

УДК 542.971.3+546.97+547.216

ХИМИЯ

И. В. ГОСТУНСКАЯ, Н. С. ГОРЯЧЕВ, В. С. ГЛАДКОВ,
академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ *n*-ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ РОДИЯ, НАНЕСЕННОГО НА ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

Металлы платиновой группы, нанесенные на окисные и другие носители, катализируют реакцию ароматизации парафиновых углеводородов. Наиболее подробно изучена в этой реакции сама платина, гораздо меньше сведений о палладии и совсем мало об остальных металлах этой группы, в том числе и о родии, который исследовался в данной работе.

В работах (1, 2) проведено сравнение активности платины, палладия и родия, нанесенных на окись алюминия, в реакции ароматизации *n*-гептана

Т а б л и ц а 1

Выход бензола (вес. %) из *n*-гексана при 540° и различных скоростях газа-носителя

Газ — носитель	Скорость газа, мл/мин	0—30 мин.	31—60 мин.	61—90 мин.
Водород	10	3,3	2,5	2,4
	25	1,3	1,5	1,7
	40	0	0,9	0,7
Азот	10	2,5	1,8	1,8
	25	0,9	1,2	1,7
	40	0,6	0,4	0,6

под давлением водорода, которое показало, что наибольшей активностью обладает платина, а активности палладия и родия близки друг к другу. В настоящей работе исследовали родий, нанесенный на окись алюминия в количестве 0,6 вес.%, в реакции ароматизации *n*-гексана в токе водорода, азота и гелия при атмосферном давлении в интервале температур 300—540° в обычной проточной и микрокаталитической установках.

Независимо от условий проведения опытов превращения гексана протекают только по трем направлениям: дегидроциклизации с образованием бензола и толуола (последний образуется при больших временах контакта) гидрогенолиза С—С-связей с образованием метана и смоло- и углеобразования. Вклад каждого из этих направлений зависит главным образом от природы газа-носителя и времени контакта.

При проведении реакции в обычной проточной каталитической установке выходы ароматических углеводородов в принятых в нашей работе условиях очень малы. Основными направлениями превращений гексана были гидрогенолиз С—С-связей в токе водорода и образование продуктов уплотнения (кокса и смолы) в токе азота, что видно из приведенных ниже результатов одного из опытов, продолжительностью в 1 час.

Выход продуктов превращения *n*-гексана (вес. %) при 520° и скорости подачи газов 5 мл/мин:

Продукты превращения	Метан	Бензол	Продукты уплотнения
В водороде	24,0	3,4	12,5
В азоте	8,1	1,0	21,5

Увеличение скорости газа-носителя приводит к уменьшению выхода бензола, но одновременно повышает стабильность катализатора, что видно из данных табл. 1, в которой приведены выходы бензола за первые и каждые последующие 30 мин.

При проведении реакции в импульсном режиме удалось наблюдать образование значительных количеств ароматических углеводородов.

На рис. 1 изображена зависимость состава катализаторов (в токе водорода) и выходов продуктов превращения *n*-гексана (в токе гелия) от температуры. До 500° как в токе водорода, так и в токе гелия выход всех продуктов превращения монотонно растет с ростом температуры, а выше 500° в токе водорода резко возрастает скорость метанообразования, в токе же гелия — скорость образования продуктов уплотнения.

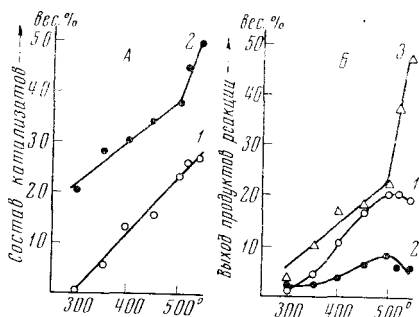


Рис. 1. Зависимость выходов продуктов превращения *n*-гексана от температуры в токе водорода (А) и гелия (Б), подаваемых со скоростью 50 мл/мин. 1 — ароматические углеводороды, 2 — метан; 3 — продукты уплотнения

татов, можно сделать вывод, что наиболее благоприятные условия для ароматизации гексана в присутствии алюмородиевого катализатора следующие: температура 500°, газ-носитель водород, подаваемый в зону реакции в небольших количествах.

Сравнение поведения родия, нанесенного на окись алюминия, с поведением платины и палладия на том же носителе показывает существование и сходства и различий в их каталитическом действии в изученных нами условиях в импульсном режиме. Сходство обнаруживается в их селективности в реакции ароматизации в токе гелия (табл. 2). Отсутствие данных о выходах продуктов превращений в присутствии $Rh - Al_2O_3$ в токе водорода лишает возможности провести такое сравнение опытов с водородом.

