

В. М. ГРЯЗНОВ, Л. Ф. ПАВЛОВА, Э. ХУАРЕС, П. РИВЕРА

РАЗЛИЧИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЦИКЛОГЕКСАНА НА ПАЛЛАДИИ, ПЛАТИНЕ И РОДИИ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 6 III 1970)

Различие каталитических свойств платиновых металлов неоднократно отмечалось в литературе. На пленках палладия перераспределение водорода в циклогексене и циклогексадиене наблюдалось⁽¹⁾ при условиях, при которых на пленках платины эти реакции не происходили. Это было истолковано, исходя из представления⁽²⁾ о том, что перераспределение водорода есть сочетание реакций дегидрогенизации и гидрогенизации исходного углеводорода, осуществляющееся тем легче, чем выше способность катализатора сохранять в активной форме водород, отщипившийся от дегидрируемых молекул и передавать его к гидрируемым молекулам.

Целью данной работы было сравнение палладия, платины и родия без носителей как катализаторов дегидрогенизации циклогексана. Родий, подобно платине, уступает палладию в отношении количества растворяемого водорода. Поэтому можно было ожидать, что в случае образования, наряду с бензолом, продуктов неполной дегидрогенизации циклогексана последние подвергнутся реакциям перераспределения водорода на платине и родии в меньшей степени, чем на палладию.

Опыты проводились в высоковакуумной проточной установке с радиочастотным масс-спектрометром (омегатроном РМО-4с), которая отличалась от описанной ранее⁽³⁾ тем, что омегатрон со стороны докола был реактором. Подача паров циклогексана в реактор осуществлялась через цельнометаллический дозирующий вентиль. Катализаторами служили палладиевая проволока и ленты из платины и родия. Пропусканием электрического тока катализаторы могли быть нагреты до нужной температуры. Использовался хроматографически чистый циклогексан, масс-спектр которого в отсутствие катализаторов, показанный кривой 1 на рис. 1, согласуется с данными⁽⁴⁾.

На палладиевой проволоке при давлении паров циклогексана $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. по воздушной шкале ионизационного манометра дегидрогенизация до бензола наблюдалась при 300°C . Как видно из сравнения кривых 2 и 1 рис. 1, в результате контакта паров циклогексана с палладием в масс-спектре появились характерные для бензола пики 78, 52, 51 и 50. Нагревание палладиевой проволоки до красного каления увеличило глубину дегидрогенизации, но при этих условиях не появилось каких-либо продуктов превращений циклогексана, кроме бензола (см. кривые 3 и 2 рис. 1). Охлаждение палладиевой проволоки до комнатной температуры при непрерывном пропускании паров циклогексана через реактор привело к исчезновению пиков бензола в масс-спектре, как показывает кривая 4 рис. 1, а после нагревания катализатора снова появились пики бензола (кривая 5 рис. 1).

В присутствии платиновой ленты признаки дегидрогенизации циклогексана при давлении его паров $3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. наблюдались при 20° : на кривой 1 рис. 2 виден слабый пик бензола 78. Интенсивность этого пика выросла после нагревания платиновой ленты до температуры красного каления и при этом появились более слабые пики бензола 50, 51 и 52 (кривая 2 рис. 2). Существенное отличие масс-спектров продуктов превраще-

ний циклогексана на палладии и платине состояло в том, что во втором случае относительная интенсивность пиков 67 и 54 была гораздо выше и увеличивалась с повышением температуры, как показывает сравнение кривых рис. 2 и кривой 3 рис. 1. Например, отношение интенсивностей пиков 67 и 69 в опыте с палладием при температуре

