

Н. В. НЕКРАСОВ, Б. С. ГУДКОВ, С. Л. КИПЕРМАН

**О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО ВОДОРОДА НА РЕАКЦИИ
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И ГИДРИРОВАНИЯ ШЕСТИЧЛЕННЫХ
ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 VII 1972)

Закономерности гетерогенных каталитических реакций в значительной степени определяются характером взаимодействия участвующих в них веществ с поверхностью катализатора и природой возникающих промежуточных форм. Ценные сведения о природе промежуточных поверхностных образований углеводородов на металлах были получены при изучении изотопного обмена водорода с дейтерием в ряде циклоалканов (¹⁻³). Эти исследования, как правило, осуществлялись с одновременным введением компонентов реакционной смеси на катализатор. Между тем установление изотопного состава продуктов, образующихся на поверхности катализатора при взаимодействии одного из компонентов с предварительно адсорбированным вторым, могло бы способствовать выяснению природы и характера промежуточных соединений. Такая задача и решалась в настоящей работе на примере сравнительно хорошо изученных ранее систем циклогексан — дейтерий — никель и бензол — дейтерий — никель (⁴⁻⁷).

Опыты проводили в вакуумной квазистатической циркуляционной системе при давлениях 10—140 мм рт. ст. и температурах 0—50° на никелевом катализаторе, нанесенном на силикагель* (11,9% Ni, удельная поверхность активной фазы 18 м² на 1 г катализатора). В установку загружали 0,3 г катализатора, приготовленного по методике (⁸).

Анализ продуктов обмена проводили масс-спектрометрически.

Исходные углеводороды очищали посредством препаративного хроматографа, а дейтерий — диффузией через палладиевый капилляр. Для выяснения влияния дейтерия, удерживаемого поверхностью никеля, на закономерности реакции проводили серии опытов с различным образом подготовленным катализатором. Образец I после восстановления подвергали длительной откачке при температуре 390° и давлении до $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Образец II после восстановления и откачки обрабатывали дейтерием в режиме циркуляции при давлении 50 мм рт. ст. и температуре 390° в течение 2 час с последующим медленным охлаждением до 30° и откачкой при этой температуре до остаточного давления 10^{-5} мм рт. ст. Определение изотопного состава циклогексана, введенного в измеренном количестве на образец II, после достижения равновесия позволило рассчитать, что такой образец содержал столько дейтерия, что в случае выделения его в газовую фазу в реакционном объеме достигалось бы давление не менее 1,5 мм рт. ст. Это сравнимо с вводимым в газовую фазу количеством дейтерия в других опытах.

При последовательном напуске компонентов один из них вводили после 30-минутной циркуляции другого компонента над катализатором.

На рис. 1. представлены кривые, характеризующие изотопное распределение в продуктах обмена циклогексана при 30° и варьировании других условий опыта. Из рис. 1а видно, что изотопное распределение в

* Авторы приносят благодарность А. А. Слипкину и А. В. Сагалович, любезно предоставившим образец этого катализатора.

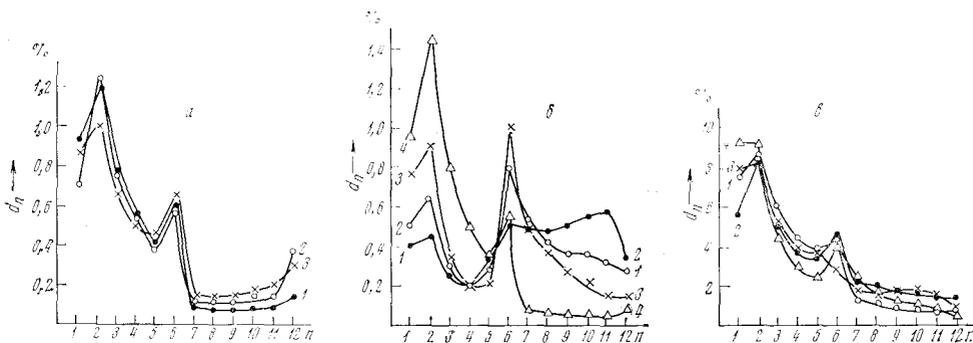


Рис. 1. Изотопное распределение продуктов обмена циклогексана при разных условиях проведения опытов, температура 30°C . а — последовательное введение сначала дейтерия, а затем циклогексана ($\text{D}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 12$, степень обмена 0,05). 1 — катализатор I, 2 — катализатор II, 3 — одновременный напуск $\text{D}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ на катализатор I. Последовательное введение сначала циклогексана, а затем дейтерия на катализатор I, степень обмена 0,05 (б), степень обмена 0,40 (в). 1 — $\text{D}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 11$, 2 — соотношение $\text{D}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 3$, 3 — соотношение $\text{D}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 50$, 4 — одновременный напуск $\text{D}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ в соотношении $\text{D}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 12$

продуктах, образующихся при последовательном введении сначала дейтерия, а затем циклогексана на образцы I и II, как и при одновременном введении обоих компонентов на образец I, оказывается практически одинаковым. Такое распределение сохраняется до высоких степеней обмена (до 0,4).

