

О. В. БРАГИН, А. В. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН

О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОГЕНОЛИЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ РУТЕНИРОВАННОГО УГЛЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 II 1970)

Для гидрогенолиза цикланов на Pt были предложены две модели, предусматривающие либо реберную ⁽¹⁾, либо плоскостную ⁽²⁾ адсорбцию реагентов; первой соответствует дублетная, а второй — секстетно-дублетная схема реакции. Обе эти схемы в той или иной степени согласуются с мультиплетной теорией А. А. Баландина. Согласно дублетной схеме, молекула исходного циклопентана в ходе реакции адсорбируется на катализаторе двумя С-атомами (рис. 1а), между которыми и происходит разрыв связи.

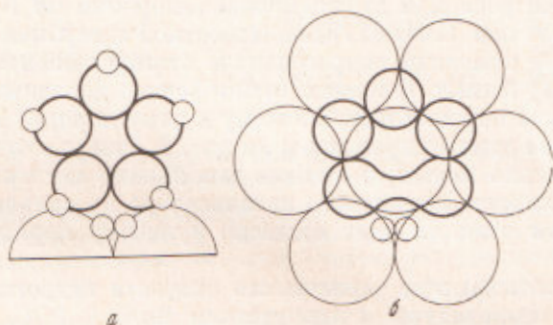


Рис. 1. Дублетная (а) и секстетно-дублетная (б) схемы гидрогенолиза циклопентана на платине, грань 111 (большие круги — атомы Pt, средние — атомы С, маленькие — атомы Н)

Для Pt-катализатора эта схема была отвергнута ⁽³⁾, так как в соответствии с ней, подобно циклопентанам, должны были подвергаться гидрогенолизу также циклогексаны и алканы, адсорбция которых на Pt может осуществляться совершенно аналогичным способом. Между тем хорошо известно, что гидрогенолиз циклогексанов и алканов на Pt не наблюдается. Второй механизм, который получил название секстетно-дублетного, основывается на представлении, что циклопентан при реакции адсорбируется всеми пятью С-атомами в междоузлиях грани (111) решетки Pt (рис. 1б). При таком плоскостном способе адсорбции одна из связей в кольце циклопентана вынуждена растянуться, что и обеспечивает относительно легкий гидрогенолиз кольца. При аналогичной мультиплетной адсорбции циклогексанов и алканов растяжения связей в них не возникает; это и является, по-видимому, причиной того, что эти классы углеводородов, в отличие от циклопентанов, на Pt-катализаторе гидрогенолизу не подвергаются.

Совсем иначе проходит гидрогенолиз на других металлах VIII группы. Ранее было показано ⁽³⁾, что в присутствии ряда благородных металлов (Rh/C, Ir/C, Os/C) при атмосферном давлении циклогексан претерпевает гидрогенолиз с образованием *n*-гексана и некоторого количества низших алканов. Сходным образом в присутствии тех же катализаторов проходит

гидрогенолиз циклопентанов и алканов (⁴). Полученные результаты позволили нам высказать мысль, что на этих катализаторах гидрогенолиз углеводородов проходит по дублетной схеме. В дальнейшем этот вывод был распространен и на Ru/C (⁵). Но если предположение о разных механизмах гидрогенолиза циклопентанов на Pt и на других металлах VIII группы правильно, то и кинетические закономерности этой реакции на указанных катализаторах также должны быть различными. Поэтому интересно было исследовать ход гидрогенолиза этилциклопентана на Ru/C, поскольку на Pt/C этот случай был изучен довольно подробно (⁶). Важно было также сопоставить кинетические параметры гидрогенолиза на Ru/C каких-либо циклопентанов, циклогексанов и алканов.

Изучение селективности гидрогенолиза этилциклопентана в присутствии Ru/C показало, что на этом катализаторе реакция по экранированной связи *a* проходит в существенно меньшей степени, чем в случае Pt/C. Так, относительные выходы продуктов гидрогенолиза этилциклопентана на Ru/C по *a* : *b* : *c* в расчете на одну связь равны 0,07 : 1 : 1,30 тогда как на Pt/C — соответственно 0,26 : 1 : 0,90. Можно думать, что такое изменение состава продуктов гидрогенолиза в случае рутения связано с другим способом адсорбции реагирующего этилциклопентана на поверхности катализатора. По-видимому, доступность неэкранированных связей *b* и *c* при реберной двухточечной адсорбции на Ru/C оказывается существенно большей, чем в случае плоскостной адсорбции на Pt/C.

Исследование кинетики гидрогенолиза этилциклопентана на Ru/C показало, что в изученных условиях (атмосферное давление, 160°) реакция проходит согласно первому или близкому к нему порядку по углеводороду. Соответствующие данные приведены на рис. 2. Они указывают, по-видимому, на относительно меньшую степень заполнения активной формой углеводорода поверхности рутениевого катализатора по сравнению с платиновым, на котором реакция идет согласно нулевому порядку по углеводороду.

