

З. ПААЛ (Z. PAÁL), П. ТЕТЕНИ (P. TÉTENYI)

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА В СМЕСЯХ С ГЕЛИЕМ  
НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ *n*-ГЕКСАНА  
И 2-МЕТИЛПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 2 VIII 1971)

Известно, что на разных платиновых катализаторах (Pt/C<sup>(1-4)</sup>), платиновые пленки<sup>(5)</sup>, платина, нанесенная на окиси<sup>(6)</sup>) происходят различные превращения парафиновых углеводородов с образованием ароматических углеводородов, циклопентанов, изомерных парафинов, а также продуктов крекинга. В предыдущих сообщениях<sup>(7, 8)</sup> было показано, что в присутствии платиновой черни, в атмосфере гелия *n*-гексан ароматизируется через промежуточное образование *n*-гексенов. Однако в присутствии водорода преобладает образование изомерных парафинов и метилциклопентана, а степень ароматизации

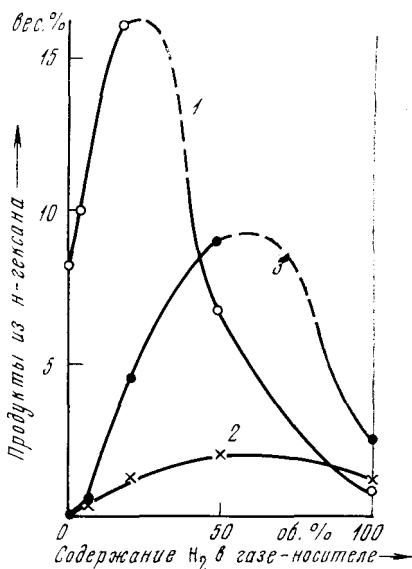


Рис. 1

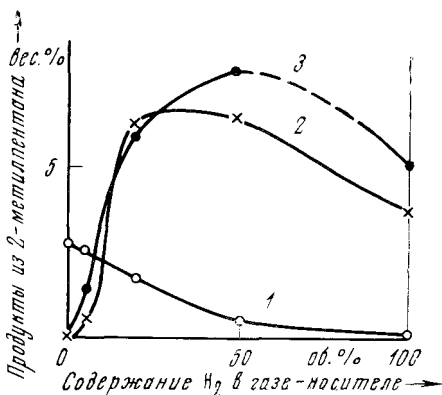


Рис. 2

Рис. 1. Образование различных углеводородов: бензола (1), метилциклопентана (2), изомерных гексанов (3) из *n*-гексана в зависимости от концентрации водорода в газе-носителе. Условия: 360° С, катализатор 0,4 г Pt, скорость газа-носителя 60 мл/мин

Рис. 2. Образование различных углеводородов из 2-метилпентана в зависимости от концентрации водорода в газе-носителе. Условия и обозначения те же, что и на рис. 1

понижается<sup>(8)</sup>. Высказано предположение, что в присутствии водорода изомеризация и C<sub>5</sub>-дегидроциклизация *n*-гексана являются альтернативными реакционными путями, успешно конкурирующими с ароматизацией.

Для выяснения влияния водорода изучалось поведение *n*-гексана в токе смесей гелия и водорода в различных соотношениях. Опыты проводились, как описано ранее<sup>(8)</sup>. Мы пользовались готовыми смесями гелия и водорода, содержащими (по данным газо-жидкостной хроматографии) 5,25; 20,4; 51,6 об. % H<sub>2</sub>. Результаты представлены на рис. 1. Глубина превращения *n*-гексана в бензол при добавлении водорода к гелию сначала увеличивается, а затем, пройдя через максимум (при концентрации водорода

в смеси  $\sim 20\%$ ), уменьшается, причем при больших концентрациях водорода степень превращения становится меньше, чем в токе чистого гелия. Изогексаны и метилциклопентан появлялись в катализаторах даже при небольших концентрациях водорода. Содержание этих углеводородов в катализаторе также проходило через максимум, но при концентрации водорода в газовой смеси  $\sim 50\%$ , т. е. в условиях, в которых степень ароматизации сильно понижалась. Эти результаты показывают, что влияние водорода проявляется уже при наименьших применявшихся концентрациях, причем по мере роста его парциального давления этот эффект становится более и более выраженным.

Ранее <sup>(8)</sup> установлено, что в атмосфере гелия ароматизация *n*-гексана на Pt-черни происходит практически без участия  $C_5$ -дегидроциклизации, которая, однако, в присутствии водорода в принципе может быть промежуточной стадией при ароматизации. Чтобы выяснить роль этой реакции, проводили опыты с 2-метилпентаном, из которого, по данным <sup>(4)</sup>, образуется больше метилциклопентана, чем из *n*-гексана. В опытах с 2-метилпентаном зависимость выхода изомерных гексанов и метилциклопентана от содержания водорода в газовой смеси имела в общем аналогичный характер. Количество метилциклопентана в катализаторах было примерно в 3 раза больше, чем в опытах с *n*-гексаном. Однако по мере повышения концентрации водорода в газовой смеси, количество бензола уменьшалось.

Так как степень ароматизации 2-метилпентана понижалась монотонно с ростом концентрации водорода в газе-носителе, а метилциклопентана при этом получалось больше, чем в *n*-гексана кажется невероятным, чтобы повышение выхода бензола из *n*-гексана при малых добавках водорода к гелию было обусловлено возможностью ароматизации через стадию  $C_5$ -дегидроциклизации. Следует отметить, что ароматизация 2-метилпентана в отсутствие водорода, т. е. при условии отсутствия  $C_5$ -дегидроциклизации, указывает на возможность перестройки углеродного скелета и другим путем <sup>(6)</sup>, отличающимся от наблюдавшегося ранее механизма, связанного с образованием метилциклопентана <sup>(8)</sup>.

