

542.97 : 542.941 : 542.941.8

## О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В НЕНАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

*В. М. Грязнов*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	433
2. Представления о перераспределении водорода как о сочетании реакций дегидрирования и гидрирования	434
3. Схема прямого межмолекулярного переноса атомов водорода	436
4. Новые данные о превращениях шестичленных циклических углеводородов на пленках палладия и платины	438
5. Зависимость каталитической активности в отношении перераспределения водорода от способности металла поглощать водород	445
6. Особенности перераспределения водорода на окисных катализаторах	447
7. Перераспределение водорода на алюмосиликатных катализаторах	450

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое перераспределение водорода в углеводородах изучается более полустолетия. Интерес к этим реакциям определяется их важной ролью во многих процессах, как получивших применение в химической и нефтеперерабатывающей промышленности, так и совершающихся в природе, например, при любом ферментативном окислении.

Особенно много исследований было посвящено одновременной гидродегидрогенизации на металлических катализаторах. Перераспределение водорода между молекулами одного и того же вещества, происходящее практически нацело и без выделения газообразного водорода, открыли Зелинский и Глинка<sup>1</sup>. Подобные превращения различных углеводородов на палладиевых катализаторах исследовались в дальнейшем Виландом<sup>2</sup>, Зелинским и его школой<sup>3-10</sup>. На никелевых катализаторах наблюдалось<sup>11</sup> менее полное превращение, чем на палладиевых, и оно обычно сопровождалось выделением водорода. Платиновые катализаторы ведут перераспределение водорода при более высоких температурах, чем палладиевые. Во многих случаях наряду с этим процессом происходит изомеризация. Медные и железные катализаторы по отношению, например, к циклогексену<sup>12</sup>, действуют аналогично окисным<sup>13</sup>. Превращение в бензол и циклогексан наблюдалось только при подаче смеси циклогексена с водородом<sup>12</sup>. На металлическом рении<sup>14</sup> превращение циклогексена при определенных температурах не сопровождается выделением водорода, и соотношение бензола к циклогексану в катализате отвечает найденному на палладиевых катализаторах. Однако степень такого превращения циклогексена на рении не превышает 32% при 300°, в то время как на палладиевых катализаторах этот процесс протекает нацело при гораздо более низких температурах.

Сопоставление этих данных показывает, что перераспределение водорода в ненасыщенных углеводородах на различных металлических катализаторах происходит неодинаково. Причины этого недостаточно освещены в литературе, и ниже предлагается возможное объяснение

падения активности по перераспределению водорода в ряду: палладий, никель, платина.

В то время, как механизм перераспределения водорода в циклогексadiensовых, циклогексеновых и декалиновых углеводородах с неопределенной связью в боковой цепи выяснен Левиной<sup>15, 16</sup>, превращения углеводородов с неопределенной связью в цикле истолковываются двумя различными способами.

Баландин<sup>17</sup> предложил модели, согласно которым превращения циклогексена или циклогексadiensа осуществляются путем прямого межмолекулярного переноса атомов водорода. Эта схема здесь подробно рассматривается в § 3, так же как и близкие к ней воззрения Линстеда и сотрудников<sup>18, 19</sup>.

Другого взгляда на механизм каталитического перераспределения водорода придерживались Зелинский<sup>1, 3</sup> и Виланд<sup>2</sup>, считавшие этот процесс совокупностью двух одновременно протекающих и противоположно направленных реакций — дегидрирования и гидрирования исходного вещества. Подобным образом перераспределение водорода трактовали позднее и другие авторы (см., например, <sup>20</sup>). Однако экспериментальные доказательства независимого течения дегидрирования и гидрирования при перераспределении водорода в упомянутых работах не приведены.

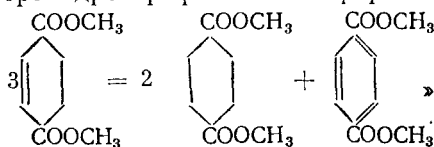
Новые данные<sup>21–38</sup> о превращениях циклогексена и циклогексadiensа на пленках платины и палладия, полученные благодаря использованию спектроскопического, кинетического, адсорбционного и кондуктометрического методов (см. § 4), позволяют рассматривать перераспределение водорода как совокупность реакций дегидрирования и гидрирования. Степень взаимной компенсации этих реакций определяется термодинамическими факторами, природой катализатора (особенно его способностью удерживать водород в активной для гидрирования форме) и адсорбционной конкуренцией исходного вещества с продуктами его превращения. Такое представление, как показано ниже, позволяет объяснить ряд экспериментальных результатов, которые ранее не были истолкованы.

Несмотря на сильные отличия перераспределения водорода на металлических, окисных и алюмосиликатных катализаторах, можно, как показано в § 6 и 7, найти общие для всех этих случаев основные стадии.

В связи с тем, что опубликованы обзорные работы по реакциям перераспределения водорода в углеводородах<sup>39–43</sup>, данная статья содержит главным образом новые данные и те сведения, которые существенны для суждения о механизме процесса.

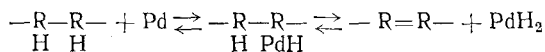
## 2. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА КАК О СОЧЕТАНИИ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРИРОВАНИЯ

В 1911 г. Зелинский и Глинка обнаружили<sup>1</sup>, что гидрирование диметилового эфира тетрагидротерефталевой кислоты в присутствии палладиевой черни сопровождается его дегидрированием при комнатной температуре. Авторы пришли к выводу, что второй процесс сопряжен с первым, так как без водорода на том же катализаторе он не идет: «Начало реакции возбуждается водородистым палладием, а затем роль палладия как катализатора сводится к перераспределению водорода в трех молекулах тетрагидротерефталевой эфира<sup>1</sup>:



С платиновой чернью реакция происходит гораздо медленнее, чем с палладиевой.

Важную роль водорода, растворенного в палладии, при перераспределении водорода, отмечал также Виланд<sup>2</sup>. Он указывал, что при использовании большого количества палладиевой черни при комнатной температуре происходит почти исключительно дегидрирование дигидронафталина, или оно по меньшей мере преобладает. С небольшим же количеством черни наблюдается, наряду с дегидрированием, последующее гидрирование. К сожалению, экспериментальных данных, доказывающих независимое течение дегидрирования и гидрирования при перераспределении водорода не было приведено. Реакции дегидрирования и гидрирования Виланд<sup>2</sup> рассматривал как два равновесия с участием неустойчивого продукта присоединения  $\begin{smallmatrix} -R-R- \\ | \quad | \\ H \quad PdH \end{smallmatrix}$ , причем условной формулой  $HPdH$  (или  $PdH_2$ ) был обозначен твердый раствор водорода в палладии. Предполагалось, что неустойчивый комплекс возникает в первой стадии дегидрирования, а затем поглощенный палладием водород присоединяется к двойной связи молекулы, способной гидрироваться:



Нетрудно видеть, что по этой схеме перераспределение водорода между молекулами ненасыщенного углеводорода состоит из отдельных стадий дегидрирования и гидрирования.

При температурах ниже  $130^\circ$  в токе углекислого газа на палладированном асбесте практически нацело и без выделения водорода происходят<sup>3, 4</sup> следующие превращения циклогексадиена:

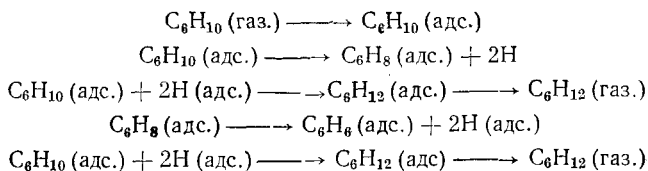


и циклогексена:



Зелинский и Павлов<sup>3</sup> считали, что эти процессы заключаются в одновременном течении двух реакций — дегидрогенизации и гидрогенизации, причем катализатор распределяет подвижный водород между молекулами исходного вещества в направлении образования более стабильной системы. Однако их концепция оставляла открытым вопрос о том, совершается перераспределение в результате сочетания отдельных стадий дегидрирования и гидрирования или как прямой межмолекулярный перенос атомов водорода.

Шеглова и Каган<sup>20</sup> высказали предположение, что молекулы циклогексена, ориентированные к поверхности катализатора двойной связью, гидрируются атомами водорода, которые отщепляются от молекул циклогексена, адсорбированных насыщенными атомами углерода. Предполагая, что дегидрирование и гидрирование происходят одновременно, авторы вместе с тем отмечали возможность появления водорода в адсорбционном слое. Выделение водорода в газовую фазу при условиях перераспределения водорода считалось невозможным. Этот механизм схематически изображался так:



Экспериментальных подтверждений данная схема не имела. В пользу предположения о том, что реакция перераспределения водорода состоит из двух последовательных стадий, а не является одностадийной, авторы<sup>20</sup> приводили обнаруженную ранее<sup>4</sup> ступенчатость превращения циклогексадиена. Однако описываемые ниже модели<sup>17</sup> позволяют объяснить этот результат, исходя из схемы прямого межмолекулярного переноса атомов водорода.

