

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН, С. САЛУСТЕ

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 7. РЕАКЦИИ АЛКАНОВ, АЛКЕНОВ, ЦИКЛОПЕНТАНОВ И ЦИКЛОПЕНТЕНОВ НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

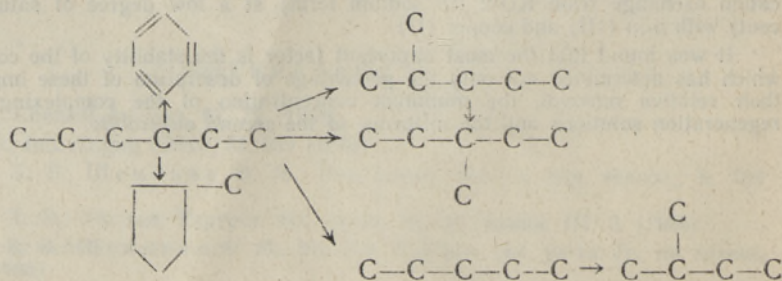
В настоящей работе, являющейся продолжением [1-6], изучались реакции некоторых алканов и алкенов нормального и изостроения, а также циклопентанов и -пентенов на платиновом катализаторе в условиях микрореакторного газохроматографического режима в токе водорода при температурах от 200 до 400° С.

Экспериментальная часть

Характеристика изучаемых углеводородов приведена в [5, 6]. Изоалканы и изоалкены фирмы «Мерк» дополнительно очищались методом перпаративной газовой хроматографии. Степень чистоты, определенная методом газовой хроматографии, превышала 99,9%. Описание аппаратуры и методики проведения опытов дано в [2]. Катализатор содержал 5% платины на силикагеле ШСК (фр. 0,25—0,315 мм). Количество катализатора в микрореакторе 2 мл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение полученных данных о реакционной способности *n*-алканов (C₄—C₁₁) на платиновом катализаторе в токе водорода (табл. 1 и 2) с результатами, полученными на палладиевом катализаторе [6], показывает, что первый из них обладает более сильным изомеризующим и гидрокрекирующим действием, чем второй. С повышением температуры изомеризующее и гидрокрекирующее действие Pt-катализатора усиливается. *n*-Алканы остаются на Pd-катализаторе без изменения до температуры 350°. В числе компонентов катализаторов *n*-гексана и *n*-гептана, полученных при 300° на платине, обнаружены ароматические (бензол и толуол) и циклопентановые углеводороды. Превращения *n*-алканов в условиях микрореакторного хроматографического режима на Pt-катализаторе происходили по следующей схеме:



Следует отметить, что в состав катализата входили также все *n*-алканы от C_1 до C_{n-1} (n — число углеродных атомов в молекуле исходного *n*-алкана).

Таблица 1

 Состав катализатов *n*-алканов $C_4 - C_8$

Исходный углеводород	Температура, °C	Выход продуктов реакции, %												
		газ	<i>n</i> -бутан	изобутан	<i>n</i> -пентан	изопентаны	<i>n</i> -гексан	изогексаны	<i>n</i> -гептан	изогептаны	<i>n</i> -октан	изооктаны	бензол	циклопентан
<i>n</i> -Бутан	400	58,7	26,8	14,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Пентан	350	1,9	0,8	—	86,7	4,4	—	—	—	—	—	—	3,3	—
	400	31,7	7,9	—	39,1	19,9	—	—	—	—	—	—	1,4	2,9
<i>n</i> -Гексан	400	23,9	3,7	—	1,8	0,6	57,6	6,6	—	—	—	—	3,0	2,8
<i>n</i> -Гептан	350	2,9	1,8	—	0,9	—	0,9	—	86,7	5,0	—	—	—	1,8
	400	22,8	7,2	—	3,9	—	2,2	1,2	55,4	5,5	—	—	—	1,8
<i>n</i> -Октан	350	3,3	1,0	—	0,6	—	0,5	—	0,9	—	83,4	3,8	—	—
	400	27,5	4,3	—	2,8	—	1,0	0,2	1,1	1,0	57,4	4,7	—	6,5