Данные, показывающие зависимость скорости гидрогенолиза этилциклопентана от температуры в присутствии Ru/C и Pt/C, представлены в виде прямых Аррениуса на рис. 3. Энергия активации гидрогенолиза этилциклопентана на Ru/C равна 14—18 ккал/моль в зависимости от образца катализатора, т. е. существенно меньше величины, полученной ранее (⁶) на Pt/C (39 ккал/моль). Такая значительная разница в величинах энергии активации на этих металлах, возможно, также обусловлена различными механизмами гидрогенолиза.

Гидрогенолиз шестичленных цикланов на Ru/C изучался на примерах циклогексана и метилциклогексана. И в этих случаях, как это следует из рис. 2, реакция протекает по первому порядку. Величины кажущихся энергий активации гидрогенолиза циклогексана и метилциклогексана равны соответственно 16 и 14 ккал/моль (рис. 3), что практически не отличается от величин, найденных нами для гидрогенолиза этилциклопентана и приведенных в (⁷) для гидрогенолиза циклогексана на Ru/SiO₂. Все это говорит в пользу представлений о единстве механизма гидрогенолиза пяти- и шестичленных колец на рутениевом катализаторе.

Можно высказать предположение, что гидрогенолиз по дублетной и секстетно-дублетной схемам протекает на поверхности металлических катализаторов на разных активных центрах. Поскольку энергия активации для первой схемы много ниже, чем для второй, реакция идет преимущественно по дублетной схеме, если только на катализаторе имеются соответствующие центры (Ru, Rh и др.). Наоборот, на Pt/C их, по-видимому, нет и потому гидрогенолиз на этом катализаторе может проходить лишь по секстетно-дублетному механизму. Вопрос о геометрии активных центров секстетно-дублетного типа уже неоднократно обсуждался (^{2, 8}), природа же дублетных активных центров пока не детализирована.



Таким образом, полученные данные по гидрогенолизу циклических углеводородов находятся в хорошем соответствии с высказанными ранее представлениями о протекании этой реакции по дублетной схеме на Ru и ряде других металлов, отложенных на угле, и по секстетно-дублетной схеме — на платинированном угле.

Однако несколько неожиданный результат был получен при изучении кинетики гидрогенолиза *n*-гептана на том же Ru/C. Как видно из рис. 3, энергия активации в этом случае (32—35 ккал/моль) заметно превышает энергию активации для цикланов. Что эта величина не носит случайного или част-

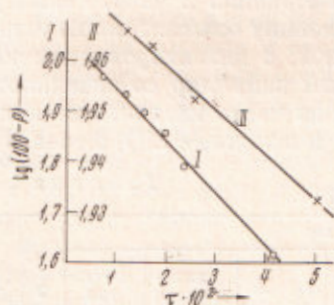


Рис. 2

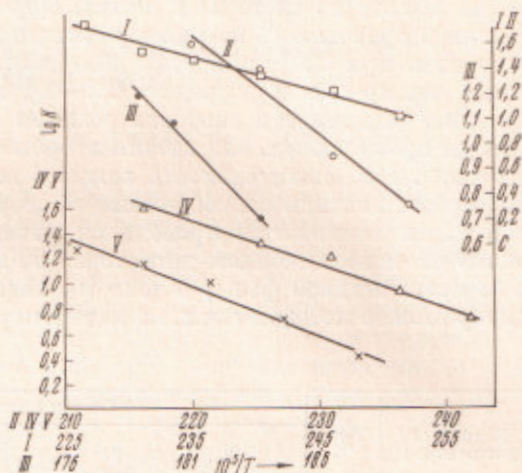


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости гидрогенолиза этилциклопентана (I) и метилциклогексана (II) от продолжительности контакта с Ru/C

Рис. 3. Зависимость скорости гидрогенолиза циклических углеводородов и *n*-гептана на Ru/C от температуры: I — метилциклогексан, II — *n*-гептан, IV — циклогексан, V — этилциклопентан; III — гидрогенолиз этилциклопентана на Pt/C

ного характера, показывает хорошее ее согласие с найденной для гидрогенолиза этана на Ru и других благородных металлах VIII группы, отложенных на SiO₂ (°). Поскольку энергии активации для гидрогенолиза *n*-гептана и этана близки, а для последнего наиболее естественна именно дублетная схема реакции, можно думать, что гидрогенолиз любых *n*-алканов на Ru/C протекает по той же схеме. С другой стороны, существенно меньшая энергия активации для гидрогенолиза цикланов показывает, что наличие цикла вносит какую-то специфику, подлежащую еще дальнейшему изучению.