Сравнение кривых 1–3 и 4 рис. 1б показывает, что переход к другой последовательности, а именно введение сначала циклогексана, а затем дейтерия на катализатор I, существенно изменяет картину распределения. При этом резко увеличивается доля продуктов с высокой степенью замещения. Уменьшение соотношения $\text{D}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12}$ приводит к возрастанию доли продуктов с высокой степенью замещения; увеличение избытка дейтерия вызывает противоположный эффект, одновременно способствуя повышению относительной доли продукта d_6 . При высоких степенях обмена различия в распределении почти полностью сглаживаются (см. рис. 1в).

Снижение температуры приводит к увеличению доли циклогексана- d_6 , а ее повышение, напротив, вызывает уменьшение соответствующего ему максимума с увеличением вклада продуктов d_1-d_4 (рис. 2).

В табл. 1 представлены результаты опытов, в которых изучалось взаимодействие бензола с дейтерием на обоих образцах катализатора при последовательном введении компонентов. Сравнение с рис. 1 и 2 показывает, что изотопное распределение в продуктах обмена бензола отличается от распределения в циклогексане. Среди дейтеробензолов преобладает монодейтерированный продукт, а доля остальных продуктов снижается с увеличением числа обменивавшихся атомов водорода в молекуле. Даже при 0° изотопный обмен сопровождается гидрированием бензола.

Описанное распределение характерно и для обмена бензола с поверхностным дейтерием катализатора II. Однако образование циклогексана

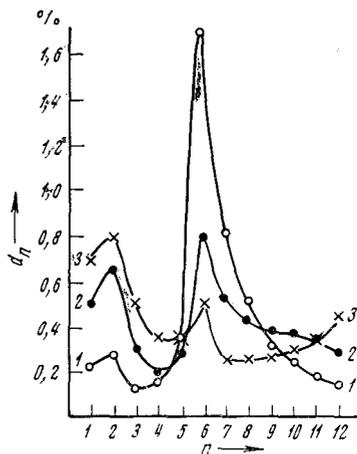


Рис. 2. Влияние температуры на изотопное распределение продуктов обмена циклогексана на катализаторе I ($\text{D}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 12$, степень обмена 0,05): 1 — 0° , 2 — 30° , 3 — 50°C

Таблица 1

Изотопное распределение продуктов обмена и дейтерирования бензола

Условия опыта	Продолжит., мин.	Относительные концентрации, %																	
		дейтеробензолы						дейтероциклогексаны											
		d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀	d ₁₁	d ₁₂
Катализатор I, последовательный напуск сначала C ₆ H ₆ , затем D ₂ , D ₂ ; C ₆ H ₆ = 10, 0°	20	7,4	1,7	1,1	0,8	0,8	0,7	1,7	1,7	1,7	3,3	5,0	41,7	20,0	8,3	6,7	5,0	3,3	1,7
	41	14,7	3,5	1,4	0,8	0,6	0,6	0,4	0,6	0,8	1,7	4,6	47,4	24,2	9,6	4,6	2,7	2,1	1,3
То же, D ₂ : C ₆ H ₆ = 0,4	20	9,6	0,8	0,2	0,1	—	—	—	—	—	—	14,3	57,1	14,3	14,3	—	—	—	—
	40	16,2	1,9	0,3	0,1	0,1	—	—	—	1,9	6,5	20,6	30,8	15,9	9,3	4,7	3,7	1,9	—
	65	22,1	3,7	0,5	0,1	0,1	—	0,6	1,2	4,1	11,8	21,8	30,0	14,7	7,7	5,3	2,4	0,6	—
	106	28,2	5,6	1,0	0,2	0,1	—	0,8	3,2	7,5	14,7	22,6	26,6	12,3	6,4	3,2	1,6	0,8	0,4
Катализатор II, напуск C ₆ H ₆ , после 70 мин. введем D ₂ (3 мм рт. ст.) D ₂ : C ₆ H ₆ = 0,5 30° C	10	11,7	0,9	0,2	0,1	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	19,1	2,4	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	60	21,0	2,6	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	73	27,7	5,6	0,7	0,2	0,1	—	1,2	4,4	10,3	19,4	21,5	18,8	11,5	6,8	4,1	2,4	0,3	—
	85	33,7	11,4	2,7	0,6	0,2	0,1	4,6	10,7	16,2	20,2	18,9	14,0	8,0	4,3	2,2	0,8	0,2	—