Таблица 2

 Состав катализатов *n*-алканов $C_9 - C_{11}$ и *n*-алкенов $C_8 - C_9$

Исходный углеводород	Температура, °C	Выход продуктов реакции, %										изо-соединения	не идентифицировано
		газ	<i>n</i> -пентан	<i>n</i> -гексан	<i>n</i> -гептан	<i>n</i> -октан	<i>n</i> -нонан	<i>n</i> -декан	<i>n</i> -ундекан				
<i>n</i> -Нонан	300	—	—	—	—	—	95,7	—	—	4,3	—		
	350	2,0	1,4	—	—	—	91,4	—	—	5,2	—		
	400	9,6	2,2	2,5	1,8	0,5	78,6	—	—	4,1	0,7		
<i>n</i> -Декан	300	1,4	—	—	—	—	—	98,2	—	0,4	—		
	350	2,3	1,0	1,3	2,1	1,0	—	89,7	—	2,6	—		
	400	11,0	2,1	1,5	1,3	0,5	—	81,1	—	2,5	—		
<i>n</i> -Ундекан	300	1,0	—	—	—	—	—	—	99,0	—	—		
	350	2,3	0,7	0,6	0,4	0,3	—	—	95,7	—	—		
	400	11,5	2,9	2,1	2,2	0,8	0,2	—	78,0	2,3	—		
<i>n</i> -Октен-1	300	1,4	—	—	—	98,6	—	—	—	—	—		
	350	6,9	1,7	1,0	1,9	77,3	—	—	—	6,9	4,3		
	400	18,8	4,0	3,7	0,9	65,5	—	—	—	2,7	4,4		
<i>n</i> -Нонен-1	300	1,1	—	—	—	—	96,5	—	—	2,4	—		
	350	3,6	1,6	1,0	1,1	—	86,8	—	—	5,9	—		
	400	21,4	3,7	3,9	2,4	0,7	65,3	—	—	2,6	—		

Состав катализатов *n*-алкенов приведен в табл. 2. Гидрокрекинг *n*-алкенов наблюдается уже при сравнительно низкой температуре (300°) и с повышением ее усиливается. Как на палладиевом, так и на плати-

новом катализаторе *n*-алкены подвергаются гидрокрекингу в большей степени, чем *n*-алканы с одинаковым числом углеродных атомов. В условиях микрореакторного катализа, особенно при повышенных температурах, параллельно с гидрокрекингом *n*-алкенов протекает реакция гидрирования с последующим гидрокрекингом образующихся *n*-алканов. Основной путь распада — разрыв β C—C-связи по отношению к двойной связи.

Состав катализаторов некоторых изоалканов и изоалкенов приведен в табл. 3. Исследованные изосоединения оказались в токе водорода стабильными до температуры 250°. Газообразные продукты (метан, этан, пропан) образуются при 350° в незначительном количестве (1,3—3% из 2-метилпентана). С повышением температуры до 400° количество газообразных продуктов резко увеличивается и достигает 20—30%. Количество газообразных продуктов, образующихся из изосоединений и углеводородов нормального строения почти одинаковое. При 400° степень превращения 4-метилпентенов составляла 30—40%.

Таблица 3

Состав катализаторов изоалканов и изоалкенов

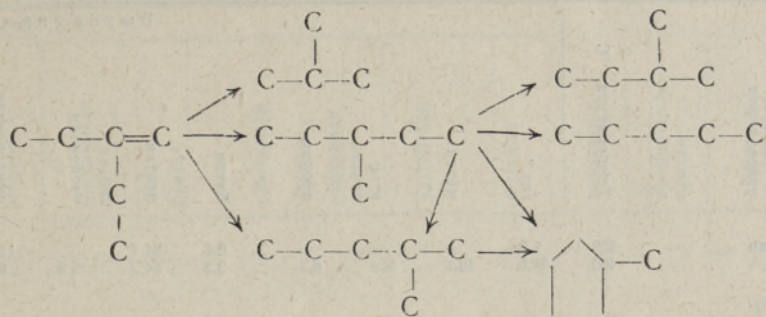
Исходный углеводород	Температура, °C	Выход продуктов реакции, %											
		газ *	метан	этан	пропан	бутан	изобутан	пентан	изопентан	2-метилпентан	3-метилпентан	метилциклопентан	диметилциклопентан
2-Метилпентан	250	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
	350	1,5	—	—	—	0,7	—	0,5	—	85,9	7,6	3,8	—
	350	3,2	—	—	—	—	—	0,5	0,1	84,7	7,9	3,8	—
	400	21,6	—	—	—	—	—	0,9	0,7	71,2	1,2	4,4	—
	400	23,4	13,9	3,3	6,2	1,9	—	2,1	—	65,4	2,2	5,0	—
2,4-Диметилпентан	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0
	300	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,7	95,6
	350	5,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,0	9,7
	400	35,8	26,3	1,3	8,2	6,2	—	—	0,8	—	—	8,7	4,7
	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-Этилбутен-1	250	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
	300	2,5	—	—	—	—	—	3,0	—	—	93,7	—	0,8
	350	3,0	—	—	—	—	—	3,5	1,4	12,6	76,1	1,6	—
	400	16,4	9,9	4,3	2,2	6,3	1,9	5,0	4,2	9,6	54,3	—	—
	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Метилпентен-2	250	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
	350	1,7	—	—	—	—	—	—	—	89,5	6,0	2,8	—
	400	18,0	10,8	3,3	3,9	3,1	—	0,6	0,5	62,3	9,7	3,4	—
	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Метилпентен-1	250	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
	350	3,6	—	—	—	1,0	—	1,8	—	83,2	6,8	3,6	—
	400	20,7	12,8	3,0	4,9	1,8	—	0,8	0,5	63,4	7,7	3,8	—
	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Общий выход метана, этана и пропана.