Таким образом, накопившиеся факты показывают, что по отношению к гидрогенолизу углеводородов разные металлы VIII группы ведут себя далеко не единообразно. Действительно, на Pd не подвергаются гидрогенолизу ни парафиновые углеводороды, ни пяти- и шестичленные цикланы, на Pt из этих трех классов углеводородов способны к гидрогенолизу лишь циклопентан и его гомологи и, наконец, на Ru реагируют они все. По-видимому, специфические особенности каждого из этих металлов, сказывающиеся, в частности, на величине энергии активации и механизме реакции, определяют относительную легкость гидрогенолиза, хотя, как было показано выше, природа углеводорода также играет не малую роль. Пока можно отметить одно важное наблюдение: на Ru, на котором гидрогенолиз проходит, по-видимому, по дублетной схеме, энергия активации заметно ниже, чем на Pt, где эта реакция идет по секстетно-дублетной схеме. Дальнейшие исследования должны показать, в какой мере найденные нами закономерности распространяются на другие металлы VIII группы, на которых согласно (°), гидрогенолиз также проходит по дублетной схеме.

Экспериментальная часть

Использованные в работе циклогексан, метилциклогексан, этилциклопентан и *n*-гептан очищались хроматографированием на силикагеле и ректификацией на колонке эффективностью 100 т.т. Их физические свойства практически не отличались от наиболее надежных данных (¹⁰). Катализатор Ru/C (20% Ru) готовили из RuCl₄ аналогично прописи (¹¹) для Pt/C. Опыты проводили в проточной системе над 5 мл Ru/C в токе H₂ (скорость H₂ на выходе из системы 1 л/час). Определение порядка реакции гидрогенолиза проводилось на примере этилциклопентана при 160° и метилциклогексана при 220°; при этом объемная скорость пропускания углеводородов варьировалась в пределе 0,2—1,4 час⁻¹ (рис. 2). В опытах по определению зависимости скорости реакции от температуры (рис. 3) углеводороды пропускались над катализатором с постоянной объемной скоростью 0,2 час⁻¹. Продолжительность каждого опыта составляла 2 часа; анализу подвергался катализат, собранный за вторую половину опыта. Анализ жидкой части катализатов проводился методом г.ж.х. с детектированием на пламенно-ионизационном детекторе (50-метровый капилляр со скваланом в качестве жидкой фазы) в токе H₂. Газообразная часть катализатов анализировалась методом г.ж.х. на катарометре и 5 м колонке с SiO₂ в токе N₂.

Таблица 1

| Исходный углеводород | Т-ра, °С | Состав катализата, вес. % | | | | | | | | Выход катализата, % |
|----------------------|----------|---------------------------|------|--------|-------|--------|--------|-------------|------------------|---------------------|
| | | метан | этан | пропан | бутан | пентан | гексан | циклогексан | <i>n</i> -гептан | |
| Циклогексан | 140 | 3,4 | 0,7 | 1,4 | 2,2 | 0,9 | 2,3 | 89,1 | — | 95 |
| » | 170 | 11,6 | 3,0 | 3,2 | 3,0 | 8,4 | 8,1 | 62,9 | — | 89 |
| <i>n</i> -Гептан | 130 | 2,3 | 0,6 | 0,4 | 0,1 | 0,5 | 1,1 | — | 95,0 | 94 |
| » | 160 | 28,1 | 9,3 | 7,0 | 5,7 | 6,6 | 7,0 | — | 36,3 | 92 |

Величины кажущихся энергий активации гидрогенолиза цикланов и *n*-гептана находили графически (рис. 3) из температурной зависимости константы *K*, пропорциональной константе скорости реакции. Для каждой температуры *K* рассчитывали по уравнению первого порядка, исходя из количества непрореагировавшего исходного углеводорода. Основные результаты представлены на рис. 2 и 3. В табл. 1 для примера дан состав катализатов циклогексана и *n*-гептана, полученных при разных температурах. В случае *n*-гептана низкомолекулярных углеводородов образовывалось заметно больше, чем для цикланов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Е. Райк, Уч. зап. Московск. унив., 71, 65 (1941). ² Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, ДАН, 57, 571 (1947). ³ А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский, ДАН, 156, 1114 (1964). ⁴ О. В. Брагин, А. Л. Либерман и др., ДАН, 152, 865 (1963). ⁵ О. В. Брагин, А. Л. Либерман, IV Международн. конгресс по катализу, препринт доклада № 27, М., 1968. ⁶ А. Л. Либерман, О. В. Брагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1737. ⁷ Ф. Б. Гонейм, А. А. Баландин, Т. А. Словохотова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1203. ⁸ А. Л. Либерман, Кинетика и катализ, 5, 128 (1964). ⁹ J. H. Sinfelt; D. J. C. Yates, J. Catalysis, 8, 82 (1967). ¹⁰ F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, Penn., 1953. ¹¹ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Собрание тр. акад. Н. Д. Зелинского, Изд. АН СССР, 3, 1955, стр. 274, 375.