

УДК 541.15+542.941

ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, К. К. КУЗЕМБАЕВ, А. Ф. БУРЦЕВ,  
Г. Т. ТУГЕЛЬБАЕВА

### ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НА ОБЛУЧАЕМОЙ Pt/Pt-ЧЕРНИ

Радиационный гетерогенный катализ представляет большой интерес, так как облучение катализаторов во многих случаях приводит к их значительной активации. При рассмотрении влияния радиации на каталитические процессы необходимо различать два случая (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>): 1) предварительное действие ионизирующего излучения непосредственно на катализатор; 2) воздействие излучения на каталитический процесс в целом.

В обоих случаях радиационное модифицирование твердых катализаторов связано с появлением в их объеме и на поверхности различного рода дефектов (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>), ответственных за изменение каталитической активности.

Модифицированный облучением катализатор усиливает процесс адсорбции (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>), повышает скорость каталитической реакции дейтериеводородного обмена (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>), разложения спиртов (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>), окисления (<sup>10</sup>) и гидрогенизации непредельных соединений (<sup>11</sup>).

В данной работе исследовалось влияние  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей на поведение катализатора непосредственно в ходе реакции газовой гидрогенизации бензола. Катализатором служила платинированная платиновая пластинка с видимой рабочей поверхностью 1 см<sup>2</sup>. Одна поверхность пластинки с нанесенной электролитически платиновой чернью соприкасалась с реакцион-

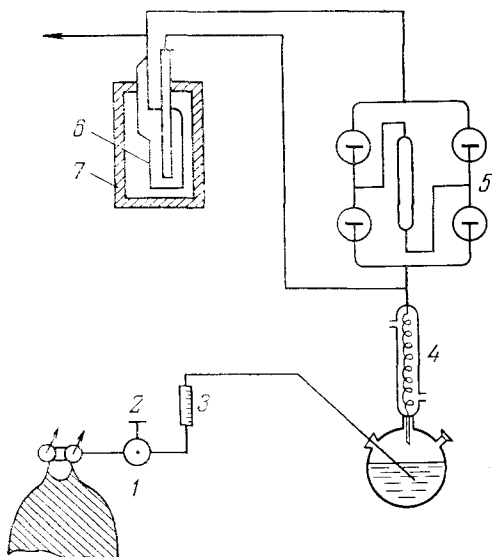


Рис. 1

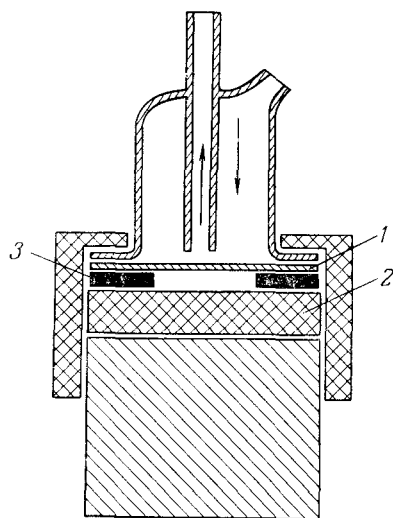


Рис. 2

Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — водородный баллон, 2 — вентиль тонкой регулировки, 3 — расходомер, 4 — сатуратор, 5 — циркуляционный насос, 6 — реактор, 7 — термостатируемый нагреватель

Рис. 2. Схема реактора: 1 — катализатор, 2 — источник ионизирующего излучения, 3 — уплотнительное кольцо

ной средой, а на другую падал поток ионизирующего излучения. Толщина пластинки выбиралась таким образом, чтобы она соответствовала длине «пробега»  $\beta$ -частицы с данной энергией.

Гидрирование бензола проводилось в проточно-циркуляционной установке <sup>(12)</sup> в момент облучения катализатора. Схема установки представлена на рис. 1. Водород с оптимальной скоростью подается из баллона с помощью редуктора и вентиля тонкой регулировки в сатуратор, где образуется парогазовая смесь водород — бензол. Необходимое парциальное давление бензола задается с помощью холодильника, в котором циркулирует термостатированная вода. Из сатуратора парогазовая смесь поступает в циркуляционный контур, который состоит из стеклянного циркуляционного насоса, обеспечивающего необходимую циркуляцию реакционной смеси внутри контура, и реактора. Схема реактора представлена на рис. 2. Из реактора продукты реакции в виде парогазовой смеси подаются в хроматограф для проведения анализа. После выбора оптимального режима работы установки была исследована зависимость скорости реакции от изменения соотношения исходной смеси водород — бензол; результаты были следующие: при соотношении бензол/водород=1,51  $\alpha$ =2,1%, при 1,7  $\alpha$ =2,0% и при соотношении 2,2  $\alpha$ =2,3%.