Увеличение ароматизации *n*-гексана в присутствии гелия с небольшими добавками водорода можно объяснить, используя данные табл. 1. Платиновый катализатор, как правило, регенерировался обработкой воздухом, а потом водородом <sup>(9)</sup>. Известно, что значительное количество водорода задерживается поверхностью платины <sup>(10)</sup>. Первый импульс углеводорода попадает на поверхность, покрытую водородом, но в ходе введения последовательных импульсов этот слой водорода сменяется слоем, состоящим из углеродистых образований. Поэтому, катализатор в токе гелия сильно дезактивируется (табл. 1).

При рассмотрении табл. 1 видно, что присутствие водорода в газе-носителе замедляет дезактивацию катализатора, очевидно, потому, что он может удалять с поверхности «необратимо абсорбированные» образования <sup>(11)</sup>, являющиеся предшественниками углеродных слоев на металле. Возрастание степени ароматизации объясняется замедлением дезактивации катализатора в присутствии водорода. Селективность катализатора по изомеризации —  $C_5$ -дегидроциклизации монотонно возрастает по мере увеличения содержания водорода в газе-носителе. Наблюдавшаяся в чистом водороде при дезактивации катализатора конверсия в бензол уменьшается быстрее, чем превращение в изогексаны и метилциклопентан, что заметно и при малых содержаниях водорода. Этим подтверждается сделанный ранее вывод <sup>(8)</sup> о независимости ароматизации и изомеризации —  $C_5$ -дегидроциклизации, причем преобладающим направлением реакции по мере роста парциального давления водорода постепенно становится последнее.

Либерман <sup>(12)</sup> предложил общий механизм для  $C_5$ -дегидроциклизации и расщепления пятичленного цикла в присутствии Pt/C. Очень вероятно, что и в этом случае водород необходим для образования аналогичных промежуточных поверхностных предшественников  $C_5$ -дегидроциклизации.

Таблица 1

Изменение степени изомеризации, С<sub>5</sub>-дегидроциклизации и ароматизации *n*-гексана по мере дезактивации катализатора  
 Величина импульса 3 мл *n*-гексана; 360° С; катализатор: 0,4 гPt;  
 газ-носитель — смесь He с Н<sub>2</sub> или чистые газы  
 Мера селективности: (ИГ + МЦП)/бензол

Содержание Н <sub>2</sub> в газе-носителе, %	Продукт реакции	Содержание продукта реакции в катализате, вес. %		Остаточная активность б/а
		на свежем катализаторе (а)	на дезактивированном катализаторе * (б)	
0	Бензол	8,14	0,76	0,11
5	Изомерные гексаны (ИГ)	0,32	0,31	0,97
	Метилдихлопентан (МЦП)	0,26	0,17	0,65
	Бензол	10,0	2,65	0,26
	Селективность	0,06	0,18	—
20	ИГ	4,4	3,0	0,68
	МЦП	1,1	0,85	0,78
	Бензол	16,0	9,0	0,56
	Селективность	0,34	0,43	—
50	ИГ	9,0	6,8	0,75
	МЦП	1,9	1,6	0,84
	Бензол	6,7	5,7	0,85
	Селективность	0,61	0,68	—
100	ИГ	2,5	2,5	1,0
	МЦП	1,1	1,0	0,9
	Бензол	0,7	0,5	0,7
	Селективность	5,2	7,0	—

\* После пропускания 10-3 мл углеводорода.

Следует отметить, что водород при этом действует как астехиометрический компонент (<sup>13</sup>), так как стехиометрическое количество водорода, выделявшееся во время ароматизации, недостаточно для появления С<sub>5</sub>-дегидроциклизации и изомеризации. При дальнейшем увеличении концентрации водорода в газовой фазе наблюдается вытеснение всех углеводородов с поверхности, так как водород может расщеплять поверхностные связи С—М, что, в свою очередь, приведет к уменьшению общей степени превращения.

Известно (<sup>14</sup>), что водород может адсорбироваться разными путями на поверхности платины. Исследованием разновидностей адсорбированного водорода не только в условиях программированной десорбции (<sup>14</sup>), но и при равновесии с газообразным водородом можно выяснить, какой вид поверхностных атомов водорода является активным в упомянутых реакциях.

Институт изотопов  
 Академии наук ВНР  
 Будапешт

Поступило  
 29 VII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, 95, 281 (1954). <sup>2</sup> Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, 95, 77 (1954). <sup>3</sup> А. Л. Либерман, Г. В. Лоза и др., ДАН, 120, 789 (1958). <sup>4</sup> Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, 128, 1188 (1959). <sup>5</sup> J. R. Anderson, N. R. Avery, J. Catalysis, 5, 446 (1960). <sup>6</sup> Y. Barron, G. Maire et al., J. Catalysis, 5, 428 (1966). <sup>7</sup> Z. Paal, P. Tétényi, Acta chim. acad. sci. hung., 54, 175 (1967). <sup>8</sup> З. Паал, П. Тетеньи, ДАН, 201, № 4 (1971). <sup>9</sup> Z. Paal, P. Tétényi, Acta chim. acad. sci. hung., 53, 193 (1967). <sup>10</sup> N. G. Taylor, S. J. Thomson, G. Webb, J. Catalysis, 12, 191 (1968). <sup>11</sup> P. Tétényi, L. Babernics, J. Catalysis, 8, 215 (1967). <sup>12</sup> А. Л. Либерман, Кинетика и катализ, 5, 128 (1964). <sup>13</sup> Я. Т. Эйдус, Кинетика и катализ, 11, 422 (1970). <sup>14</sup> S. Tsuchiya, Y. Amenomiya, R. J. Cveticovic, J. Catalysis, 19, 245 (1970).