовании
($13.9 \cdot 10^{17} : 0{,}926 = 15 \cdot 10^{17}$ атомов платины на 1 *г* катализатора)

Вещество	*M*, *моль* CO_2	Число молекул CO_2	Число молекул исходного вещества, образовавших мономолекулярный слой	Число атомов Pt, принимающих участие в углеобразовании	Множитель кратности
Бензол	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$13{,}9 \cdot 10^{17}$	$2{,}31 \cdot 10^{17}$	$13{,}9 \cdot 10^{17}$	6
Циклогексан	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$13{,}9 \cdot 10^{17}$	$2{,}31 \cdot 10^{17}$	$13{,}9 \cdot 10^{17}$	6
Толуол	$5 \cdot 10^{-6}$	$30{,}1 \cdot 10^{17}$	$4{,}3 \cdot 10^{17}$	$12{,}9 \cdot 10^{17}$	3
Этилбензол (300 и 350°)	$5 \cdot 10^{-6}$	$36{,}2 \cdot 10^{17}$	$4{,}52 \cdot 10^{17}$	$13{,}5 \cdot 10^{17}$	3
Метилциклогексан	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	$12{,}05 \cdot 10^{17}$	$1{,}72 \cdot 10^{17}$	$13{,}7 \cdot 10^{17}$	8
Изопропилциклогексан	$6 \cdot 10^{-6}$	$36{,}2 \cdot 10^{17}$	$4{,}01 \cdot 10^{17}$	$13{,}7 \cdot 10^{17}$	3,4

жить, что активный центр углеобразования при введении как толуола, так и этилбензола состоит из трех атомов платины и что углеобразование из толуола при 300—400° и этилбензола при 300—350° происходит по одинаковому механизму.

Соответствующие данные для метил- и изопропилциклогексанов (множители 8 и 3,4; табл. 3) указывают на возможность одновременного протекания параллельных реакций по различным механизмам, т. е. углеобразование может идти одновременно как через метиленное разложение циклогексанового цикла [8], так и через образование радикалов с неспаренными электронами в боковой цепи или через отрыв боковой цепи.

Известно, что угли, образовавшиеся из толуола при температуре до 750°, имеют строение типа дибензила [9]. Этот факт, а также результаты данной работы, показавшей наличие постоянного числа активных центров, принимающих участие в углеобразовании, в случае толуола (300—400°) позволяют предложить для первичной реакции, в ходе которой как бы закладывается фундамент угольного дендрита, следующую схему:



Первичный акт углеобразования, происходящий на активном центре А, состоящем из трех атомов платины, заключается в отщеплении двух атомов водорода от метильной группы и в ковалентном связывании образовавшегося радикала. Оставшийся неспаренный электрон остается свободным и способствует дальнейшему росту цепи.

Кроме активных центров А, очевидно, имеются еще и другие активные центры, способные также образовывать радикалы, но ковалентно с ними не связывающиеся. Радикалы, образовавшиеся на названных центрах, могут принимать участие в ряде других реакций, в том числе в гидрировании с образованием исходного вещества, в реакциях обрыва цепи, а также в реакциях дегидроконденсации, продуктами которых могут быть полимеры различной степени конденсации, не связанные с катализатором и способные мигрировать по его поверхности [9]. Образованием последних, по всей вероятности, и можно объяснить постепен-

ное снижение активности катализатора, наступающее значительно позже прекращения роста дендритной цепи.

На основании обработки экспериментальных данных можно предположить, что углеобразование в случае этилбензола при температурах 300—350° на данном катализаторе и в выбранных нами условиях идет по механизму, аналогичному предложенной нами схеме углеобразования из толуола. С поднятием температуры выше 350° реакция усложняется, так как при углеобразовании из этилбензола возможно образование продуктов стирольного типа [3], а также участие бензольного кольца [4].

Авторы выражают благодарность доценту Э. Тальтс за полезную дискуссию при обсуждении материала статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баландин А. А., Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа, М., 1968.
2. Буянов Р. А., Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК, Новосибирск, 1968.
3. Петров А. А., Каталитическая изомеризация углеводородов, М., 1960.
4. Баландин А. А., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 21 (1942).
5. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 217 (1968).
6. Эйзен О., Иванов А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 85 (1969).
7. Баландин А. А., Котелков Н. З., Ж. прикл. хим., 15, 139 (1942).
8. Эйдус Я. Т., Зелинский Н. Д., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 289 (1940).
9. Руденко А. П., Баландин А. А., Гращенко И. И., Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 605 (1960).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/XI 1968

A. IVANOV, O. EISEN

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLAADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

10. Koksistumise uurimine impulssmeetodiga dehüdrogeenimisel heeliumi voolus

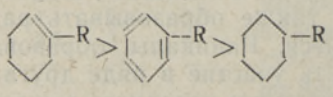
Esitatakse mõningad andmed koksi moodustumise kohta tsükliliste süsivesinike dehüdrogeenimisel heeliumi voolus Pt-/SiO_2-katalüsaatoril.

A. IWANOW, O. EISEN

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

10. Untersuchung der Kohlenbildung bei der Dehydrogenation im Heliumstrom mittels einer Impulsmethode

Die Kohlenbildung wurde auf einem Pt/SiO_2 Katalysator untersucht. Die Intensivität der Kohlenbildung vermindert sich in der Reihe



was durch leichteren Kettenunterbruch bei den Cyclohexankohlenwasserstoffen verursacht wird. Experimentell wurde die Stätigkeit der kohlenbildenden aktiven Zentren bewiesen und die Zahl der an der Reaktion teilnehmenden Platinatome festgestellt. Es wurde ein schematischer Gang der primaren Kohlenbildungsreaktion beim Toluol (300—400° C) und Ethylbenzol (300—350°) vorgeschlagen.