### 3. СХЕМА ПРЯМОГО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА АТОМОВ ВОДОРОДА

В 1929 г. Баландин<sup>17</sup> сделал попытку объяснить особенности реакций перераспределения водорода в циклогексадиене и циклогексене, приняв, что первая реакция происходит на триплете, то есть на трех атомах металлического катализатора, а вторая — на двух триплетах (см. рис. 1). Согласно этим моделям, два атома водорода переходят

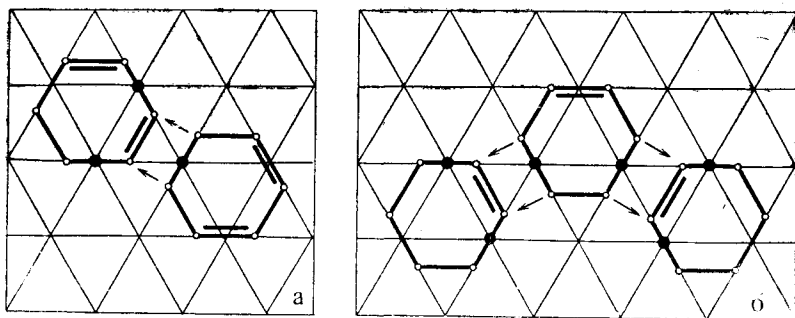


Рис. 1. Схемы расположения молекул циклогексадиена (а) и циклогексена (б) на поверхности металла при перераспределении водорода<sup>17</sup>. Черными точками показаны атомы металла, составляющие активные центры (триплеты), стрелками — перемещения атомов водорода

из одной молекулы циклогексадиена в другую непосредственно, как и четыре атома водорода из молекулы циклогексена в две другие. Модели согласовывались с имевшимися в то время экспериментальными данными. Отсутствие выделения водорода при «необратимом катализе» циклогексена и циклогексадиена<sup>3, 4</sup> можно было истолковать как указание на отсутствие взаимодействия атомов водорода, переходящих из одной молекулы в другую, с атомами катализатора. Как видно из рис. 1, направление перемещения атомов Н, указанное стрелками, определяется главным образом тем, что связь  $C=C$  растягивается из-за двухточечной адсорбции, а связь  $C-C$  в другой молекуле сокращается вследствие притяжения обоих атомов С к одному атому поверхности металлического катализатора. Плоская ориентация исходных молекул, требуемая моделью, затруднена для *транс*-форм двузамещенных циклогексенов и циклогексадиенов. Действительно, в работе<sup>1</sup> наблюдалось образование только *цис*-гексагидротерефталевого эфира. Правда, раньше<sup>44</sup> при нагревании диметилового эфира дигидротерефталевой кислоты с палладиевой черной было получено небольшое количество *транс*-гексагидротерефталевого эфира наряду с доминирующей *цис*-формой, но в этих опытах процесс проходил в довольно жестких условиях и сопровождался выделением водорода.

Скорость превращения циклогексадиена в циклогексен и бензол превосходит скорость «необратимого катализа» циклогексена<sup>4</sup>. Это объ-

яснялось указанными моделями, поскольку наличие двух триплетов рядом и в определенной ориентации менее вероятно, чем наличие одного триплета.

Схема прямого межмолекулярного переноса водорода использовалась<sup>18, 19</sup> для объяснения низкой концентрации циклогексадиена-1,3, найденной в ходе перераспределения водорода в циклогексене. Эту реакцию авторы считают тримолекулярной и одностадийной с одновременным переходом четырех атомов водорода от одной молекулы циклогексена к двум другим. По мнению авторов, их кинетические данные не согласуются с представлением о том, что перераспределение водорода является двухстадийным процессом из независимо протекающих реакций дегидрирования и гидрирования. Как одно из доказательств прямого межмолекулярного переноса водорода приводится тот факт, что стехиометрическое уравнение «необратимого катализа» выполняется даже при

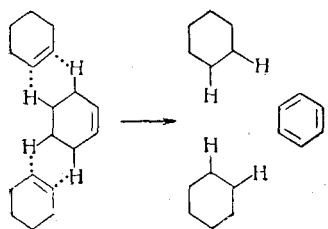


Рис. 2. Схема тримолекулярного перераспределения водорода в циклогексене<sup>19</sup>.

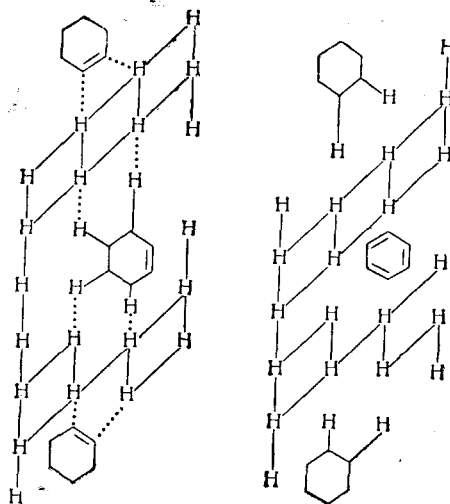
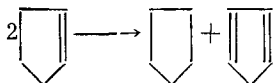


Рис. 3. Схема тримолекулярного перераспределения водорода в циклогексене с участием хемосорбированного водорода<sup>19</sup>.

малом соотношении металл/циклогексен и ведении процесса в кипящем тетрагидрофуране, когда можно было бы ожидать удаления хемосорбированного водорода. Однако в дальнейшем<sup>34</sup> было показано, что даже при 20° перераспределение водорода в циклогексене и циклогексадиене может сопровождаться выделением водорода (см. следующий раздел). Кроме того, схема прямого межмолекулярного переноса атомов водорода не позволяет объяснить, почему перераспределение водорода в циклогексене ускоряется хемосорбированным на катализаторе водородом. Приведа схему «тримолекулярного диспропорционирования», которая очень близка к модели<sup>17</sup> (ср. рис. 2 и 1б), авторы<sup>19</sup> предлагают также схему тримолекулярного диспропорционирования в присутствии хемосорбированного водорода, представленную на рис. 3. Нетрудно видеть, что аналогия между схемами рис. 2 и 3 чисто внешняя. Если по схеме рис. 2 отщепление именно указанных буквами Н атомов водорода еще можно объяснить гидрированием ненасыщенных связей других молекул циклогексена, то из рис. 3 совершенно неясно, почему только одна молекула циклогексена теряет 4 атома водорода и как раз две другие молекулы присоединяют 4 атома водорода. Утверждение авторов о том, что хемосорбированный водород уменьшает необходимую для реакции степень сближения молекул циклогек-

сена, противоречит явно следующей из рис. 3 независимости процессов дегидрирования и гидрирования молекул циклогексена. Для полной компенсации этих процессов, которая показана на рис. 3, необходимо еще одно искусственное предположение о неизменности количества удерживаемого катализатором водорода в ходе реакции перераспределения водорода. Измерения электропроводности пленок платины в ходе превращения на них циклогексена и циклогексадиена<sup>33</sup> показали (см. § 4) ограниченность такой трактовки. Результаты изучения кинетики перераспределения водорода в циклогексене на пленках палладия и платины<sup>28, 37</sup> также не согласуются со схемой прямого межмолекулярного переноса атомов водорода.

Исходя из моделей<sup>17</sup>, нельзя было ожидать обнаруженной в работе<sup>12</sup> активности железных катализаторов в отношении реакции (2), так как кристаллическая решетка железа не допускает образования двух триплетов, ориентированных как указано на рис. 1б. Наоборот, палладий и платина, имеющие одинаковый тип решетки, близкие атомные радиусы и энергии связей металла с углеродом и водородом, существенно отличаются по активности в отношении перераспределения водорода, что отмечалось в ряде работ и недавно было показано на пленках платины и палладия<sup>36</sup>. Модели<sup>17</sup> не позволяют также объяснить перераспределение водорода между пятичленными циклами, которые не имеют общих элементов симметрии с какими-либо кристаллическими решетками. Между тем было показано<sup>46, 47</sup>, что циклопентен превращается в циклопентан и циклопентадиен на палладии при 200°:



Недавно обнаружено<sup>48</sup>, что аналогичный процесс происходит на палладиевом катализаторе с метилдигидрофураном.

Таким образом, схема прямого межмолекулярного переноса атомов водорода при реакциях перераспределения водорода, оказавшись пригодной для истолкования некоторых экспериментальных данных, не согласуется со многими другими.

#### 4. НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕРОДОВ НА ПЛЕНКАХ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

В связи с тем, что механизм реакций перераспределения водорода раскрыт недостаточно, было предпринято исследование превращений циклогексена и циклогексадиена-1,3, а также адсорбции этих веществ и образующихся из них продуктов<sup>21-38</sup>. В качестве адсорбентов и катализаторов были использованы пленки палладия и платины, приготовленные возгонкой металла в высоком вакууме, так как на них взаимодействие молекул углеводородов с поверхностью металла могло изучаться различными физико-химическими методами, в том числе спектроскопическим<sup>22-26, 28</sup> и кондуктометрическим<sup>29-33</sup>. Исследование адсорбции на металлических пленках затруднено их малой удельной поверхностью, однако усовершенствования<sup>35</sup> метода натекания паров через капилляр позволили преодолеть эти трудности. Кинетика каталитических превращений циклогексена и циклогексадиена изучалась как на невидимых простым глазом, так и на зеркальных слоях палладия и платины. Опыты вели при температурах от 0 до 600° и давлениях паров углеводородов, отличающихся почти в миллион раз (от 30 мм до  $5 \cdot 10^{-5}$  мм).

Поскольку данных о перераспределении водорода на возогнанных в вакууме пленках палладия или платины в литературе не было, приходилось выяснять, совпадает ли состав продуктов превращения, например, циклогексадиена-1,3 на пленках металлов и на применявшихся ранее металлических катализаторах. При помощи анализа по инфракрасным спектрам поглощения было установлено<sup>21</sup>, что при невысокой каталитической активности или небольшой геометрической поверхности пленок палладия молярное отношение бензола к циклогексену в катализаторах близко к 1. Это согласуется с уравнением<sup>4</sup> быстро протекающей на палладиевой черни реакции (1). На пленках палладия с большей поверхностью наряду с реакцией (1) наблюдалась при той же температуре (50°) и реакция (2). Следовательно, пленки палладия существенно не отличаются от других палладиевых катализаторов.

Расчет предельного количества водорода, которое могло содержаться в палладиевой пленке до впуска паров циклогексадиена, показал<sup>21</sup>, что оно в 100 миллионов раз ниже количества углеводорода, использованного в опыте. Этот результат также согласовался с данными Зелинского<sup>8</sup> о каталитической активности палладированного асбеста, освобожденного от водорода нагреванием до 300° в токе углекислого газа.

