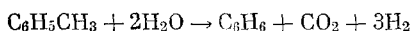


Л. М. ТРЕЙГЕР, Г. Л. РАБИНОВИЧ, Г. Н. МАСЛЯНСКИЙ
**ПРЕВРАЩЕНИЯ *n*-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ
НА РОДИЕВOM КАТАЛИЗАТОРЕ**

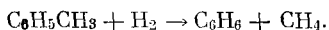
(Представлено академиком Б. А. Казанским 20 VII 1972)

Родий является одним из наиболее активных катализаторов гидрогенолиза парафиновых углеводородов (¹, ²). Значительно медленнее протекает на этом катализаторе их дегидроциклизация. Так, в работе (³) было показано, что при пропускании *n*-гексана в смеси с водородом над алюмородиевым катализатором выход продуктов гидрогенолиза значительно превышает выход бензола. Замена водорода на азот способствовала лишь увеличению коксоотложения на катализаторе.

Ранее было найдено (⁴), что при взаимодействии толуола с водяным паром на алюмородиевом катализаторе



скорость разрыва связи $C_{ар}-C_{алк}$ в 2,5–2–7 раза меньше, чем для реакции гидродеалкилирования



Следовало ожидать, что уменьшение деструктивной активности родия и весьма незначительное коксообразование в присутствии водяного пара создадут более благоприятные условия для дегидроциклизации парафиновых углеводородов, чем при разбавлении их водородом или азотом. Высказанное предположение подтвердилось в первых же опытах, проведенных с *n*-гептаном.

Представленные в табл. 1 результаты были получены при температуре 460°, скорости подачи *n*-гептана 1 час⁻¹ и молярном отношении H_2 : углеводород или H_2O : углеводород, равном 8; катализатор 0,6% Rh на $\gamma-Al_2O_3$.

Таблица 1

	Выход катализатора, вес. %	Выход ароматических, мол. %		
		бензола	толуола	суммарный
$n-C_7H_{16} + H_2$	4,3	1,4	0,6	2,0
$n-C_7H_{16} + H_2O$	60,3	10,2	4,5	14,7

В среде водорода *n*-гептан почти полностью подвергался гидрогенолизу до метана. Замена водорода на водяной пар привела к значительному увеличению выхода катализата и, следовательно, к уменьшению глубины расщепления *n*-гептана. Выход ароматических углеводородов при этом увеличился приблизительно в 7 раз.

Подобный эффект специфичен только для алюмородиевого катализатора; водяной пар, даже при небольшой концентрации в зоне реакции, тормозит реакцию дегидроциклизации *n*-гептана при ее осуществлении на

алюмоплатиновом катализаторе ⁽⁵⁾. Были изучены превращения нормальных гексана, гептана и октана с водяным паром.

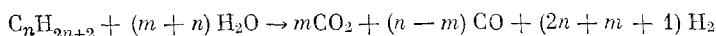
В табл. 2 приведены результаты опытов, проведенных с парафиновыми углеводородами при 460° и молярном отношении вода : углеводород, равном 8. Объемную скорость подачи углеводородов варьировали в пределах 1—4 час⁻¹ (соответствующие значения скорости подачи V выражены в ммольх углеводорода, поданного в 1 мин. на 1 г родиевого катализатора).

Таблица 2

V, ммол/мин·г	Глубина превращения, %	Выход ароматических углеводородов на пропущенный парафиновый, мол. %				Выход ароматических углеводородов на превращенный парафиновый, мол. %	Состав газа, мол. %				
		бензол	толуол	ароматические C ₈	суммарный		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	этан и выше
n-Гексан											
0,95	21,2	3,9	0,3		4,2	19,8	76,1	9,1	13,6	1,0	0,2
0,43	44,6	8,1	0,7		8,8	19,8	74,7	8,3	13,3	3,3	0,4
0,22	61,3	12,0	0,8		12,8	20,9	70,6	6,9	15,7	6,1	0,7
n-Гептан											
0,76	13,0	4,1	1,4		5,5	30,6	78,4	9,6	10,6	1,0	0,4
0,38	32,4	6,9	3,2		10,1	31,2	73,8	9,2	13,6	3,1	0,3
0,19	51,8	10,2	4,5		14,7	28,4	71,5	9,6	12,6	5,5	0,8
n-Октан											
0,68	13,8	2,6	1,3	0,8	4,7	34,2	78,5	8,3	12,2	0,7	0,2
0,34	27,9	5,0	2,3	1,1	8,4	30,2	72,6	10,1	13,8	2,8	0,7
0,17	42,3	6,5	3,5	1,7	11,7	27,7	70,4	8,9	15,5	4,8	0,4

Продуктами превращения парафиновых углеводородов были водород, окислы углерода, метан и ароматические углеводороды, в основном бензол.

В изученных условиях парафиновые углеводороды реагировали по двум основным направлениям: конверсии (расщепления) с водяным паром



и дегидроциклизации.

Из рассмотрения кинетических кривых на рис. 1 следует, что скорость расщепления *n*-парафиновых углеводородов с водяным паром снижается по мере увеличения их молекулярного веса. Относительные начальные скорости расщепления парафиновых углеводородов и бензола (по данным работы ⁽⁶⁾) составляют: C₆H₆ 1,0; *n*-C₆H₁₄ 1,4; *n*-C₇H₁₆ 0,7; *n*-C₈H₁₈ 0,5.