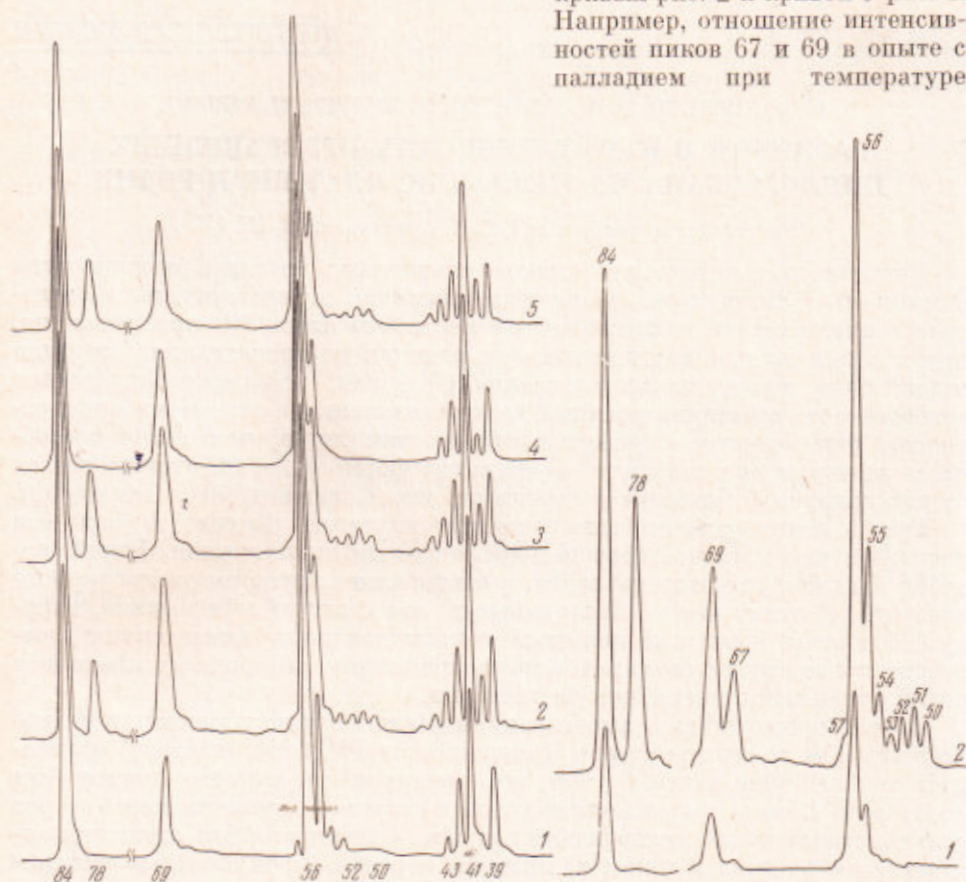


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Масс-спектры циклогексана (1) и продуктов его дегидрогенизации на палладии при 300° (2), при температуре красного каления (3 и 5) и при 20° (4)

Рис. 2. Масс-спектры продуктов превращений циклогексана на платине при 20° (1) и при температуре красного каления (2)

красного каления (см. кривую 3 рис. 1) равно 0,1, как в масс-спектре циклогексана (1). При тех же условиях в опыте с платиной (кривая 2 рис. 2) это отношение составляет 0,5, хотя отношение интенсивностей молекулярного пика циклогексана 84 и пика 69 осталось неизменным. Пик 69 был выбран потому, что он довольно интенсивен в масс-спектре циклогексана и очень слаб в масс-спектре циклогексана, в котором самым интенсивным является пик 67, слабый в масс-спектре циклогексана. Следовательно, увеличение отношения интенсивностей пиков 67 и 69 может указывать на появление циклогексана в продуктах дегидрогенизации циклогексана. Для проверки было использовано отношение интенсивностей пиков 67 и 54, которое равно 1,4 в масс-спектре циклогексана и 0,4 в масс-спектре циклогексана. В масс-спектре продуктов превращений циклогексана на платине это отношение оказалось равным 1,3.

Опыт в статических условиях, когда пары циклогексана находились в контакте с платиновой лентой 10 час. при комнатной температуре, пока-

зал, что интенсивность пика бензола 78 стала, в отличие от описанных ранее опытов, выше интенсивности молекулярного пика циклогексана 84. Увеличилась также относительная интенсивность пика 67, что свидетельствует о повышении содержания циклогексена в продуктах реакции. Так

как эти результаты получены при значительной глубине дегидрогенизации циклогексана в бензол, то они позволяют считать, что реакции образования бензола и циклогексена идут параллельно.

После впуска в реактор и омегатрон паров циклогексана до давления порядка 10^{-4} мм рт. ст. и откачки до

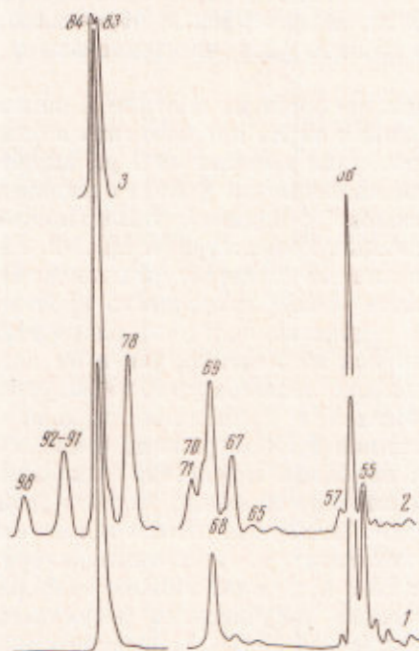


Рис. 3

Рис. 3. Масс-спектры циклогексана (1) и продуктов его превращений на платине при 20° (2 и 3)

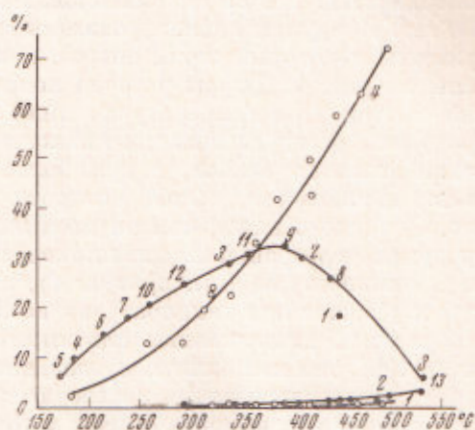


Рис. 4

Рис. 4. Влияние температуры на содержание циклогексена (1) и бензола (4) в продуктах превращений циклогексана в токе азота на палладии, 2 и 3 — соответствующие результаты опытов на платине

