

Академик А. А. БАЛАНДИН и С. Л. КИПЕРМАН

ОБРАТИМОЕ И СЛОЖНО-ОБРАТИМОЕ ОТРАВЛЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Сообщаемые ниже результаты имеют отношение к важной проблеме каталитического отравления и касаются скорости дегидрогенизации циклогексана в его бинарных смесях с углеводородами ароматического и жирного ряда различного строения.

Работа велась по проточному методу ⁽¹⁾ при 236° С и нормальном давлении с постоянной эквимолекулярной скоростью пропускания (для циклогексана 0,2 мл/мин). Катализатор — никель на окиси алюминия ⁽²⁾, стр. 7, ⁽³⁾, слой 2,4 см (5 г невозстановленного), диаметр трубки 2,3 см. Термопара в кварцевом чехле помещалась в катализаторе. Краны смазывались фосфорной кислотой. Исходные углеводороды, свободные от серы, перегонялись над Na и имели константы, соответствующие литературным. Смеси составлялись точным взвешиванием. Между опытами над катализатором 40—60 мин. пропускался H₂ при 236°. С целью учета отравления, до и после каждого опыта (или перерыва в работе) ставились опыты с чистым циклогексаном. Из опытов находилось среднее из нескольких отсчетов число миллилитров H₂ (НТД), *m*, выделявшегося вследствие дегидрогенизации за каждые 3 мин., приведенное к постоянной активности катализатора.

При дегидрогенизации циклогексана наблюдалось постоянство активности катализатора. Кажущаяся энергия активации в интервале 220—265° найдена равной 13 300 кал./мол., как и раньше ⁽⁴⁾.

Для смесей были получены кривые вытеснения, которые приведены на рис. 1 и 2, где по оси ординат отложены *m*, а по оси абсцисс — процентный состав смесей циклогексана с бензолом (I), толуолом (II), *m*-ксилолом (III), *o*-ксилолом (IV), мезитилом (V), этилбензолом (VI), *n*-гептаном (VII), *n*-октаном (VIII) и изооктаном (2,2,4-триметилпентаном) (IX). Как видно из рис. 1 и 2, на этих кривых имеется три рода участков — прямолинейные, вогнутые и выпуклые. В опытах, соответствующих прямолинейным участкам, активность катализатора практически оставалась постоянной как во время проведения опыта, так и от опыта к опыту. Мы имеем здесь дело с типичным обратимым отравлением, происходящим вследствие вытеснения молекул реагирующего вещества молекулами отравляющего вещества; активность катализатора восстанавливается при удалении отравляющего вещества из газовой фазы.

Одним из нас был дан способ расчета ⁽⁵⁾, позволяющий из кривых вытеснения типа рис. 1 и 2, получаемых по проточному методу, находить относительные адсорбционные коэффициенты. При этом активная поверхность в первом приближении принимается однородной. Аддитивной прямой АВ соответствуют одинаковые адсорбционные коэффициенты для реагирующего и для прибавленного веществ. Такую аддитивную

прямую мы имеем в случае смесей циклогексан — изооктан (IX), а также прямолинейные начальные участки в других случаях — I, II, III (рис. 1 и 2). Из хода кривых прямолинейные начальные участки вероятны и в случаях IV—VI.

Отсюда следует, что циклогексан, бензол, толуол, *m*-ксилол и изооктан (а возможно, также и *o*-ксилол, мезитилен и этилбензол) обладают одинаковыми коэффициентами адсорбции на каталитически активных центрах никеля. Ранее было найдено, что адсорбционные коэффициенты попарно равны у циклогексана и бензола (6), у метилциклогексана и толуола (7), у диметилциклогексанов и ксилолов (8) тоже на никеле на окиси алюминия. Энергии активации в указанных и в настоящей работах практически совпадают. Поэтому найденный здесь результат говорит также о равенстве адсорбционных коэффициентов у циклогексана, метилциклогексана и диметилциклогексанов. Иначе говоря, адсорбционные коэффициенты на Ni у циклогексана и его метильных замещенных, а также у продуктов дегидрогенизации этих углеводородов одинаковы. Эта закономерность такая же, как для спиртов и продуктов их дегидрогенизации (9).

Наряду с обратимым отравлением катализатором существует отравление, которое можно назвать сложно-обратимым. В этом случае регенерация отравленного катализатора производится обработкой его на месте газом, удаляющим отравляющие вещества путем химического превращения их в летучие соединения. Так, углистые пленки, образующиеся при катализе органических соединений, удаляются сжиганием их в кислороде воздуха ((2), стр. 60), что теперь широко применяется в каталитическом крекинге. Инактивирующие продукты уплотнения можно иногда удалять обработкой водородом, например продукты конденсации нафталина при дегидрогенизации декалина на Os (10). Интересно, что аналогичные продукты конденсации циклопентадиена и его производных инактивируют Pt при дегидрогенизации бензина с прибавленными к нему пятичленными циклоолефинами ((11), ср. ниже).