Следует отметить, что иная зависимость имеет место при конверсии с водяным паром *n*-парафиновых углеводородов на никелевом катализаторе. Скорость расщепления возрастает с увеличением молекулярного веса углеводородов ⁽⁷⁾.

Дегидроциклизация *n*-гексана и *n*-гептана протекает с практически одинаковыми скоростями, превышающими скорость дегидроциклизации *n*-октана (рис. 1). Соотношение начальных скоростей расщепления парафиновых углеводородов с водяным паром и их дегидроциклизации составляет ~5 для *n*-гексана и 3—3,5 для *n*-гептана и *n*-октана. Следовательно, в изученных условиях реакция расщепления парафиновых углеводородов являлась преобладающей. Как это следует из рассмотрения табл. 1, выход бензола на превращенный *n*-гексан составлял ~20 мол. % и мало зависел от глубины его превращения. Дегидроциклизация *n*-гептана и *n*-октана протекала более селективно; выход ароматических углеводородов в этом

случае составлял ~ 30 мол.%. Некоторое снижение селективности реакции дегидроциклизации *n*-гептана и *n*-октана с увеличением глубины превращения можно объяснить расщеплением ароматических углеводородов при взаимодействии с водяным паром.

На рис. 2 графически представлена зависимость выходов ароматических углеводородов на прореагировавшие *n*-гептан и *n*-октан от глубины их превращения. Экстраполяцией найдено, что при предельно малой глубине превращения выходы ароматических углеводородов составляют (в мол.%):

из *n*-гептана 25% бензола, 10% толуола;

из *n*-октана 20% бензола, 10% толуола, 5% ароматических C_8 .

Обращает на себя внимание тот факт, что выходы ожидаемых при дегидроциклизации гептана и октана ароматических углеводородов намного меньше выхода продуктов их деалкилирования.

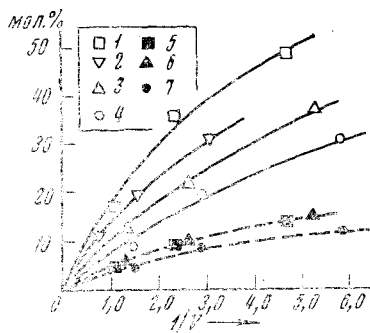


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степеней расщепления и дегидроциклизации углеводородов от величины $1/V$. Степень расщепления *n*-гексана (1), бензола (2), *n*-гептана (3), *n*-октана (4); степень дегидроциклизации *n*-гексана (5), *n*-гептана (6), *n*-октана (7)

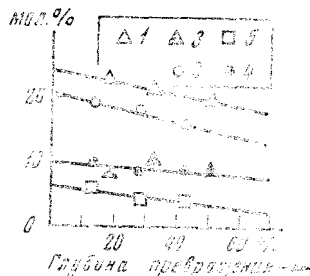


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выходов ароматических углеводородов на прореагировавшие *n*-гептан и *n*-октан от глубины их превращения. Выход бензола из *n*-гептана (1), из *n*-октана (2); выход толуола из *n*-гептана (3) и *n*-октана (4); выход ароматических C_8 из *n*-октана (5)

При конверсии *n*-гептана и *n*-октана с водяным паром на родиевом катализаторе из более низкомолекулярных парафиновых углеводородов получается практически лишь метан. Поэтому образование бензола из *n*-гептана не может быть объяснено дегидроциклизацией гексана, который отсутствует в продуктах реакции. Аналогичный вывод может быть сделан и для *n*-октана. Наличие бензола в продуктах реакции при предельно малой глубине превращения *n*-гептана свидетельствует о том, что образующийся при дегидроциклизации толуол подвергается деалкилированию без промежуточной десорбции с поверхности катализатора. Подобный вывод о механизме образования бензола подтверждается также и тем, что начальная скорость деалкилирования толуола (по данным (6)) примерно в 5 раз превышает начальную скорость образования ароматических углеводородов из *n*-гептана при осуществлении реакции в тех же условиях.

Большими скоростями реакции деалкилирования алкилбензолов можно также объяснить значительное содержание толуола и бензола в продуктах превращения *n*-октана.

Опыты проводили в установке проточного типа (4, 6) при атмосферном давлении. Длительность опыта составляла 3 часа. На протяжении опыта заметного снижения активности катализатора не наблюдали. Катализатор готовили пропиткой активной γ -окси алюминия раствором хлористого родия в 2% уксусной кислоте. В реактор загружали от 3 до 12 г предва-

рительно восстановленного водородом при температуре 500° катализатора. Состав продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии.

Поступило
17 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ч. Кембол, Тр. IV Международн. конгр. по катализу, **2**, «Наука», 1970, стр. 5.
² J. L. Carter, J. A. Cusumano, J. H. Sinfelt, J. Catalysis, **20**, 223 (1971).
³ И. В. Гостунская, Н. С. Горячев и др., ДАН, **203**, № 1, 103 (1972). ⁴ Г. Л. Рабинович, Г. Н. Маслянский, Л. М. Трейгер, Кинетика и катализ, **12**, № 6, 1567 (1971). ⁵ W. P. Hettinger, C. D. Keith et al., Ind. and Eng. Chem., **47**, 719 (1955). ⁶ Л. М. Трейгер, Г. Л. Рабинович, Г. Н. Маслянский, Нефтехимия, **12**, № 1, 29 (1972). ⁷ T. R. Phillips, J. Mulhall, G. E. Turner, J. Catalysis, **5**, № 3, 233 (1969).