происходит лишь после добавления хотя бы небольших количеств дейтерия в газовую фазу.

Изложенные результаты показывают, что при изотопном обмене циклогексана с дейтерием наличие поверхности никеля, свободной от дейтерия, способствует взаимодействию циклогексана с катализатором в форме, ответственной за образование продуктов с высокой степенью замещения. Наличие молекул, содержащих более 6 атомов D, среди первичных продуктов обмена может быть обусловлено возникновением поверхностных соединений π -аллильного типа (¹). Подобные соединения допускают присоединение молекулярного дейтерия с верхней стороны плоскости кольца и одновременно дейтерия в виде атомов со стороны поверхности катализатора (¹). Наряду с образованием π -комплексов возможен и другой вид взаимодействия (например, через образование σ -связей с поверхностью), доля которого возрастает с повышением температуры.

Сопоставление данных о взаимодействии дейтерия с циклогексалом и бензолом позволяет сделать вывод, что образующиеся при этом поверхностные соединения не идентичны. Поскольку предварительно связанный поверхностью дейтерий взаимодействует с бензолом лишь в реакции изотопного обмена, но не участвует в гидрировании, можно полагать, что эти две реакции протекают по различным механизмам, обусловленным возникновением разных промежуточных соединений (⁹).

Ранее на основании совокупности кинетических и изотопных данных была предложена схема механизма гидрирования бензола (¹⁰), предполагающая образование промежуточных комплексов с участием молекулярного водорода. Протекание реакции гидрирования бензола только при наличии дейтерия в газовой фазе можно рассматривать как подтверждение этой схемы.

Изложенное позволяет представить следующую картину процесса. Взаимодействие циклогексана с поверхностью приводит к образованию при низких температурах преимущественно поверхностных соединений типа π -аллильных комплексов, отличающихся от поверхностных соединений бензола. Введение дейтерия приводит к вытеснению с поверхности циклогексана с одновременным обменом в нем 6 и более атомов водорода. Снижение концентрации поверхностных π -комплексов изменяет и механизм обмена, что находит отражение в уменьшении вклада молекул с высокой степенью замещения. При этом основной формой поверхностных соединений, участвующих в обмене, могут стать продукты диссоциативной адсорбции α , β -типа (⁴). Эта форма преобладает и при наличии с самого начала дейтерия в системе. Уменьшение исходного отношения $D_2 : C_6H_{12}$, затрудняя вытеснение поверхностных π -комплексов, одновременно увеличивает время их существования, что повышает вероятность обмена с верхней стороны плоскости кольца циклогексана и приводит к возрастанию доли продуктов с высокой степенью замещения.

Таким образом, наличие или отсутствие на поверхности никеля дейтерия может оказывать существенное влияние на механизм изотопного обмена и гидрирования углеводов.

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

Поступило
20 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. G. Gault, J. J. Rooney, C. Kemball, J. Catal., 1, 255 (1962). ² J. J. Rooney, J. Catal., 2, 53 (1963). ³ K. Schrage, R. L. Burwell, J. Am. Chem. Soc., 88, 4555 (1966). ⁴ J. R. Anderson, C. Kemball, Proc. Roy. Soc., A226, 472 (1954). ⁵ R. L. Burwell, B. K. Schim, H. C. Rowlinson, J. Am. Chem. Soc., 79, 5142 (1957). ⁶ А. А. Баландин, Б. С. Гудков, Р. М. Федорович, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 38. ⁷ А. А. Андреев, Б. С. Гудков и др., Кинетика и катализ, 9, 47 (1968). ⁸ А. А. Слипкин, М. И. Локтев, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, 13, 464 (1972). ⁹ Н. Е. Злотина, Б. С. Гудков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1940. ¹⁰ С. Риперман, Д. Шопов и др., Изв. отд. хим. наук Болг. АН, 4, № 2, 237 (1971).