В вогнутых участках рис. 1 и 2 мы имеем случаи указанного выше сложно-обратимого отравления. Здесь в примерах I—V, в отличие от прямолинейных участков, в течение опыта наблюдалось после недолгой (6—12 мин.) постоянной активности падение последней. Активность

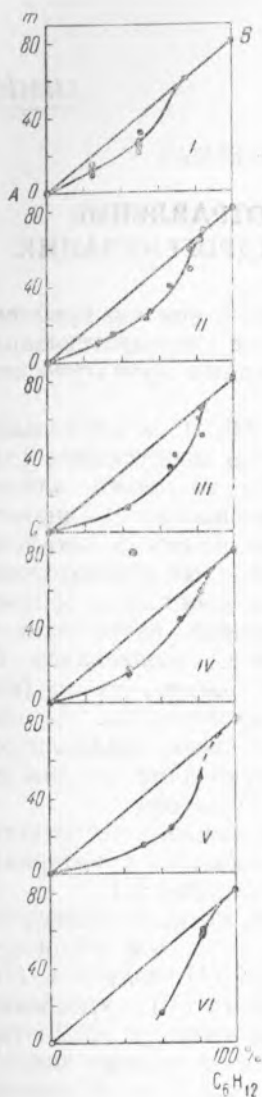


Рис. 1

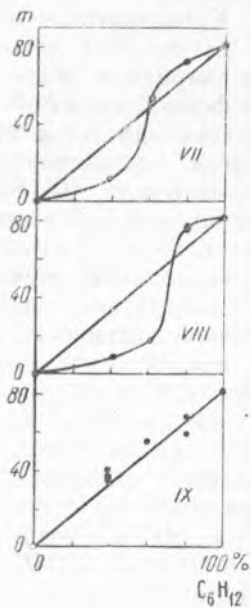


Рис. 2

В ряду с обратимым отравлением катализатором существует отравление, которое можно назвать сложно-обратимым. В этом случае регенерация отравленного катализатора производится обработкой его на месте газом, удаляющим отравляющие вещества путем химического превращения их в летучие соединения. Так, углистые пленки, образующиеся при катализе органических соединений, удаляются сжиганием их в кислороде воздуха ((2), стр. 60), что теперь широко применяется в каталитическом крекинге. Инактивирующие

катализатора от опыта к опыту также изменялась; происходило ее понижение после проведения смесей, бедных циклогексаном, и повышение после проведения циклогексана или смесей, богатых им. Это указывает на постепенное образование продуктов конденсации, отравляющих катализатор, но удаляемых с поверхности вследствие гидрогенолиза.

Скорость конденсации ароматических углеводородов повышается с увеличением числа боковых цепей, возрастая в ряду: бензол, толуол, *m*-ксилол, *o*-ксилол, мезитилен. Это следует из того, что в указанной последовательности уменьшается длина прямолинейных участков на кривых вытеснения и увеличиваются прогибы последних. Такому прогибу должна способствовать также гидрогенизация ароматических углеводородов водородом из циклогексана, но этот осложняющий эффект невелик.

Из этилбензола образуется стирол, претерпевающий дальнейшую полимеризацию, вследствие чего поверхность отравляется. Это следует из особо большого прогиба кривой вытеснения для смеси с этилбензолом (рис. 1, IV) и подтверждается способностью стирола легко полимеризоваться. Эта кривая напоминает кривую вытеснения для смесей этилбензол — стирол на медно-хромовом катализаторе (13).