При помощи ИК-спектров найдено<sup>23</sup>, что каталитические активности прозрачных пленок палладия по перераспределению водорода в циклогексадиене изменяются антибатно спектроскопически обнаруживаемой прочной адсорбции исходного вещества. Пленки с эффективной толщиной ~100 Å, нанесенные на кварц или флюорит, имеют заметную каталитическую активность, а прочная адсорбция циклогексадиена на этих пленках спектроскопически не проявляется. Менее плотная пленка палладия на флюорите обладала гораздо меньшей активностью, и циклогексадиен, не удаляемый с пленки откачкой до  $1 \cdot 10^{-3}$  мм, дал полюсу поглощения. Еще менее плотная пленка палладия, нанесенная на каменную соль, оказалась каталитически инертной, а спектр прочно адсорбированного на ней циклогексадиена сохранился при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-4}$  мм, после многочасовой откачки и продувки реактора парами бензола.

Спектр циклогексадиена, прочно адсорбированного на палладии<sup>24, 25</sup>, имеет, как видно из рис. 4, ряд полос поглощения, общих со спектром паров этого углеводорода. В частности, сохранились полосы в области

1000—1450  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям связей  $\text{—}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{—H}$ , но полосы 750 и 925  $\text{см}^{-1}$  колебаний связей  $\text{>}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{—H}$  в спектре адсорбированного циклогексадиена не найдено. Это нельзя приписать размыканию  $\pi$ -связей, так как наблюдалось поглощение в области 1600—1700  $\text{см}^{-1}$  характеристической для валентных колебаний связей  $\text{C}=\text{C}$ . Если отличия спектра прочно адсорбированного циклогексадиена от спектра его пара обусловлены изменением молекул в результате взаимодействия с пленкой палладия, то следует предположить, что при этом отщепляются атомы водорода, главным образом от групп  $\text{>}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{—H}$  циклогексадиена.

Все эти данные указывают на то, что обнаруживаемая по ИК-спектру прочная адсорбция циклогексадиена не является промежуточной стадией каталитического превращения. Отщепление водорода обнаруживается также при прочной адсорбции паров бензола на пленках платины по изменению их электропроводности и манометрически<sup>30, 49</sup>. Специфика такой прочной адсорбции в том, что отщепление атомов водо-

рода от групп  $\text{>C-H}$  или  $\text{>C=H}$  не ведет к простым продуктам дегидрирования, но может явиться начальной стадией процессов дегидроконденсации и поликонденсации (см. § 8), приводящих к дезактивации катализаторов из-за покрытия поверхности смолоподобными или углистыми веществами.

Кинетику перераспределения водорода в циклогексадиене и циклогексене на пленках палладия и платины изучали<sup>26, 28</sup> в статических

условиях спектроскопическим методом, для чего автоматически регистрировали изменения поглощения определенной области спектра во время реакций, обусловленные убылью концентрации исходного вещества или накоплением одного из продуктов. По этим кривым при помощи калибровочных графиков находили зависимость парциального давления соответствующего реагента от времени. Манометрический метод использовать было нельзя, так как при исходных давлении-

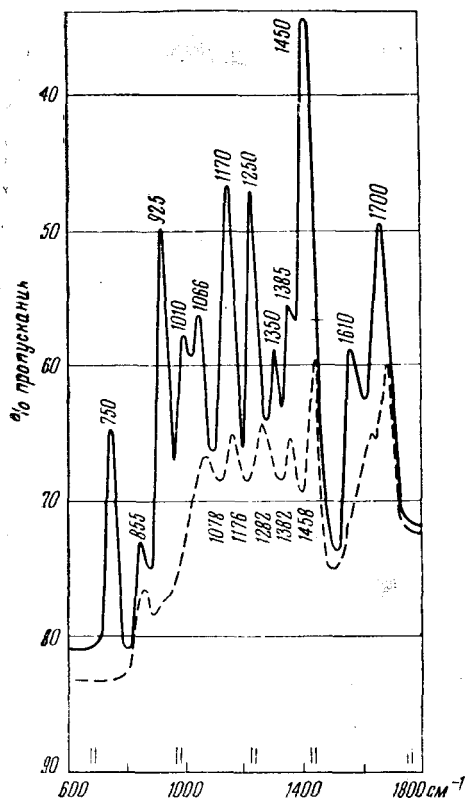


Рис. 4. Инфракрасный спектр поглощения циклогексадиена, прочно адсорбированного на прозрачной пленке палладия<sup>23</sup> (пунктир), и спектр поглощения паров циклогексадиена

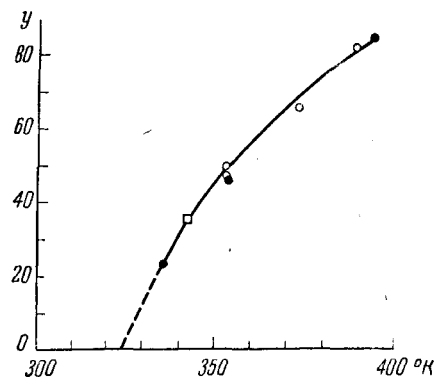


Рис. 5. Зависимость степени превращения циклогексена, до которой выполняется нулевой порядок реакции, от температуры. Черными и светлыми кружками показаны результаты опытов на двух пленках платины<sup>28</sup>, квадратом — данные<sup>50</sup>

ях пара циклогексена или циклогексадиена выше 1 мм рт. ст. общее давление во время реакции не изменялось.

Результаты изучения кинетики перераспределения водорода в циклогексадиене на пленках палладия показывают, что схема прямого межмолекулярного переноса атомов водорода не позволяет объяснить все экспериментальные данные. Еще более явные расхождения указанной схемы с опытом были обнаружены при исследовании кинетики перераспределения водорода в циклогексене. На пленках палладия эта реакция имеет нулевой порядок до определенной степени превращения исходного вещества, убывающей с понижением температуры, как представлено на рис. 5. Изучение адсорбции всех реагентов на пленках палладия



показало, что изменение порядка реакции обусловлено адсорбционной конкуренцией циклогексена и бензола. Учитывая, что адсорбционные коэффициенты этих веществ различным образом зависят от температуры из-за неодинаковых значений теплот адсорбции на каталитически активной поверхности, было получено уравнение, связывающее процент превращения циклогексана, до которого при данном общем давлении выполняется нулевой порядок, с температурой. Вычисленная по этому уравнению кривая удовлетворительно описывает результаты наших опытов и данные<sup>50</sup> (см. рис. 5). Экстраполяция найденной зависимости показывает, что при температуре ниже 50° нулевой порядок реакции вообще не имеет места. Действительно, анализ<sup>17</sup> кинетического опыта Зелинского и Павлова<sup>4</sup> при 35° обнаружил наибольшее постоянство констант скорости полутрального порядка. При более высоких температурах (105—124°) наблюдался<sup>20</sup> нулевой порядок перераспределения водорода в циклогексене, что также согласуется с кривой рис. 5. Следовательно, все указанные данные получают единое объяснение.

Для суждения о механизме перераспределения водорода важно, что полутральный порядок реакции, который рассматривался в литературе как довод в пользу гипотезы о превращении трех молекул циклогексена на двух активных центрах (триплетах), выполняется только при низких температурах.

Сравнение данных о превращениях циклогексена и циклогексадиена на пленках палладия и платины, приготовленных одинаковым способом, обнаружило<sup>36</sup> существенные различия в каталитическом действии этих пленок. На пленках палладия перераспределение водорода шло уже при 20° и при давлениях выше 1 мм не сопровождалось выделением водорода. На свежеприготовленных платиновых пленках при температурах до 200° не было обнаружено каких-либо превращений циклогексадиена и циклогексена, а при более высоких температурах происходило главным образом дегидрирование этих углеводородов. В последующих опытах с теми же пленками платины наряду с дегидрированием наблюдается реакция гидрирования, так как давление водорода уменьшается. Интересно, что после нескольких опытов, при которых дегидрировался циклогексен, на той же платиновой пленке реакция перераспределения водорода в циклогексадиене уже не сопровождалась выделением водорода в газовую фазу.

Итак, на пленках платины при температурах выше 200° наблюдаются реакции дегидрирования и гидрирования циклогексена и циклогексадиена. Для выяснения возможности протекания этих реакций при более низкой температуре и изучения характера взаимодействия шестичленных циклических углеводородов с поверхностью платины были предприняты измерения электропроводности пленок платины под влиянием адсорбции паров бензола, циклогексадиена, циклогексена, циклогексана и водорода при 20°.

Адсорбцию измеряли методом натекания через капилляр с автоматизированной записью результатов. В связи с тем, что пары названных углеводородов адсорбируются на стеклянных стенках аппаратуры, был разработан<sup>35</sup> способ определения скорости их натекания, который пригоден в этих условиях и не связан с критерием молекулярного потока.

Благодаря различному влиянию адсорбции паров изученных углеводородов и сорбции водорода на электропроводность пленок платины, кондуктометрический метод в сочетании с адсорбционным оказался очень полезным для выяснения характера взаимодействия молекул углеводородов с поверхностью металла. Было найдено<sup>29-33</sup>, что при первом впуске паров любого шестичленного циклического углеводоро-

да на свежеприготовленной пленке платины при  $20^\circ$  происходит прочная адсорбция, сопровождающаяся выделением водорода. Одновременно происходит непрочная, удаляемая откачкой при комнатной температуре адсорбция. Адсорбированные молекулы постепенно перераспределяются по поверхности пленки металла в соответствии с адсорбционным потенциалом. В ходе непрочной адсорбции, когда углеводород можно удалить откачкой при комнатной температуре, бензол и циклогексан не изменяются, а от циклогексена и циклогексадиена отщепляется водород при любом количестве повторений впуска паров углеводорода и откачки.

