

УДК 542.97:54.731

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. СМЕРНОВ, В. М. ГРЯЗНОВ, Н. В. ОРЕХОВА,
М. М. ЕРМИЛОВА, А. П. МИЩЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ СОПРЯЖЕНИЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОАМИЛЕНОВ С РЕАКЦИЯМИ ПОТРЕБЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПАЛЛАДИЙ-НИКЕЛЕВОМ МЕМБРАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 15 V 1975)

Сопряжение реакций дегидрогенизации и гидрогенизации на мембранных катализаторах, избирательно проницаемых для водорода, предложено и теоретически обосновано в работах ⁽¹⁻³⁾. Экспериментальные данные о сопряжении получены ⁽⁴⁾ на примерах дегидрогенизации циклогексана или бутилена и гидродеалкилирования гомологов бензола или гидрогенизации бензола. При анализе стационарной модели сопряжения гидрогенизации и дегидрогенизации на мембранном катализаторе найдено ⁽⁵⁾, что связывание водорода при сопряжении приводит к большему увеличению скорости дегидрогенизации, чем удаление водорода, прошедшего через мембранный катализатор, потоком инертного газа.

Целью настоящей работы было изучение эффективности сопряжения дегидрогенизации изоамиленов с реакциями потребления водорода на мембранном катализаторе из сплава палладия с никелем, возможность дегидрогенизации изоамиленов на котором показана в ⁽⁶⁾. Термодинамическому условию сопряжения с дегидрогенизацией изоамиленов удовлетворяет, согласно ⁽³⁾, реакция гидродеметилирования толуола. Например, при температуре 427° С ΔG^0 реакции гидродеметилирования толуола отрицательно и по абсолютной величине превосходит ΔG^0 реакции дегидрогенизации изоамиленов. Этому условию удовлетворяет также сопряжение дегидрогенизации изоамиленов с реакцией окисления водорода кислородом, предложенной в ⁽⁷⁾ для сопряжения с дегидрогенизацией этана на мембранном катализаторе из сплава палладия с серебром.

Гидродеалкилирование толуола на катализаторе из сплава палладия с никелем наблюдалось ⁽⁸⁾ в области температур 440–600°. Поэтому сопряжение этой реакции с дегидрогенизацией изоамиленов в настоящей работе проводилось при температуре 450°, при которой обе сопрягаемые реакции протекают с достаточными скоростями. При той же температуре дегидрогенизация изоамиленов сопрягалась с окислением водорода, продиффундировавшего через мембранный катализатор.

Опыты вели в цельнолитой стеклянной проточно-циркуляционной установке при циркуляции в обеих реакционных зонах — внутри тонкостенной трубки из сплава палладия с 5,9% никеля и в окружавшем трубку стеклянном реакторе. Геометрическая поверхность трубки, служившей мембранным катализатором, была равна 72 см². Скорость подачи изоамиленов составляла 0,2 ммол/час во всех опытах, кроме опытов по сопряжению дегидрогенизации изоамиленов с окислением водорода воздухом, разбавленным аргоном, в которых скорость подачи изоамиленов была равна 1,8 ммол/час. Пары толуола подавали со скоростью 0,1 ммол/час.

Пары изоамиленов, разбавленные аргоном, поступали во внутреннюю зону, а во внешнюю зону — аргон, пары толуола в токе аргона или смесь воздуха с аргоном. При установлении стационарной скорости реакции дегидрогенизации изоамиленов во внутренней зоне реактора, в его внешнюю

зону подавали пары толуола. Это увеличивало скорость образования изопрена на 20—25%, а скорость гидродеметилирования толуола во внешней зоне реактора достигала максимального значения через 5—7 мин, после начала введения паров толуола. Последующее падение активности катализатора в отношении гидродеалкилирования толуола не связано с отрав-

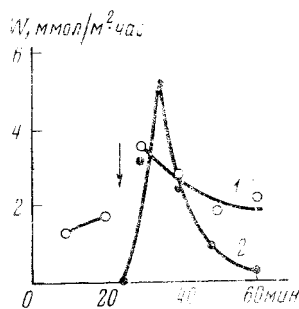


Рис. 1

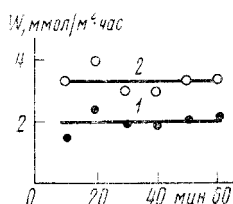


Рис. 2

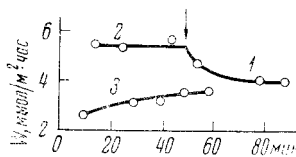


Рис. 3

Рис. 1. Изменение скорости дегидрогенизации изоамиленов (1) и гидродеметилирования толуола (2) при введении во внешнюю зону реактора смеси паров толуола с воздухом. Стрелкой указан момент введения смеси толуола с воздухом. Здесь и на рис. 2 $P_{0 \text{ изо-C}_5\text{H}_{10}} = 2$ мм рт. ст.

Рис. 2. Скорости дегидрогенизации изоамиленов при удалении диффундирующего водорода потоком аргона (1) и при сопряжении с окислением водорода кислородом воздуха (2)

Рис. 3. Скорости дегидрогенизации изоамиленов при удалении диффундирующего водорода аргоном (1 и 3) и окислении водорода кислородом воздуха, разбавленным аргоном (2). Стрелкой указан момент замены смеси воздуха с аргоном на аргон ($P_{0 \text{ изо-C}_5\text{H}_{10}} = 18$ мм рт. ст.)