Нормальные гептан и октан претерпевают ароматизацию (13), сопровождаемую дальнейшей конденсацией. Наличие последней находится в согласии с тем, что было найдено выше для ароматических углеводородов. Ароматизация обнаруживается по S-образному ходу кривых вытеснения (рис. 2, VII и VIII). Вначале, при малых концентрациях гептана и октана, усиленно выделяется газ, поскольку при ароматизации должно выделяться 4 молекулы H_2 (а при дегидрогенизации циклогексана только 3). Ароматизации здесь должно способствовать малое парциальное давление p , так как она сопровождается большим увеличением объема. Так, для перехода *n*-октан \rightarrow *m*-ксилол рассчитываем (14) $\Delta F_{509}^0 = 6500$ кал./мол., что практически компенсируется изменением p от 1 до 0,2 атм, $\Delta F_{509} = 4,57 \cdot 509 \cdot \log(0,2)^4 = -6370$ кал./мол., — двойная точка *C* рис. 2, VIII, где из данных рисунка глубина ароматизации *n*-октана находится $\approx 10\%$. Конденсации образующихся ароматических углеводородов заметно еще не происходит, так как молекулы ароматических углеводородов разъединены на поверхности большим числом адсорбированных молекул циклогексана из-за высокой концентрации последнего. Кривая вытеснения проходит здесь над аддитивной прямой, образуя выпуклый участок. При уменьшении концентрации циклогексана образуются условия, благоприятные для конденсации ароматических углеводородов, и кривая вытеснения проходит под аддитивной прямой, давая вогнутый участок. Здесь наблюдаются интересные факты, касающиеся изменения активности катализатора. С течением времени внутри опыта активность падает, очевидно, вследствие накопления продуктов конденсации ароматики. Однако разъединенные большим числом инертных молекул гептана или октана ароматические молекулы здесь не дают продуктов глубокого уплотнения, и последние содержат меньшее число ароматических ядер. Поэтому такие продукты конденсации легче гидрируются водородом, пропускаемым в промежутках, и от опыта к опыту наблюдается даже возрастание активности в случае смесей, бедных циклогексаном. Чистый *n*-гептан в этих условиях дает лишь очень малое выделение газа, что тоже может быть объяснено тем, что положение равновесия при ароматизации сильно зависит от давления (см. выше); здесь парциальное давление уже не понижено и реакция практически не идет. Опыт показывает, что после пропускания чистого *n*-гептана не происходит отравления — образующаяся в следах ароматика слишком разбавлена, чтобы полимеризоваться.

Смеси с изооктаном (2,2,4-триметилпентаном), в отличие от всех других случаев, дают скорости, укладывающиеся на аддитивную прямую

(рис. 2, IX); это обстоятельство представляет особый интерес. Данный углеводород имеет цепь из 5 атомов углерода, неспособную к ароматизации. Такая совокупность фактов доказывает, что продукты сложно-обратимого отравления, наблюдавшиеся в предыдущих случаях, происходят из ароматических углеводородов, а также то, что *n*-гептан и *n*-октан действительно претерпевают реакцию ароматизации.

Дегидрогенизацию этилбензола в стирол при столь низкой температуре, когда изменение свободной энергии ΔF^0 этого процесса, безусловно, положительно, следует объяснить наложением на дегидрогенизацию реакции поляризации, для которой ΔF^0 отрицательно, поскольку полимеризация происходит самопроизвольно. Однако, во всяком случае, дегидрогенизация не заходит глубоко, возможно, ограничиваясь образованием быстро полимеризующегося монослоя. То же объяснение наложением легко идущей полимеризации, где $\Delta F^0 < 0$, на практически не идущую при данной температуре дегидрогенизацию, где $\Delta F^0 > 0$, применимо и к отравлению Pt продуктами полимеризации замещенных циклопентадиенов при пропускании этилциклопентена и аллилциклопентана в смеси с бензином (11). Прибавление олефинов к бензину (11) не вызывает отравления Pt.

Итак, благодаря чувствительности поверхности катализатора к отравлению, метод бинарных смесей (5) применим и к обнаружению химических реакций, сопутствующих дегидрогенизации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Баландин и И. И. Брусов, ЖОХ, 7, 18 (1937). ² Н. Д. Зелинский, Избр. тр., 2, М. — Л., 1941. ³ А. А. Баландин и А. М. Рубинштейн, ЖФХ, 6, 576 (1935). ⁴ А. А. Баландин, Усп. хим., 4, 1052 (1935). ⁵ А. А. Баландин, ЖОХ, 12, 150, 160 (1942); ДАН, 63, № 1 (1948). ⁶ А. А. Баландин и А. М. Рубинштейн, ЖФХ, 5, 12 (1934). ⁷ А. А. Баландин и Н. И. Шуйкин, ЖФХ, в. 6, 707 (1934). ⁸ А. А. Баландин и Ю. К. Юрьев, ЖФХ, 5, 393 (1934). ⁹ А. Х. Борк, ЖФХ, 13, 421 (1939). ¹⁰ А. А. Balandin, Z. phys. Chem., (B), 9, 49 (1920). ¹¹ Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Е. Д. Тулупова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 89 (1947). ¹² А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, ЖОХ, 18, 865 (1948). ¹³ Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ, 7, 328 (1937). ¹⁴ С. Thomas, G. Egloff and J. Morrell, Ind. Eng. Chem., 29, 1260 (1937).