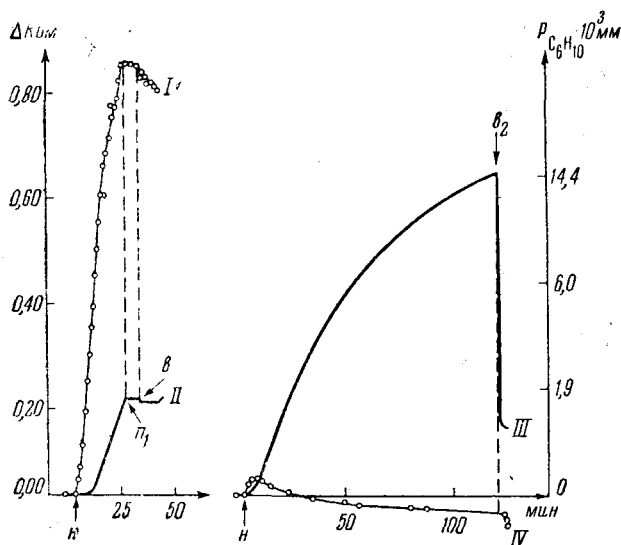


Рис. 6. Изменения сопротивления платиновой пленки (кривые I и IV) и давления над ней (кривые II и III) в ходе первого (левая половина рисунка) и второго натеканий паров циклогексена<sup>33</sup>. H — начало натекания, П — прерывание натекания, В — вымораживание паров углеводородов

На рис. 6 кривыми I и IV представлены изменения сопротивления платиновой пленки в ходе первого и второго натеканий паров циклогексена<sup>33</sup>. При первом соприкосновении паров циклогексена с пленкой платины, приготовленной возгонкой в высоком вакууме, сопротивление пленки резко увеличивается, а при втором натекании увеличивается мало и, пройдя через максимум, падает ниже исходного уровня. Кривые II и III являются копиями записей на ленте электронного потенциометра давления в сосуде с платиновой пленкой, сделанных одновременно с изменениями сопротивления пленки. Буквой H обозначены моменты начала впуска паров циклогексена в первом и втором опытах, буквой П — прекращение впуска паров, В — вымораживание паров углеводородов при температуре жидкого азота. После прекращения впуска паров давление не менялось во времени (участок ПВ кривой II), и вымораживание мало понизило давление. Последнее означает, что в газовой фазе находился главным образом водород, отщепившийся от молекул циклогексена. После откачки сосуда с пленкой до остаточного давления  $1 \cdot 10^{-7}$  мм впуск паров циклогексена мало изменил сопротивление пленки платины вследствие того, что большинство участков

поверхности, адсорбция на которых сопровождается более сильным электронным взаимодействием с металлом, заняты продуктами превращения циклогексена, как показывают другие опыты, преимущественно бензолом. Следовательно, при втором и последующих впусках паров циклогексена их прочная адсорбция на пленке платины уже не происходит, однако и непрочная адсорбция сопровождается выделением водорода в газовую фазу: после вымораживания (*B* у кривой *III*) давление не падает до очень малой величины, которая наблюдается при отсутствии водорода.

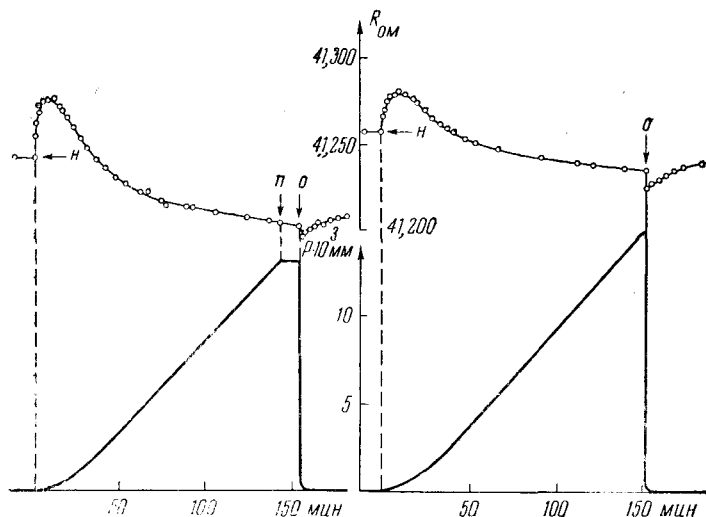


Рис. 7. Зависимость сопротивления платиновой пленки (верхние кривые) и давления паров над ней от времени натекания паров циклогексана при четвертом (левая половина рисунка) и десятом опытах<sup>33</sup>. *H* — начало натекания, *P* — прерывание натекания, *O* — откачка

Дальнейшие повторения откачки и впуска паров циклогексена или циклогексана практически одинаково влияют на сопротивление пленки, платины, как видно из рис. 7, где приведены кривые, подобные представленным на рис. 6, которые были получены при четвертом и десятом натекании паров циклогексана<sup>33</sup>.

Если периодически прерывать подачу паров циклогексена или циклогексана и вымораживать пары углеводорода из газовой фазы, то можно обнаружить, что количество образовавшегося водорода проходит через максимум. В частности, с циклогексеном была получена кривая 1 рис. 8, а кривая 2 показывает зависимость отношения количества молекул водорода и циклогексана  $N_{H_2}/N_{C_6H_{12}}$  от количества впущенных молекул циклогексена. Результаты опытов с циклогексанином были аналогичны, но водорода выделяется приблизительно в два раза меньше, чем при адсорбции соответствующего количества циклогексена. Опыты, в которых одинаковое количество циклогексена впускалось с постоянной скоростью в сосуд с платиновой пленкой, содержащий различные количества водорода, показали, что при определенном количестве водорода он не поглощается и не выделяется во время впуска неопределенного углеводорода. При меньшем количестве водорода происходит дегидрирование, а при большем — гидрирование. Циклогексанин также может и дегидрироваться и гидрироваться при 20°.

Эти результаты показывают, что на пленках платины при  $20^\circ$  одновременно происходят гидрирование и дегидрирование как циклогексена, так и циклогексадиена. Если бы скорости этих процессов сравнялись, то количество водорода в сосуде, достигнув некоторого значения, не менялось бы при дальнейшем поступлении углеводорода. Но в действительности (см. кривую 1 рис. 8) количество водорода проходит через максимум. Следовательно, сначала преобладало дегидрирование, а в дальнейшем становится доминирующим гидрирование. Такое изменение соотношения скоростей могло быть вызвано избирательной блокировкой продуктами реакции тех участков поверхности платиновой пленки, на которых происходит дегидрирование. Специальными опытами было установлено, что циклогексан практически не влияет на превращения циклогексена, а бензол, который при этих условиях не гидрируется, действительно подавляет дегидрирование циклогексена. Наоборот, непрерывное удаление продуктов превращения циклогексена резко увеличивает выход водорода.

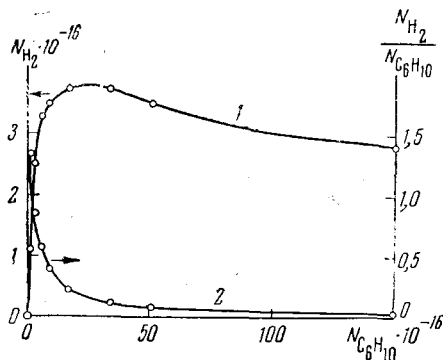


Рис. 8. Зависимость количества образовавшегося водорода  $N_{H_2}$  (кривая 1) и отношения  $N_{H_2}/N_{C_6H_{10}}$  от количества молекул циклогексена  $N_{C_6H_{10}}$ , впущенного в сосуд с платиновой пленкой

Таким образом, в условиях перераспределения водорода в циклогексене и циклогексадиене обнаружены реакции дегидрирования и гидрирования этих углеводородов. В начале процесса преобладает дегидрирование. Накопление бензола, который блокирует преимущественно активные центры дегидрогенизации, и водорода приводит к тому, что скорость дегидрирования убывает, а скорость гидрирования возрастает. Поэтому с увеличением ненасыщенности углеводорода содержание водорода в газовой фазе уменьшается, и состав продуктов реакции все точнее описывается уравнениями (1) и (2), хотя они не отражают стадий дегидрирования и гидрирования. Несмотря на более высокую способность палладия, чем платины, сорбировать водород, в ходе превращений циклогексена на пленках палладия также наблюдается выделение водорода, и его количество проходит через максимум. Следовательно, даже на оптимальном для «необратимого катализа» металле перераспределение водорода в циклогексене и циклогексадиене происходит через стадии дегидрирования и гидрирования, а не путем прямого межмолекулярного переноса атомов водорода.

Термодинамический расчет<sup>38</sup> максимального значения парциального давления водорода в равновесной смеси, образующейся из циклогексена при различных температурах, показал, что при  $20^\circ$  оно равно  $1 \cdot 10^{-3}$  мм, то есть совпадает с найденным в конце опыта, результаты которого представлены кривой 1 на рис. 8. При  $120^\circ$  это давление близко к 3 мм, что меньше 0,5% от 1 атм, и отсюда ясно, почему в опытах<sup>3</sup> при указанной температуре и атмосферном давлении не было обнаружено выделения водорода во время превращения циклогексена. Повышение температуры при атмосферном давлении благоприятно для дегидрирования циклогексена, а повышение общего давления его подавляет. Последнее могло явиться одной из причин резкого отличия<sup>45</sup> в

глубине перераспределения водорода в циклогексене при 1 и 10 атм. Таким образом, можно указать условия, при которых в ходе перераспределения водорода в газовую фазу будет выделяться обнаруживаемое количество водорода и, наоборот, когда состав продуктов реакции приближается к тому, который соответствует стехиометрическим уравнениям (1) и (2).

Следовательно, отсутствие выделения водорода при реакциях перераспределения водорода является лишь частным случаем, наблюдаемым при полной компенсации стадий дегидрирования и гидрирования.