лением катализатора толуолом, так как при введении толуола в реактор раньше пуска изоамиленов гидродеалкилирование начинается сразу после проникновения водорода из зоны дегидрогенизации. По-видимому, активность катализатора уменьшалась в результате прочной адсорбции бензола или продуктов его превращений. Регенерация катализатора воздухом полностью восстанавливала его активность.

В некоторых опытах в зону гидродеалкилирования одновременно с толуолом вводили воздух. Изменения скоростей образования изопрена и бензола в ходе такого опыта показаны на рис. 1. После введения смеси паров толуола с воздухом во внешнюю зону реактора скорость образования изопрена возросла на 70%. Скорость образования бензола возрастала в первые минуты после начала гидродеметилирования, а затем плавно уменьшалась. Следовательно, подача воздуха в зону гидродеалкилирования повысила скорость как гидродеалкилирования, так и дегидрогенизации, но не стабилизировала активность катализатора в отношении гидродеалкилирования.

При введении во внешнюю зону реактора воздуха одновременно с введением во внутреннюю зону паров изоамиленов (рис. 2) стационарная скорость образования изопрена на 60% превышает достигнутую при выдувании аргоном водорода, продиффундировавшего через мембранный катализатор. Скорость окисления водорода при этом столь велика, что концентрация водорода в зоне дегидрогенизации остается неизмеримо малой в течение всего опыта. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что сопряжение дегидрогенизации изоамиленов с реакцией окисления водорода сильнее увеличивает производительность катализатора по изопрену, чем сопряжение с реакцией гидродеалкилирования толуола в присутствии воздуха. Бо-

лее высокая эффективность сопряжения дегидрогенизации изоамиленов с реакцией окисления водорода связана с более высокой и гораздо более стабильной скоростью последней реакции, чем гидродеалкилирования толуола при изученных условиях. Однако исчерпывающее выведение водорода из зоны дегидрогенизации изоамиленов при ее сопряжении с реакцией окисления водорода усиливает образование продуктов уплотнения на катализаторе. Если же воздух, вводимый во внешнюю зону реактора, разбавить аргоном, то увеличение стационарной скорости образования изопрена составляет 80% от достигаемого при подаче неразбавленного воздуха (рис. 3), а количество продуктов уплотнения оказывается гораздо ниже, чем при исчерпывающем выведении водорода из зоны дегидрогенизации. По-видимому, определенное количество водорода в зоне дегидрогенизации препятствует более глубоким превращениям изоамиленов, повышая селективность катализатора в отношении образования изопрена.

Водород не только подавляет процессы, приводящие к появлению на катализаторе продуктов уплотнения, но и благоприятствует дегидрогенизации углеводородов на палладиевых катализаторах, что было показано ранее на других примерах^(9, 10). С целью выяснения зависимости скорости дегидрогенизации изоамиленов от соотношения парциальных давлений водорода и изоамиленов были проведены опыты с подачей указанных смесей в зону дегидрогенизации при продувании другой зоны реактора инертным газом. Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что при увеличении указанного соотношения парциальных давлений скорость дегидрогенизации проходит через максимум. При $P_{H_2}/P_{изо\ C_5H_{10}} \leq 1$ водород ускоряет, а при более высоких концентрациях тормозит дегидрогенизацию изоамиленов.

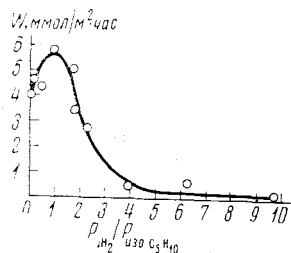


Рис. 4. Зависимость скорости дегидрогенизации изоамиленов от соотношения парциальных давлений водорода и углеводорода в смеси, поступающей в одну зону реактора, при пропускании аргона через вторую зону реактора

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР

Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы
Москва

Поступило
27 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Грязнов, Авт. свид. СССР 274092 (1969); Бюлл. изобр., № 2 (1970).
- ² В. М. Грязнов, ДАН, т. 189, 794 (1969). ³ В. М. Грязнов, Кинетика и катализ, т. 12, 640 (1971).
- ⁴ В. М. Грязнов, В. С. Смирнов и др., ДАН, т. 190, 144 (1970).
- ⁵ Б. Н. Лукьянов, В. М. Грязнов и др., Тез. докл. V Всесоюз. конф. по моделированию химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих процессов и реакторов, Уфа, 1974.
- ⁶ В. С. Смирнов, В. М. Грязнов и др., Нефтехимия, т. 14, 29 (1974).
- ⁷ W. Pfefferle, U.S. Pat. № 3290406, 1966; Chem. Abstr., v. 66, 39625 (1967).
- ⁸ В. М. Грязнов, А. П. Мищенко и др., Сб.: Благородные металлы и их применение, Свердловск, 1971, в. 28, стр. 218.
- ⁹ В. J. Woss, J. Catalysis, v. 11, 30 (1968).
- ¹⁰ В. М. Грязнов, Л. Ф. Павлова и др., Кинетика и катализ, т. 12, 1197 (1971).