

З. В. ГРЯЗНОВА, В. П. ПАРАНОСЕНКОВ

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ БЕНЗОЛА
НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ

(Представлено академиком О. А. Регутовым 25 IV 1973)

При изучении реакции гидрогенизации этилена и бензола на металлцеолитных катализаторах⁽¹⁻³⁾ нами было показано, что в выбранных условиях проведения реакций активной в отношении гидрогенизации является металлическая фаза. В то же время отмечено, что цеолит не является инертной подложкой и оказывает существенное влияние на процесс гидрогенизации. Данные о механизме гидрогенизации бензола на металлцеолитных катализаторах в литературе отсутствуют.

На никелевых цеолитах в импульсном нехроматографическом режиме в продуктах реакции гидрогенизации бензола при температурах выше 150° С и атмосферном давлении нами было замечено наряду с циклогексаном образование заметных количеств метилцикlopентана. Авторы⁽⁴⁾, изучавшие гидрогенизационную способность никелевых цеолитов при повышенном давлении, отмечали, что при температуре около 200° активность цеолитов в реакциях гидрогенизации и гидроизомеризации становится соизмеримой. Из работы⁽⁵⁾ известно, что метилцикlopентан получается на алюмосиликатных катализаторах гидроизомеризацией циклогексена, причем гидрогенизация происходит за счет водорода, выделяющегося при образовании продуктов уплотнения. Отсюда можно было предположить, что при гидрогенизации бензола на металлцеолитных катализаторах циклогексен является промежуточным продуктом.

В связи с этим в настоящей работе было предпринято исследование превращений циклогексана, циклогексена, циклогексадиена-1,3-, метилцикlopентена и метилцикlopентана на цеолитах NaY, NaNiY₁, NaNiY₆, NaNiY₁₂ и DkY*. Исследование проводилось в тех же условиях, в которых изучалась активность никелевых цеолитов в отношении гидрогенизации бензола, а именно: в импульсном нехроматографическом режиме с применением водорода в качестве газа-носителя и одного из компонентов реакции. Навески катализаторов в нашей работе были близки по величине и составляли 0,0320–0,0325 г, что позволило нам сравнивать активности цеолитов, исходя из процента превращения исходных веществ по каждому из продуктов реакции. Ионообменные формы цеолитов обрабатывались 2 часа воздухом при 400°, а затем восстанавливались водородом 2,5 часа при той же температуре. Исследование проводилось в интервале температур 90–200°. Активность всех исследовавшихся цеолитов в реакциях с циклогексеном и циклогексадиеном-1,3 была нестабильной и быстро снижалась от опыта к опыту. При последующих регенерациях активность восстанавливалась — это указывает на то, что падение ее вызывалось значительным углеобразованием. В связи с этим каталитические свойства цеолитов в отношении превращения этих веществ, а также метилцикlopентена

* Никелевые цеолиты были приготовлены и охарактеризованы в лаборатории академика АН ГрузССР Г. В. Цицишвили, за что авторы приносят глубокую благодарность. За цеолит DkY авторы благодарят Л. И. Пигузову.

сравнивались при температуре 160° в третьем опыте после регенерации.

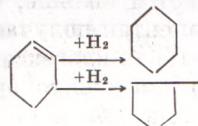
Циклогексан и метилцикlopентан на всех цеолитах в исследованном интервале температур не изменялись. Метилцикlopентен на цеолитах NaY и DkY также не превращался, на цеолитах NaNiY₁, NaNiY₆ и NaNiY₁₂ гидрировался до метилцикlopентана: при 160° на цеолитах NaNiY₁ и NaNiY₆ наблюдалось 100% превращение, на цеолите NaNiY₁₂ гидрированиешло на 40%.

Таблица 1

Состав катализата (в %) по отношению к исходному веществу

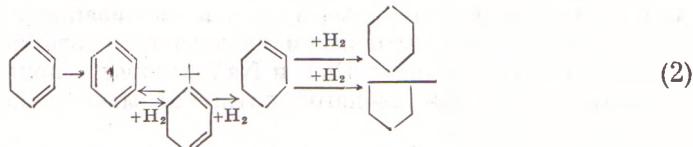
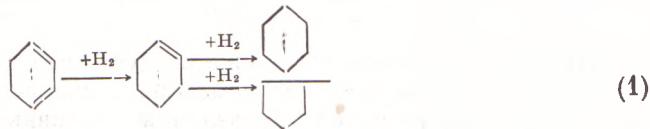
Цеолит	NiO, вес. %	Степень обмена, %	Исходное вещество							
			циклогексен				циклогексадиен-1,3			
NaY	0	0	0	0	90	0	0	4	83	4
NaNiY ₁	3,3	22,0	3	59	31	2	11	30	42	7
NaNiY ₆	8,5	56,8	8	81	3	6	38	30	9	8
NaNiY ₁₂	9,5	63,5	4	29	52	3	8	28	47	6
DkY	0	Степень декат. 98%	9	15	69	3	Следы	7	65	12

Циклогексен и циклогексадиен-1,3 в данном температурном интервале претерпевали сложные превращения. Данные, полученные при температуре 160°, представлены в табл. 1, из которой следует, что циклогексен не изменялся на цеолите NaY, на других катализаторах его превращение шло по двум направлениям:



На никелевых цеолитах преимущественно протекала гидрогенизация циклогексена, в то время как на цеолите DkY количества продуктов гидрогенизации и изомеризации были соизмеримы.