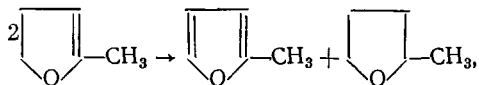
#### **5. ЗАВИСИМОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ОТНОШЕНИИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ОТ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛА ПОГЛОЩАТЬ ВОДОРОД**

В соответствии с приведенными в § 4 данными о перераспределении водорода как сочетании реакций дегидрирования и гидрирования можно было ожидать, что взаимная компенсация этих реакций будет облегчена на тех металлах, которые способны поглощать водород, отщепляемый от дегидрирующихся молекул, сохранять его в активной для гидрогенизации форме и передавать к гидрируемым молекулам исходного углеводорода. Большая активность хорошо растворяющих водород палладиевых катализаторов, чем платиновых, в отношении перераспределения водорода неоднократно отмечалась в литературе<sup>1, 3</sup>. Интересные результаты были получены при изучении<sup>51, 52</sup> превращений циклогексадиена-1,3 при 25° в гептановом и спиртовом растворах на платиновом, никелевом и палладиевом катализаторах. Перераспределение водорода в циклогексадиене («необратимый катализ») и его гидрирование до циклогексена на всех трех металлах происходят параллельно, но соотношение скоростей этих реакций близко к 0,4:1 на платиновой черни, к 1,5:1 на скелетном никеле и к 3:1 на палладиевой черни. С нашей точки зрения, это означает, что на платиновой черни гидрирование циклогексадиена происходит с гораздо большей скоростью, чем его дегидрирование, а на палладиевой черни — наоборот. Скелетный никель занимает среднее положение между этими двумя катализаторами.

По указанным в § 3 причинам, схема прямого переноса атомов водорода между молекулами циклогексадиена не позволяет объяснить различия в соотношении скоростей перераспределения водорода и гидрогенизации на палладии, никеле и платине. Если же рассматривать перераспределение водорода как двустадийный процесс, то результаты работ<sup>51, 52</sup> свидетельствуют о том, что балансирование стадий дегидрирования и гидрирования циклогексадиена, необходимое для выполнения уравнений (1) и (2), связано со способностью металла растворять водород, отщепляемый при дегидрировании углеводорода. Как известно (см. например,<sup>53-57</sup>), каталитическая активность не является простой функцией содержания водорода в металле, и содержание водорода сильно зависит от условий приготовления металлического катализатора и насыщения его водородом. Это обусловлено, по-видимому, кинетикой сорбции и диффузии водорода в металле, чувствительной к состоянию поверхности и дисперсности образца. Поэтому для качественного сопоставления воспользуемся данными о растворимости водорода в компактных металлах, полученными в условиях равновесия. Как известно<sup>58</sup>, растворимость водорода при температурах ниже 600° максимальна для палладия, ниже у никеля и еще ниже у платины. Этим и можно объяснить, что на палладии дегидрирование и гидрирование непредельных углеводородов балансируются особенно легко, даже при подаче газо-

образного водорода, на никеле — труднее, а на платине — еще труднее.

Изложенное позволяет понять, почему платиновые катализаторы обычно уступают палладиевым по активности в отношении реакций перераспределения водорода и используются при более высоких температурах. Недавно было найдено <sup>48</sup>, что при 200° на палладиевом катализаторе гладко протекает превращение метилдигидрофурана в силван и тетрагидросилван



вполне аналогичное «необратимому катализу» циклогексена. В опытах с платиновым катализатором при тех же условиях первые порции катализата содержат силвана меньше, чем кетона, образующегося в результате изомеризации тетрагидросилвана. Авторы объясняют это различие в ходе превращений метилдигидрофурана в присутствии палладиевого и платинового катализаторов различием свойств водорода, адсорбированного на палладии и платине. В частности, предполагается, что адсорбированный на палладии водород не способен гидрировать метилдигидрофуран. Однако в той же статье отмечена высокая активность палладия по отношению к гидрированию двойных связей фуранового цикла. С нашей точки зрения, указанные факты обусловлены тем, что на платиновом катализаторе компенсация процессов гидрирования и дегидрирования более затруднена, чем на палладии, из-за меньшей способности платины сорбировать водород.

В этой связи интересны данные <sup>59</sup> о том, что промотирование скелетного никелевого катализатора палладием увеличивает, а промотирование платиной уменьшает его активность при гидрировании диметилэтиленилкарбинола. Возрастание скорости реакции происходило при постоянном потенциале катализатора, что указывает на гидрирование растворенным водородом. Уменьшение скорости гидрирования после покрытия 40% поверхности никеля платиной автор <sup>59</sup> не связывал с меньшей растворимостью водорода в платине, чем в никеле, хотя такое объяснение вполне вероятно, если учесть изложенное выше.

Так как обычно палладиевые и платиновые катализаторы готовят не вполне тождественными способами и, в зависимости от способа приготовления, образцы могут содержать различные количества водорода, представлялось интересным сравнить каталитическую активность пленок этих металлов, приготовленных в одинаковых условиях возгонкой в вакууме и практически свободных от водорода до контакта с парами исследуемого вещества. Опыты с циклогексеном и циклогексациеном показали <sup>36</sup>, что на пленке палладия уже при 20° получают продукты, соответствующие уравнениям (1), (2), и заметных количеств водорода не выделяется. На пленках платины при температурах ниже 200° никаких превращений спектроскопическим методом обнаружить не удалось, а при более высоких температурах происходило главным образом дегидрирование циклогексена и циклогексациена. Реакция перераспределения водорода в циклогексациене на пленке платины наблюдалась только после неоднократного проведения на ней дегидрирования циклогексена. Эти результаты указывают на то, что соотношение скоростей одновременно протекающих реакций дегидрирования и гидрирования исходного углеводорода на платине и палладии различно. На палладии, как показано рядом авторов, <sup>53-55</sup> важную роль в гидрировании ненасыщенных углеводородов играет водород, растворенный в

металле. Платина сорбирует водород гораздо слабее, чем палладий, и поэтому на ней гидрирование может происходить медленнее дегидрирования. Если же после серии опытов бензол, образующийся в результате дегидрирования циклогексена, покроет часть поверхности, на которой происходит дегидрирование, то скорости дегидрирования и гидрирования будут сближаться, а содержание водорода в продуктах реакции будет падать. В предельном случае компенсации процессов дегидрирования и гидрирования состав продуктов реакции будет отвечать уравнениям (1) и (2).

## 6. ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Как известно, перераспределение водорода в непредельных углеводородах на окисных катализаторах протекает иначе, чем на металлических, и требует более высоких температур. Петров<sup>60</sup>, изучая конденсацию циклогексена при 400—440° под давлением в присутствии окиси алюминия, получил газ (31% водорода, 60% парафинов) и осмолившуюся жидкость, которая содержала бензол и циклогексан. Образование бензола автор связал с пирогенетической дегидрогенизацией циклогексена, как побочной реакцией, протекающей наряду с образованием циклогексана и других полиметиленовых углеводородов. Позднее Плате<sup>46</sup> показал, что при атмосферном давлении из циклогексена на окиси алюминия при 450° не получается ни бензола, ни циклогексана. Проведенное Топчиной<sup>61</sup> исследование кинетики превращения циклогексена на окиси алюминия показало, что при 350° происходит только скелетная изомеризация, а перераспределение водорода и полимеризация не имеют места.

Гольдвассер и Тейлор<sup>13</sup> изучали превращения циклогексена и циклогексадиена на окиси хрома. Было найдено, что при 305° циклогексен без выделения водорода превращается на 60% в смесь бензола и циклогексана в молярном соотношении 1:2, что соответствует уравнению (2). С понижением температуры до 163° степень превращения циклогексена убывает до 3%, но указанное соотношение бензола и циклогексана в катализате сохраняется. Циклогексадиен уже при 95° на 50% превращается в смесь бензола и циклогексана с молярным соотношением 2:1, а при 137° глубина превращения достигает 65%. Таким образом, на окиси хрома перераспределение водорода в циклогексене и циклогексадиене происходит подобно тому, как на палладии и платине, но с меньшими выходами и при несколько более высоких температурах, чем на этих металлах. Зелинский и Арбузов<sup>62</sup> наблюдали на окиси хрома при 400 и 450° образование из циклогексена бензола и небольшого количества циклогексана с выделением водорода. Авторы отметили, что окись хрома при 450° ведет дегидрогенизацию метилциклогексена, которая сопровождается параллельной реакцией гидрогенизации небольшой части его молекул за счет выделяющегося водорода. На окиси алюминия с примесью окиси кремния при 450°, так же как и на окиси бериллия и силикагеле, циклогексен лишь изомеризуется в метилциклопентен<sup>63</sup>. Двуокись титана при 350—450° вызывает, наряду с этой реакцией, дегидрирование циклогексена до бензола. На двуокиси тория, двуокиси циркония, трехокиси ванадия и закиси марганца наблюдалось<sup>62</sup> только частичное дегидрирование циклогексена до бензола. Позднее было показано<sup>64</sup>, что на окиси бериллия при 400° из циклогексена получается главным образом 1-метилциклопентен-1, а также 3-метилциклопентен-1 и метилциклопентан.

При изучении превращений циклогексена при 450—500° в присутствии окиси ванадия на окиси алюминия было установлено<sup>46</sup>, что главными продуктами являются метилциклопентен, метилциклопентан, циклогексан и бензол. Циклопентен в тех же условиях превращается в циклопентан и цикlopentadien, а также дает некоторое количество нафталина. Было указано, что бензол и циклогексан образуются, вероятно, в результате перераспределения водорода, хотя при использованных температурах возможно и дегидрирование циклогексена до бензола. Кроме того, было высказано предположение, что цикlopentadien и цикlopentан получают в результате нового вида необратимого катализа цикlopentена, причем образующийся цикlopentadien рассматривался как вероятный источник коксообразования на катализаторе.

Алкенилциклогексаны и алкилциклогексены в условиях контактной изомеризации на окиснохромовом-окисноалюминиевом катализаторе при 250° претерпевают перераспределение водорода<sup>65</sup>. В частности, из аллилциклогексана получают пропилбензол и пропилциклогексан в соотношении 1:2.