Как видно из этих данных, скорость процесса не зависит от изменения соотношения компонентов исходной смеси, следовательно, реакция имеет нулевой порядок по гидрируемому соединению в проведенных нами условиях эксперимента.

В качестве ионизирующих излучений был использован поток  $\beta$ -частиц с энергией 0,76 Мэв, который испускался таллиевым источником типа БИТ-14, а также поток  $\gamma$ -квантов с энергией 0,067 Мэв, испускаемый прометиевым источником типа ИРИП-3 и тулиевым источником с энергией  $\gamma$ -квантов 0,0842 Мэв. Гидрирование бензола проводилось при 30 и 40° С. Активность катализатора оценивалась по степени накопления продукта реакции. Результаты проведенного исследования представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, облучение Pt/Pt-черни  $\beta$ -частицами непосредственно в ходе реакции приводит к повышению каталитической активности катализатора почти в два раза.

С целью выяснения влияния длительного воздействия потока  $\beta$ -частиц на активность катализатора Pt/Pt-чернь была оставлена под облучением

в течение трех суток. Оказалось, что увеличение скорости процесса и в этом случае не превышает двухкратного значения по сравнению со скоростью реакции без ионизирующего излучения. При этом не наблюдается остаточных явлений, влияющих на поведение катализатора после удаления источника излучения. Следует отметить, что с повышением температуры процесса промотирующее действие  $\beta$ -излучения ослабляется и при 100° столь заметного повышения активности катализатора не происходит. В случае облучения катализатора потоком  $\gamma$ -квантов не наблюдается изменения каталитической активности в интервале температур 40—120°.

Таблица 1  
Степень накопления циклогексана, %

Т-ра опыта, °С	Необлученный катализатор	Облученный катализатор
30	6,6	12,6
	6,5	12,6
	6,8	12,8
Среднее	6,6	12,7
40	9,3	16,9
	9,5	17,0
	9,0	17,3
Среднее	9,4	17,1

Таким образом, было установлено, что ионизирующее излучение ( $\beta$  и  $\gamma$ ) в зависимости от вида радиации в одних случаях оказывают промотирующее действие, а в других нет.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Кекельбергс, А. Крус, А. Френе, Катализ. Новые физические методы исследования. М., «Мир», 1964, стр. 164. <sup>2</sup> И. В. Вережинский, А. К. Шкаев, Введение в радиационную химию, М., 1963. <sup>3</sup> В. Мучка, *Chemische listy*, т. 6, № 62, 709 (1968). <sup>4</sup> С. В. Стародубцев, Ш. А. Абляев, С. Е. Ерматов, ДАН, т. 129, 72 (1959). <sup>5</sup> С. Е. Ерматов, Радиационно-стимулированная адсорбция, Алма-Ата, 1973. <sup>6</sup> Н. W. Kohn, E. H. Taylor, *J. Catalysis*, v. 2, 32 (1963). <sup>7</sup> Ю. А. Мищенко, Г. К. Боресков и др., Кинетика и катализ, № 2, 296 (1961). <sup>8</sup> Г. Н. Пирогова, В. И. Спицын, Изв. АН СССР, сер. хим., № 10, 1691 (1961). <sup>9</sup> В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Атомная энергия, т. 21, в. 4, 277 (1966). <sup>10</sup> Т. Куба, М. Taniguchi, *J. Chem. Soc. Japan*, v. 60, 1225 (1966). <sup>11</sup> Д. В. Сокольский, Б. Т. Надыкто, Г. А. Дьякова, ДАН, т. 212, № 6, 1386 (1973). <sup>12</sup> Г. К. Боресков, Катализ, ч. 1 и 2, Новосибирск, «Наука», 1971.