В реакциях с циклогексадиеном-1,3 получается довольно сложный набор продуктов реакции. Превращения его можно представить следующими схемами:



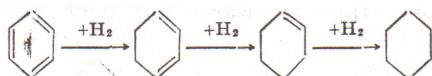
Как для циклогексена, так и для циклогексадиена-1,3 на никелевых цеолитах наиболее характерна реакция гидрогенизации, однако на них в значительной степени протекают и реакции диспропорционирования водорода между указанными молекулами и изомеризации. На NaY наблюдалась в незначительной степени лишь реакция диспропорционирования водорода. На декатионированной форме в основном идет гидроизомеризация и диспропорционирование водорода, в результате чего в продуктах реакции об-

наружаются следы циклогексена и заметное количество метилцикlopентана. Опыты с метилцикlopентеном показывают, что гидрогенизационная способность у цеолита DkY отсутствует. Циклогексан из молекул циклогексена и циклогексадиена-1,3 при отсутствии металлической фазы, по-видимому, получается за счет водорода, выделяющегося из продуктов уплотнения.

Исследование температурных интервалов протекания реакций диспропорционирования водорода и гидроизомеризации показало, что на всех цеолитах продукты этих реакций появляются в заметных количествах, начиная с 100–110°, и активность катализаторов растет с повышением температуры. Так, при контакте циклогексена с цеолитом NaNiY₆ следы метилцикlopентана были замечены при 105°, в то время как при 200° его уже образуется 20%.

При восстановлении ионообменных форм цеолитов происходит их декатионирование, а часть образующихся атомов никеля мигрирует на внешнюю поверхность кристаллической решетки, где со временем происходит объединение их в кристаллы (^{4, 6}). Автор (⁷) показал, что образующаяся металлическая фаза на цеолите NaNiY₁₂, имеющем наибольшую степень обмена на ионы никеля из исследованных нами цеолитов типа Y, частично блокирует входные окна цеолита, что создает дополнительные стерические препятствия для реагирующих молекул. Этим, по-видимому, объясняется меньшая активность данного цеолита в исследованных реакциях по сравнению с другими никелевыми цеолитами. Из полученных данных следует, что протекание реакций в направлении диспропорционирования водорода и гидроизомеризации связано с декатионированием цеолитов, причем скорости реакций возрастают с увеличением степени декатионирования независимо от того, каким путем оно достигается: восстановлением ионообменных форм цеолитов (никелевые цеолиты), или же удалением ионов Na⁺ (цеолит DkY). При введении в реактор циклогексена метилцикlopентана получается больше, чем циклогексадиена-1,3, что говорит о том, что метилцикlopентан получается при изомеризации циклогексена. Из циклогексадиена-1,3 циклогексен образуется либо путем частичной гидрогенизации, либо при диспропорционировании водорода между двумя молекулами циклогексадиена-1,3 с образованием бензола и циклогексена, который далее изомеризуется.

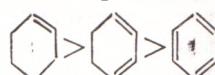
Учитывая все сказанное выше, можно сделать вывод, что циклогексадиен-1,3 и циклогексен являются промежуточными продуктами при гидрогенизации бензола, которая может быть представлена следующей схемой:



Из полученных данных также следует, что реакция гидрогенизации, с одной стороны, и гидроизомеризации и диспропорционирования водорода — с другой, протекают на различных активных центрах: гидрогенизация на металлической фазе, а гидроизомеризация и диспропорционирование водорода главным образом на декатионированных участках. Данные, полученные на цеолитах DkY и NaY говорят в пользу того, что наличие в цеолите ионов Na⁺ неблагоприятно сказывается на осуществлении двух последних реакций.

Для сравнения с результатами опытов, проведенных с циклогексеном и циклогексадиеном-1,3 при температуре 160°, на никелевых цеолитах были проведены опыты с бензолом при тех же температурах и навесках катализаторов. Полученные данные, наряду с данными по циклогексену и циклогексадиену-1,3, представлены в табл. 2. Как следует из табл. 2, на цеолитах NaNiY₁, NaNiY₆ и NaNiY₁₂ в реакции гидрогенизации бензола до циклогексана были получены значительно меньший процент превращения по сравнению с процентом превращения циклогексадиена-1,3 и

циклогексена в том же направлении. Эти данные говорят о благоприятном влиянии уменьшения числа стадий процесса гидрогенизации



Скорости превращения промежуточных продуктов гидрогенизации бензола велики, что не позволяет зафиксировать их в продуктах реакции.

Появление метилцикlopентана при гидрогенизации бензола позволило предположить стадийный механизм реакции, но метилцикlopентан наблюдался лишь при относительно высоких температурах. Это, по-види-

Таблица 2

Превращение углеводородов в циклогексан (%)

Превращаемое вещество	NaNiY ₁	NaNiY ₆	NaNiY ₁₂
Бензол	6	28	0
Циклогексадиен-1,3	11	38	8
Циклогексен	59	81	29

мому, можно объяснить тем, что при повышении температуры адсорбированные промежуточные продукты приобрели подвижность и мигрировали с поверхности металла на декатионированные участки решетки цеолита, где и происходило превращение до метилцикlopентана.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ З. В. Грязнова, А. А. Баландин и др., ДАН, 175, № 2, 381 (1967).
- ² З. В. Грязнова, Е. В. Колодиева, ДАН, 190, № 4, 1383 (1970). ³ З. В. Грязнова, Е. В. Колодиева и др., Сообщ. АН ГрузССР, 68, 1, 85 (1972).
- ⁴ А. М. Рубинштейн, Х. М. Минасов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 786. ⁵ А. Ф. Николаева, В. М. Татевский, А. В. Фрост. ЖХХ, 15, 9–10, 796 (1945). ⁶ D. H. Lewis, J. Catal., 11, 2, 162 (1968). ⁷ Е. В. Колодиева, Кандидатская диссертация, МГУ, 1972.