Оксид эрбия и оксид эрбия на окиси алюминия при 515° дегидрируют циклогексен и метилциклогексен в соответствующие ароматические углеводороды, перемещают двойные связи в циклогексановом кольце, но не вызывают перераспределения водорода<sup>66</sup>.

Изучение превращений 1-метилциклогексена-1 на катализаторе, содержащем 90% окиси алюминия и 10% окиси железа показало, что основными реакциями при температурах от 250 до 450° являются изомеризация с перемещением двойной связи в шестичленном цикле, дегидрирование исходного вещества и образующегося 1-метилциклогексена-3 в толуол. Авторы<sup>67</sup> считают, что возможно также перераспределение водорода с образованием метилциклогексана и толуола. Изомеризации в пятичленные углеводороды не обнаружено.

На кристаллической  $\alpha$ -окиси хрома наблюдалось<sup>68</sup> перераспределение водорода в циклогексене при температурах от 210 до 350°, но одновременно происходило при 210—250° гидрирование циклогексена до циклогексана, а при 280° и более высоких температурах — дегидрирование циклогексена до бензола. В продуктах превращения был обнаружен метилциклопентан, количество которого росло с повышением температуры. Катализаты опытов, проведенных при температурах от 209 до 235°, содержали примесь метилциклопентена. Как уже упоминалось, образование метилциклопентена и метилциклопентана из циклогексена наблюдали<sup>46</sup> на окисно-ванадиевом — окисно-алюминиевом катализаторе.

Ценные результаты дало исследование<sup>69</sup> дегидрогенизации циклогексана с добавками меченого радиоуглеродом циклогексена на окиси хрома<sup>70</sup> и рений на угле<sup>71</sup>. Авторы пришли к заключению, что необратимый катализ циклогексена на окиси хрома при 450° не является главным путем превращения циклогексена, а на рении при 336° вообще не идет. На окиси хрома скорость образования бензола из циклогексена сильно превосходит скорость образования циклогексана, а на рении — наоборот.

Возможность независимого течения реакции дегидрирования и гидрирования в ходе перераспределения водорода при более низких температурах была показана ранее<sup>34</sup> на пленках платины.

Таким образом, развиваемое в данной статье представление о перераспределении водорода как сочетании дегидрирования и гидрирования применимо не только к металлическим, но и к окисным катализаторам.



Ввиду того, что окислы в гораздо меньшей степени, чем металлы, способны сохранять атомарный водород и передавать его от дегидрирующихся молекул углеводородов к гидрирующимся, становится объяснимой меньшая активность окисных катализаторов в отношении реакций перераспределения водорода. Ухудшение связи между процессами дегидрирования и гидрирования затрудняет их компенсацию, и перераспределение водорода на окисных катализаторах сопровождается при температурах до 250° гидрированием<sup>68</sup>, а при более высоких температурах — дегидрированием<sup>62–64, 66–68</sup>. Преобладание последнего процесса над гидрированием при температурах выше 450° и атмосферном давлении обусловлено термодинамическими причинами.

Следует отметить, что вывод<sup>69</sup> об отсутствии необратимого катализа на рении свидетельствует против схемы прямого переноса атомов водорода между молекулами циклогексена, но не затрагивает существа исследования<sup>14</sup>, где было показано, что при температурах от 215 до 300° на двух рениевых катализаторах, приготовленных разными способами, циклогексен без выделения газа превращается в соответствии с уравнением  $3C_6H_{10} = C_6H_6 + 2C_6H_{12}$ . При более высоких температурах выделялся водород, содержащий 6–8% метана. В тех опытах, в которых наблюдалось заметное выделение водорода, скорость реакций оказалась приблизительно в полтора раза ниже, чем следовало из экстраполяции прямой в координатах уравнения Аррениуса, описывающей результаты низкотемпературных опытов. Авторы объяснили указанное снижение скорости реакции тем, что в этих условиях процесс идет с большей степенью превращения (60–75%), и возможно отклонение от нулевого порядка.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что на катализаторе Re-2, более активном в отношении превращения циклогексена, опыт при 316° шел с выделением 1,4 мл газа в минуту, а соответствующая точка в координатах уравнения Аррениуса лежала на прямой, описывающей результаты опытов без выделения газа. Наоборот, для катализатора Re-1 точка, соответствующая опыту с несколько меньшей скоростью выделения газа (1,3 мл/мин), лежит на прямой, описывающей все опыты с выделением газа. Это показывает, что не выделение газа является фактором, разграничивающим две области протекания реакции, которые получены в предположении о сохранении нулевого порядка во всем изученном диапазоне температур и степеней превращения.

Исходя из представления о перераспределении водорода как сочетании дегидрирования и гидрирования, выделение водорода следует рассматривать как нарушение баланса между этими двумя процессами в пользу дегидрирования. При не слишком высоких температурах, когда гидрирование преобладает по условиям термодинамического равновесия, для преимущественного дегидрирования необходимо принимать особые меры, чтобы предотвратить блокировку центров дегидрирования, о чем говорилось выше. Результаты работы<sup>14</sup> позволяют предположить более высокую концентрацию центров дегидрирования на поверхности катализатора Re-2, чем на Re-1. Это согласуется с данными<sup>72–74</sup> о том, что активность Re-2 выше также в отношении дегидрирования циклогексана, и с отсутствием в катализате циклогексена, который обнаружен в продуктах дегидрогенизации циклогексана на Re-1. Последний факт авторы объясняют реберным дегидрированием, которое идет в небольшой степени наряду с секстетным.

Интересным подтверждением того, что перераспределение водорода представляет собой сочетание дегидрирования и гидрирования, причем первая реакция лимитирует скорость всего процесса, является совпаде-

ние экспериментальных энергий дегидрогенизации циклогексана и диспропорционирования водорода в циклогексене для двух рениевых катализаторов<sup>14, 73</sup>.

Результаты, полученные на рениевых катализаторах, рассмотрены в этом разделе ввиду большого сходства превращений циклогексена на них и на окиси хрома. Интересно, что с различными образцами окиси хрома получены существенно отличающиеся сведения о характере перераспределения водорода в циклогексене: Баландин и Рождественская<sup>68</sup> не наблюдали выполнимости уравнения  $3C_6H_{10} = C_6H_6 + 2C_6H_{12}$ , на которую было указано ранее<sup>13</sup>. Окисно-хромовый катализатор<sup>13</sup> имел более высокую активность, чем кристаллическая окись хрома<sup>68</sup>, особенно при температуре 210° и ниже. На своеобразии окиси хрома<sup>13</sup> указывает также отсутствие в продуктах превращения циклогексена пятичленных циклических углеводородов, которые были найдены в опытах с кристаллической окисью хрома<sup>68</sup> и с другими окисными катализаторами<sup>61–63</sup>. Изомеризация шестичленных цикленов в пятичленные наблюдается также при перераспределении водорода на алюмосиликатных катализаторах.

## 7. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Перераспределение водорода в непредельных углеводородах на природных алюмосиликатах исследовали Лебедев, Коблянский<sup>75</sup> и другие авторы. Во многих работах использовались также синтетические алюмосиликатные катализаторы.

Фрост<sup>76</sup> показал, что на синтетическом алюмосиликате при 250° наблюдается миграция водородных атомов олефинов, и, наряду с накоплением непредельных полимеров, начинают появляться предельные соединения. Предположение о том, что предельные соединения образуются из олефинов за счет обеднения водородом полимеров, было экспериментально доказано на активированных глинах<sup>77, 78</sup>. Исследование превращения циклогексена<sup>79</sup> над активированной глиной показало, что действие алюмосиликатных катализаторов отлично от механизма действия металлов. Отсутствие бензола в легких фракциях привело авторов к выводу, что на алюмосиликатах водород для превращения циклогексена в циклогексан и метилциклопентан черпается из продуктов уплотнения. В ряде работ<sup>80–85</sup> изучалась кинетика перераспределения в непредельных соединениях бензинов на алюмосиликатах.

Олефины с двойной связью при третичном атоме углерода на алюмосиликатном катализаторе испытывают более сильное насыщение при перераспределении водорода, чем прочие олефины<sup>86</sup>. На синтетическом алюмосиликатном катализаторе в условиях, исключающих крекинг, циклогексен превращается в метилциклопентан, а 1-метилциклогексен-3 — в основном в метилциклогексан<sup>87</sup>. Ароматических углеводородов в мономерных фракциях обнаружено не было, что согласуется с другими данными<sup>79</sup>. В результате исследования перераспределения водорода в ряде олефинов и цикленов на алюмосиликатном катализаторе Петров и Фрост выяснили<sup>88</sup>, что ни для одного вещества мономерная фракция катализата не содержит продуктов, более бедных водородом, чем исходный углеводород. Ароматические углеводороды были обнаружены только в высококипящей полимерной фракции. Однако полимерная фракция содержала столько же предельных продуктов, сколько мономерная, и могла дать от 9 до 16% водорода, необходимого для наблюдавшегося насыщения мономерной фракции. С другой стороны,

образование продуктов уплотнения на катализаторе росло пропорционально количеству образующихся предельных углеводородов. На основании этих данных авторы сделали вывод о том, что главным источником водорода для насыщения олефиновых углеводородов посредством перераспределения водорода является образование продуктов уплотнения (кокса) на катализаторе<sup>88</sup>. Считая, что часть обедненных водородом продуктов уплотнения, вероятно полимеров, может отщепляться от катализатора в виде ароматических углеводородов, авторы связали появление ароматических углеводородов в высококипящих фракциях с процессами, вторичными по отношению к перераспределению водорода. В частности, был дополнительно подтвержден сделанный ранее<sup>79</sup> вывод о том, что действие алюмосиликатов на циклогексен отлично от действия металлов, приводящего к «необратимому катализу».