Эти данные хорошо согласуются с выводами работы (3), в которой показано, что дегидрирующие активности этих трех металлов платиновой группы близки.

Разница в поведении платины, палладия и родия при дегидроциклизации *n*-гексана заключается в том, что кроме ароматических углеводородов, метана и продуктов уплотнения, образующихся при проведении реакции в присутствии $Rh - Al_2O_3$, в присутствии $Pt - Al_2O_3$ и $Pd - Al_2O_3$ обнаружены и другие продукты гидрогенолиза С—С-связей от этана до пентана, продукты изомеризации *n*-гексана, гексены, а также продукты C_5 -дегидроциклизации гексана.

Разница в поведении катализаторов может быть объяснена с помо-

На рис. 2 показано влияние времени контакта $1/F$ (F — объемная скорость подачи газа-носителя, менявшаяся в пределах от 10 до 100 мл/мин) на глубину превращения *n*-гексана. В токе обоих газов увеличение времени контакта приводит к уменьшению выхода метана и к повышению выхода ароматических углеводородов. Одновременно в токе гелия с большей скоростью, в сравнении со скоростью ароматизации, возрастает выход продуктов уплотнения.

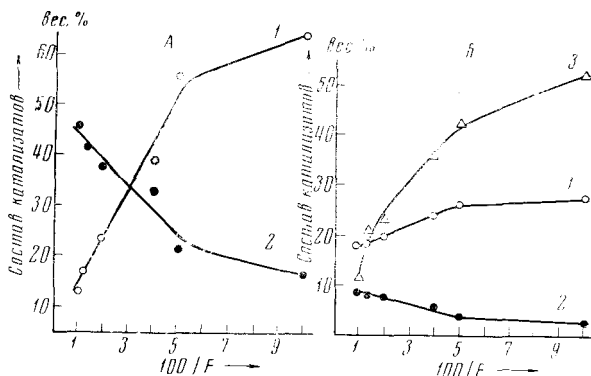


Рис. 2. Зависимость выходов продуктов превращения *n*-гексана от условного времени контакта при 500°. Обозначения те же, что на рис. 1

пью предположений, сделанных в работе ⁽⁵⁾, о различной прочности адсорбции радикалов C_6H_5 , образующихся в результате диссоциативной адсорбции парафина на этих металлах. На родии эти радикалы адсорбированы прочнее, нежели на платине и палладии, поэтому на родии все превращения радикалов завершаются на поверхности катализатора с образованием наиболее устойчивых углеводородов без десорбции в объем промежуточных продуктов реакции.

Катализатор готовили пропиткой $\gamma-Al_2O_3$ с диаметром гранул 0,5—1,0 мм раствором хлористого родия из расчета 0,6% родия от веса

Т а б л и ц а 2

Селективность Pt/ Al_2O_3 , Pd/ Al_2O_3 и Rh/ Al_2O_3 в реакции ароматизации гексана в токе гелия, подаваемого со скоростью 50 мл/мин., при 500°

Катализатор	Степень превращения гексана, %	Выход бензола, %	Селективность	Источник
0,6% Pt/ Al_2O_3	38	13,3	0,35	(³)
0,6% Pd/ Al_2O_3	27	11,9	0,44	(⁴)
0,6% Rh/ Al_2O_3	49	19,8	0,40	Наши данные

носителя; в раствор добавляли небольшое количество азотной кислоты для более равномерного распределения металла в катализаторе. Восстановление катализатора проводили непосредственно в реакторе перед началом опыта. При работе в проточной установке каждый опыт проводили со свежей порцией катализатора, в микрокаталитической установке катализатор меняли только один раз при смене газа-носителя. В реактор проточной установки помещали 5 см³ катализатора; объемная скорость подачи гексана 1,2 час⁻¹. Катализаты анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Микрокаталитическая установка с импульсной подачей и связанным с ней хроматографом описана в (⁶). Загрузка катализатора составляла 30 мг, величина импульса 0,7 мл. При проведении реакции в токе гелия выход катализата определяли с помощью катарометра сравнением площадей пиков исходного углеводорода и катализата. При проведении реакции в токе водорода не удавалось с достаточной точностью определить выход катализата при малых скоростях водорода, так как часть водорода расходовалась на образование больших количеств метана.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. P. Hettinger, C. D. Keith et al., Ind. and Eng. Chem., 47, 719 (1955).
² X. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 174. ³ Б. А. Казанский, В. С. Фадеев, И. В. Гостунская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 677. ⁴ В. С. Фадеев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Нефтехимия, 11, 366 (1971). ⁵ Г. К. Старостенко, Кандидатская диссертация, М., 1968. ⁶ Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1112.