давления порядка 10^{-6} мм рт. ст. в масс-спектрах продуктов превращений циклогексана на платине появились, как видно из сравнения кривых 1 и 2 рис. 3, пики 91—92 и 98. Пики 91 и 92, которые омегатроном не разрешаются, характерны для масс-спектра толуола. Пик 98 является молекулярным пиком масс-спектра метилциклогексана. Наиболее интенсивны в масс-спектре метилциклогексана пики 83, 69, 70, 82 и 68. Последние три пика, отсутствующие в масс-спектре циклогексана, появились на кривой 2 рис. 3. При уменьшении высокочастотного напряжения, подаваемого на омегатрон, удалось частично разрешить пики 83 и 84 (см. кривую 3). В масс-спектре циклогексана пик 83 по данным (1) на порядок слабее, чем пик 84, а в масс-спектре метилциклогексана отношение их интенсивностей близко к 14. Если принять, что пики 98 и 84 обусловлены только молекулярными ионами метилциклогексана и циклогексана, соответственно, то можно оценить вклад осколков этих молекул в интенсивность пика 83. Найденная таким образом интенсивность пика 83 оказалась существенно ниже наблюдаемой, что может указывать на появление в продуктах превращения циклогексана при этих условиях свободных циклогексильных радикалов.

На родиевой ленте при комнатной температуре циклогексан претерпевает такие же превращения, как на платине. После непродолжительного пропускания паров циклогексана при давлении порядка 10^{-6} мм рт. ст.

через реактор с родиевой лентой в масс-спектре продуктов появились пики 78, 52, 51 и 50 бензола, а также пик 67, указывающий по изложенным выше причинам на образование циклогексена. Более длительное пропускание паров циклогексана привело к появлению в масс-спектре пиков 91—92 толуола и 98 метилциклогексана.

Опыты с реактором без катализатора не показали каких-либо превращений циклогексана. Следовательно, наблюдаемые эффекты обусловлены этими катализаторами, а не реакциями в газовой фазе, на стекле или металлических деталях омегатрона.

Различия в характере превращений циклогексана на платине и палладии проявились и при более высоких давлениях паров циклогексана в опытах в импульсном режиме. В поток газа-носителя вводили по 1 μ л жидкого циклогексана. Катализаторами служили палладиевая фольга с видимой поверхностью 118 см^2 и платиновая проволока с видимой поверхностью 100 см^2 . Продукты анализировались с помощью хроматографа Цвет-2. Результаты некоторых серий опытов при различных температурах представлены на рис. 4. Цифры у точек показывают последовательность проведения опытов. При температурах ниже 320° единственным углеводородным продуктом дегидрогенизации циклогексана как на платине, так и на палладии является бензол, а при более высоких температурах образуется также циклогексен, выход которого в опытах с палладием (кривая 1 рис. 4) гораздо ниже, чем на платине (кривая 2). Содержание бензола в продуктах превращений циклогексана на палладии возрастает с повышением температуры (см. кривую 4), а на платине проходит через максимум и убывает при температурах выше 400°. Последнее нельзя приписать необратимой дезактивации платинового катализатора при температурах выше 400°, так как опыты, проведенные затем при более низких температурах, удовлетворительно согласуются с ранее полученными результатами, что видно из номеров опытов у точек кривой 3 рис. 4. Кроме того, при температурах выше 400° выход циклогексана из циклогексана на платине растет с повышением температуры. Возможно, что при этих условиях блокируются участки поверхности платины, на которых дегидрогенизация циклогексана идет до бензола, но сохраняются центры, ответственные за дегидрогенизацию до циклогексана. Предположение о наличии на поверхности платиновой ленты по меньшей мере двух типов активных центров использовалось для объяснения⁽²⁾ того факта, что после практически полного прекращения процессов образования из этана ацетилена и радикалов C_2H_2 наблюдается дегидрогенизация этана до этилена.

Следует отметить, что на палладии образование небольших количеств циклогексена в ходе дегидрогенизации циклогексана в импульсном режиме при температурах выше 320° наблюдается при быстром росте выхода бензола с повышением температуры, как видно из кривых 1 и 4 рис. 4. Это указывает на параллельное течение реакций дегидрогенизации циклогексана до бензола и до циклогексена, что на платине имеет место при более низких давлениях и температуре.

Тот факт, что выход циклогексана из циклогексана на палладии гораздо ниже, чем на платине или родии, можно объяснить согласно представлению, изложенному в начале настоящей статьи.

Университет дружбы народов им. П. Лумумбы
Москва

Поступило
5 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский и др., Кинетика и катализ, 3, 99 (1962).
² В. М. Грязнов, Усп. хим., 32, 433 (1963). ³ В. М. Грязнов, А. Санчес, К. Мальдонадо, ДАН, 171, 1358 (1966). ⁴ Catalogue of Mass Spectral Data, American Petroleum Institute, Research Project 44, Pittsburgh, USA. ⁵ В. М. Грязнов, К. Мальдонадо, Э. Хуарес, ДАН, 184, 1135 (1969).