Исследование кинетики превращений циклогексена на алюмосиликатных катализаторах различного состава показало<sup>61</sup>, что при 350° перераспределение водорода и полимеризация идут только на активных центрах алюмосиликата, а изомеризация в метилциклопентен — также и на активных центрах окиси алюминия, достигая наибольшей глубины для чистой окиси алюминия. Перераспределение водорода приводило к гидрированию циклогексена и метилциклопентена в соответствующие нафтеновые углеводороды.

Было высказано предположение<sup>89</sup>, что на алюмосиликатных катализаторах дегидрогенизация шестичленного кольца в ароматическое может протекать только одновременно с образованием полимеров, и полимеризация обязательно связана с изомеризацией одного из колец. Это предположение основывалось на экспериментальных данных о том, что циклогексен на алюмосиликатном катализаторе при температуре, исключающей крекинг, превращается в смесь предельных и непредельных углеводородов, которая в мономерной фракции содержит циклогексан, циклогексен, метилциклопентан и метилциклопентен, а в полимерной, состоящей главным образом из димера, — циклогексилметилциклопентан и фенилметилциклопентан. Существенно, что в мономерной фракции отсутствовал бензол, а в полимерной — бициклические углеводороды с двумя шестичленными кольцами.

Однако есть сведения о том, что превращения циклогексадиена-1,3 и циклогексеновых углеводородов с двойной связью в боковой цепи на алюмосиликатных катализаторах приводят к образованию легких ароматических углеводородов, как и на полладии, но только осложнены полимеризацией и скелетной изомеризацией.

Нагревание дипентена с активированной глиной при 160—180° вызывает полимеризацию дипентена и продуктов его изомеризации. Неполимеризованный остаток содержит образовавшийся в результате перемещения двойной связи из боковой цепи в цикл 1-метил-4-изопропилциклогексадиен-1,3; продукт гидрирования — 1-метил-4-изопропилциклогексен-3, а также *p*-метилизопропилбензол<sup>90</sup>. Интересно, что подобное превращение дипентена наблюдали и на скелетном никеле<sup>91</sup>. На активированном гумбрине при 270—275° из 1-метил-3-пропенилциклогексена-5 образуется<sup>92</sup> смесь 1-метил-3-пропилбензола и 1-метил-3-пропилциклогексана в соотношении 2 : 1. Авторы характеризуют этот процесс как «необратимый катализ», происходящий после перемещения двойной связи из боковой цепи в цикл.

В присутствии гумбина при 300—310° циклогексадиен-1,3 частично превращается в смесь бензола и циклогексана в соотношении, близком к 2 : 1, а частично изомеризуется в метилциклопентен и метилциклопентан, как полагают авторы<sup>93</sup>, через образование циклогексена в результате ступенчатого гидрирования. Этим превращениям сопутствует

выделение газообразных продуктов, значительное «коксообразование» на катализаторе и полимеризация циклогексадиена. Из циклогексановых углеводородов с неопределенными боковыми цепями на гумбрине получены<sup>87</sup>, наряду с продуктами полимеризации, смеси ароматических и циклопарафиновых углеводородов в соотношении 2:1. Отмечено, что перераспределение водорода по реакции «необратимого катализа» для некоторых из исследованных углеводородов сопровождается гидрированием за счет водорода, выделяющегося при параллельно протекающей дегидрополимеризации. Следовательно, на гумбрине сочетается обычный для палладиевых катализаторов тип перераспределения водорода в циклогексадиене с наблюдаемым на алюмосиликатных катализаторах для циклогексена и ряда других олефинов.

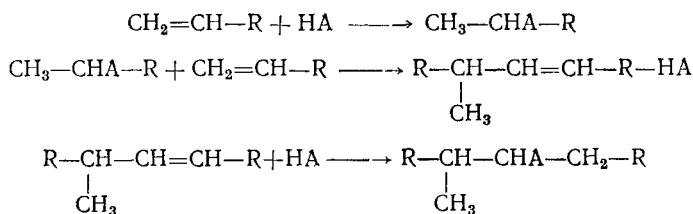
На основании сказанного можно заключить, что перераспределение водорода, приводящее на алюмосиликатных катализаторах и на окислах к большему количеству продуктов, чем в случае палладия, тем не менее сохраняет те же основные особенности. Встречающееся в некоторых работах разграничение, даже противопоставление процессов перераспределения водорода на металлических, с одной стороны, и на окисных или алюмосиликатных катализаторах, с другой,— было вызвано ограниченностью экспериментальных данных. Как показано выше, металлы сильно отличаются друг от друга по каталитическим свойствам в отношении реакций перераспределения водорода главным образом из-за различной способности поглощать водород и передавать его от дегидрирующихся молекул исходного углеводорода к гидрирующимся. Чем слабее выражена эта способность, тем менее активен металл в отношении перераспределения водорода и тем выше его изомеризующая активность. Например, на палладии идет только перераспределение водорода, тогда как платина гораздо менее активна для указанного процесса и вызывает изомеризацию, подобно алюмосиликатам и некоторым окислам. Металлический рений по характеру происходящих на нем процессов перераспределения водорода гораздо ближе к окислам, чем к палладию или никелю. С другой стороны, на некоторых окислах и алюмосиликатах процессы перераспределения водорода могут происходить аналогично тому, как они происходят на металлических катализаторах, но только сопровождаются побочными реакциями.

Изложенное выше позволяет сделать вывод, что процесс перераспределения водорода в ненасыщенных углеводородах на металлических, окисных и алюмосиликатных катализаторах является сочетанием реакций дегидрирования и гидрирования. По-видимому, прочная адсорбция неопределенных шестичленных углеводородов на поверхности катализатора сопровождается отщеплением атомов водорода главным образом

от групп  $\text{>C-H}$ . На диссоциативную адсорбцию при отсутствии водорода и сохранение двойных связей в хемосорбированных молекулах этиленовых углеводородов указывают также работы Айшенса и Плискина<sup>94</sup>. Изучение влияния адсорбции паров углеводородов на электропроводность пленок платины показало<sup>29</sup>, что адсорбция сначала происходит на участках поверхности металла с различными адсорбционными потенциалами. Молекула углеводорода, адсорбированная на поверхности металлического катализатора, перемещается по ней до того момента, когда на участке с достаточно высоким адсорбционным потенциалом становится возможной адсорбция, сопровождаемая отщеплением атомов водорода. Циклогексан отщепляет водород только на участках с самым высоким адсорбционным потенциалом, то есть при прочной адсорбции. Наоборот, циклогексен и циклогексадиен претерпевают это

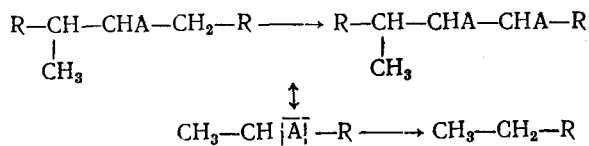
превращение на участках с умеренным адсорбционным потенциалом, откуда продукты дегидрирования удаляются более легко, чем с центров, на которых отщепляется водород от циклогексана или бензола. Чем сильнее металл катализатора поглощает водород, тем более облегчается подвод атомарного водорода через слой металла к центрам с небольшим адсорбционным потенциалом, на которых ненасыщенный углеводород адсорбируется без отщепления водорода, но активируется настолько, чтобы произошло гидрирование. Следовательно, образование молекул  $H_2$  наблюдается только при отсутствии компенсации дегидрирования и гидрирования, а особенно важным для процесса перераспределения водорода, в отличие от обычного дегидрирования, является сохранение катализатором водорода в форме, активной для гидрогенизации исходного углеводорода.

На окисных и алюмосиликатных катализаторах, которые проявляют активность в отношении перераспределения водорода при более высоких температурах, чем металлы, дегидрирование исходного углеводорода часто сопровождается его изомеризацией и полимеризацией. Не делая попытки подробно рассматривать эти осложненные случаи, тем более, что о природе активных центров алюмосиликатных катализаторов высказываются различные суждения<sup>95-97</sup>, приведем механизм перераспределения водорода в олефинах на алюмосиликатных катализаторах, который предложили Петров и Фрост<sup>88</sup>. Молекула исходного олефина, соединенная с активным центром катализатора (НА), взаимодействуя с другой молекулой, образует молекулу димера:

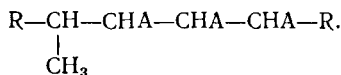


Молекула получившегося димера может снова реагировать с катализатором.

При взаимодействии молекулы димера, связанной с катализатором, и молекулы исходного вещества, также связанной с катализатором, возможно образование молекулы димера, которая связана уже не с одним активным центром катализатора, а с двумя. Два атома водорода, которые первоначально были связаны с этими активными центрами, присоединяются к олефину. Если при десорбции димера, связанного с двумя активными центрами, на каждом центре останется по атому водорода, что согласно механизму<sup>88</sup> необходимо для сохранения каталитической активности, то в газовую фазу перейдет молекула, содержащая на два атома водорода меньше, чем две молекулы исходного олефина. В случае продолжения процесса обеднения водородом молекул димера или других полимеров получатся смолообразные продукты (кокс):



и далее с образованием новой молекулы углеводорода и еще более бедного водородом комплекса полимер — катализатор:



На металлических катализаторах смолообразование также происходит, но в меньшей степени, чем на алюмосиликатах или на окислах, что обусловлено, вероятно, более высокой активностью металлов в отношении реакций гидрирования. Действительно, при пиролизе бензола на шамоте происходят реакции дегидроконденсации, и образуется сначала дифенил, затем дифенилбензолы, трифенилен, смолообразные и углистые вещества. На меди при тех же температурах углеобразование незначительно, и водорода выделяется гораздо меньше, чем в опытах с шамотом<sup>98</sup>. Начальной стадией угле- и смолообразования также может

являться отщепление атомов водорода от групп  $\text{>C-H}$  и  $\text{>C=H}$  углеводородов<sup>23-25, 30, 33</sup>. Механизм углеобразования исследовался<sup>99, 100</sup> при разложении на силикагеле гомологов бензола, а также парафинов и нафтенов с помощью и семью атомами углерода. Во всех изученных случаях процесс углеобразования представляется многостадийной дегидроконденсацией либо исходных углеводородов, либо продуктов их предварительного превращения. Наряду с реакциями крекинга протекает деструктивное гидрирование нафтенов и парафинов выделяющимся водородом.

Если отщепление водорода от исходного олефина протекает легче, чем полимеризация этого олефина на данном катализаторе, то можно ожидать, что смолообразование уменьшится, а состав продуктов перераспределения водорода будет приближаться к отвечающему стехиометрическим уравнениям «необратимого катализа». Если же дегидрированию предшествует полимеризация, «необратимый катализ» невозможен, но стадии дегидрирования и гидрирования сохраняются, как и в случае металлических катализаторов.

Таким образом, представление о стадийности перераспределения водорода в ненасыщенных углеводородах позволяет с единой точки зрения рассматривать результаты, полученные на металлических, окисных и алюмосиликатных катализаторах. Характер продуктов превращения зависит от степени балансирования реакций дегидрирования и гидрирования, что облегчается при сохранении водорода в активной для гидрирования форме на поверхности или в приповерхностном слое катализатора. Побочные процессы изомеризации и полимеризации исходного углеводорода свидетельствуют о том, что в этих условиях предкatalитическая адсорбция приводит не только к отщеплению атомов водорода, но и к разрыву углерод — углеродных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Н. Глинка, ЖРХО, **43**, 1084 (1911).
2. Н. Wieland, Ber., **45**, 484 (1912).
3. Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов, Ber., **57**, 1066 (1924).
4. Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов, Ber., **66**, 1420 (1933).
5. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, Ber., **57**, 2055 (1924).
6. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, Ber., **58**, 1096 (1927).
7. Н. Д. Зелинский, Ber., **57**, 2058 (1924).
8. Н. Д. Зелинский, Ber., **58**, 185 (1925).
9. Н. Д. Зелинский, Ber., **58**, 864 (1925).
10. Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина, Ber., **62**, 339 (1929).

11. J. Boeseken, Sillevius, Pr. Kgl. Akad. Amsterdam, **1913**, 482.
12. С. Д. Фридман, М. Я. Каган, ЖОХ, **21**, 874 (1951).
13. S. Goldwasser, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1766 (1939).
14. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, ДАН, **129**, 795 (1959).
15. Р. Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, 1949.
16. Р. Я. Левина, Ученые записки МГУ, вып. 175, Изд. МГУ, 1956, стр. 123.
17. А. А. Баландин, ЖРФХО, **61**, 909 (1929).
18. R. P. Linstead, E. A. Braude, P. W. D. Mitchell, K. R. H. Wooldridge, L. M. Jackman, Nature, **169**, 100 (1952).
19. E. A. Braude, R. P. Linstead, P. W. D. Mitchell, J. Chem. Soc., **1954**, 3578.
20. Н. А. Щеглова, М. Я. Каган, ЖФХ, **23**, 1083 (1949).
21. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, ДАН, **116**, 81 (1957).
22. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, В. И. Шимулис, Изв. АН СССР, серия физ., **22**, 1136 (1958).
23. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, А. М. Богомольный, Хо Дю-ок, ДАН, **121**, 499 (1958).
24. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, В. И. Шимулис, Хо Дю-ок, Катализ в высшей школе (труды I Межвузовского совещ. по катализу, Изд. МГУ, 1961, вып. 1, ч. 2, стр. 61).
25. В. М. Грязнов, В. М. Татевский, В. Д. Ягодовский, Доклад на Гордоновской конференции по инфракрасной спектроскопии, Мэриден (США), 1958.
26. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, Хо Дю-ок, см.<sup>24</sup>, стр. 65.
27. В. Д. Ягодовский, ДАН, **122**, 437 (1958).
28. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, М. К. Чарквиани, Вестник МГУ, серия II, Химия, **1960**, 11.
29. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, В. Д. Ягодовский, ДАН, **132**, 1132 (1960).
30. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, Кинетика и катализ, **2**, 534 (1961).
31. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, Вестник МГУ, серия II, Химия, **1961**, № 6, 25.
32. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, Т. В. Дилингерова, Там же, **1962**, № 2, 26.
33. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, Кинетика и катализ, **2**, 893 (1961).
34. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, ДАН, **139**, 870 (1961).
35. В. И. Шимулис, В. М. Грязнов, ЖФХ, **35**, 942 (1961).
36. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, Е. А. Савельева, В. И. Шимулис, Кинетика и катализ, **3**, 99 (1962).
37. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, Там же, **4**, 424 (1963).
38. В. М. Грязнов, Там же, **4**, 253.
39. А. А. Баландин, Усп. химии, **10**, 262 (1941).
40. Р. Я. Левина, Там же, **11**, 18 (1942).
41. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Там же, **23**, 737 (1954).
42. Б. А. Казанский, А. Н. Несмеянов, А. Ф. Плате, Ученые записки МГУ, Изд. МГУ, 1956, вып. 175, стр. 5.
43. А. Л. Либерман, Усп. химии, **30**, 563 (1961).
44. E. Knoevenagel, V. Bergdolt, Ber., **36**, 2857 (1903).
45. V. V. Corson, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1056 (1939).
46. А. Ф. Плате, ЖОХ, **15**, 156 (1945).
47. А. Ф. Плате, М. И. Батуев, ЖОХ, **16**, 805 (1956).
48. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Р. А. Караханов, ДАН, **138**, 1136 (1961).
49. R. Suhrman, B. Hahn, G. Wedler, Naturwiss., **44**, 60 (1957).
50. G.-M. Schwab, K. Lorenzen, Lieb. Ann., **607**, 1 (1957).
51. Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 721.
52. Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников, Ю. П. Егоров, Там же, **1959**, 910.
53. Д. П. Добычин, А. В. Фрост, ЖФХ, **5**, 1031 (1934).
54. К. Аблезова, С. З. Рогинский, ДАН, **1**, 487 (1935).
55. Д. П. Добычин, А. В. Фрост, ЖФХ, **7**, 742 (1936).
56. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, ДАН, **91**, 1349 (1953).
57. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, К. Г. Руднева, ДАН, **105**, 96 (1955).
58. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Металлургиздат, Москва, 1952.
59. Д. В. Сокольский, Кинетика и катализ, Труды института химических наук, Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1961, стр. 100.
60. А. Д. Петров, ЖРФХО, **60**, 1435 (1928).
61. К. В. Топчиева, Докторская диссертация, МГУ, 1953.

62. Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, ДАН, 23, 793 (1939).
63. Ю. А. Арбузов, Н. Д. Зелинский, ДАН, 30, 712 (1941).
64. Ю. А. Арбузов, М. И. Батуев, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 665.
65. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцова, П. А. Акишин, ЖОХ, 23, 562 (1953).
66. Х. М. Миначев, М. А. Марков, О. К. Шукина, Изв. АН СССР ОХН, 1961, 1665.
67. Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова, Б. Л. Лебедев, Там же, 1961, 2058.
68. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, Там же, 1961, 1955.
69. Ю. И. Дербенцев, А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Кинетика и катализ, 2, 741 (1961).
70. А. А. Баландин, И. И. Брусов, ЖОХ, 7, 18 (1937).
71. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, ЖФХ, 33, 247 (1959).
72. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, ДАН, 122, 227 (1958).
73. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1365.
74. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, Там же, 1959, 1529.
75. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРФХО, 62, 1051 (1930).
76. А. В. Фрост, ЖФХ, 14, 1313 (1940).
77. А. А. Михновская, А. В. Фрост, ДАН, 37, 252 (1942).
78. А. Ф. Николаева, А. В. Фрост, ЖОХ, 13, 733 (1943).
79. А. Ф. Николаева, В. М. Татевский, А. В. Фрост, ЖОХ, 15, 796 (1945).
80. В. М. Грязнов, В. В. Коробов, А. В. Фрост, ДАН, 48, 360 (1945).
81. Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Е. А. Успенская, А. В. Фрост, ДАН, 55, 323 (1947).
82. Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Вестник МГУ, 1946, № 2, 39.
83. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, ДАН, 55, 509 (1947).
84. М. А. Романчук, В. И. Савушкина, А. В. Фрост, Вестник МГУ, 1947, № 12, 121.
85. А. П. Баллод, Л. В. Гурвич, В. В. Коробов, А. В. Фрост, Там же, 1951, № 2, 57.
86. А. А. Петров, А. В. Фрост, ДАН, 65, 851 (1949).
87. А. А. Петров, А. В. Фрост, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 745.
88. А. А. Петров, А. В. Фрост, ЖОХ, 22, 1773 (1952).
89. А. А. Петров, В. В. Щекин, ДАН, 78, 913 (1951).
90. Г. А. Рудаков, ЖОХ, 10, 1673 (1940).
91. Г. Л. Дранишников, ЖОХ, 26, 1930 (1956).
92. Ф. Ю. Рачинский, М. З. Зальманович, Ф. П. Ципер, Сборник статей по общей химии, т. II, 837, Изд. АН СССР, М.—Л., 1953.
93. Ф. Ю. Рачинский, Н. И. Ржехина, ЖОХ, 25, 2441 (1955).
94. Р. Эйшенс, В. Плискин, Катализ. Исследование поверхности катализаторов, ИЛ, М., 1960, стр. 9.
95. А. П. Баллод, К. В. Топчиева, Усп. химии, 20, 161 (1951).
96. К. Г. Миессеров, Там же, 22, 279 (1953).
97. З. В. Грязнова, Г. М. Панченков, Там же, 28, 1523 (1959).
98. А. П. Руденко, Вестник МГУ, Серия II, Химия, 1960, № 5, 69.
99. А. П. Руденко, А. А. Баландин, И. И. Гращенко, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 605.
100. А. П. Руденко, А. А. Баландин, С. Я. Качан, Там же, 1960, 981.

Химический факультет МГУ