В составе катализата 2-метилпентана обнаружены метилциклопентан и продукт изомеризации — 3-метилпентан. При 350° реакция изомеризации происходит более интенсивно, чем реакция образования метилциклопентана.

Основными продуктами реакции 2,4-диметилпентана в приведенных условиях являются метил- и диметилциклопентаны.

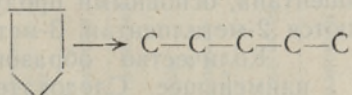
Превращение 2-этилбутена-1 можно представить в виде следующей схемы:



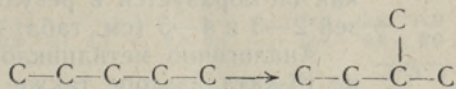
Основными реакциями здесь являются превращение 2-этилбутена-1 в 3-метилпентан и изомеризация последнего до 2-метилпентана. Метилциклопентан образуется лишь в незначительном количестве. Ароматические углеводороды не были идентифицированы. Конечными продуктами гидрогенолиза являются *n*-алканы $C_1 - C_5$, а также изобутан. Состав катализаторов метилпентенов оказался идентичным с составом катализатора 2-метилпентана.

При превращении изо соединений на Pt-катализаторе в токе водорода среди других образуются и углеводороды циклопентанового ряда. Поэтому были более подробно изучены реакции превращения названных углеводородов. Результаты приведены в табл. 4 и 5.

В условиях микрореакторного катализа уже при 300° происходит размыкание циклопентанового кольца с образованием *n*-пентана. При 350° содержание *n*-пентана в катализате доходит до 80—85%. При 400° образуется значительное количество газообразных продуктов, а также изопентан. Остаток непрореагировавшего циклопентана составляет примерно 5—8%. Основной реакцией в данном случае является



за которой с повышением температуры следует реакция



По данным табл. 1, из *n*-пентана при 350° образуется до 3,3% циклопентана.

Сравнение результатов настоящей работы с данными [5] позволяет заключить, что Pd-катализатор оказывает значительно меньшее влияние на размыкание циклопентанового цикла, чем платиновый.

До настоящего времени в литературе отсутствовали данные о превращениях указанных углеводородов на Pt-катализаторе в условиях микрореакторного режима. Результаты, приведенные в табл. 4 и 5, свидетельствуют о том, что реакция образования углеводородов циклогексанового ряда с последующей ароматизацией происходит в очень незначительной степени. Эти результаты согласуются с данными работы [7]

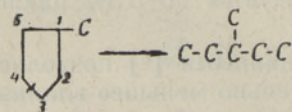
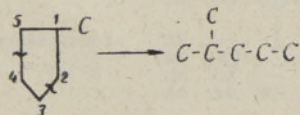
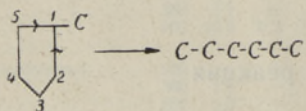
Состав катализаторов

Исходный углеводород	Температура, °C	Выход продуктов								
		газ *	метан	этан	пропан	бутан	пентан	изопентан	циклопентан	2-метилпентан
Циклопентан	350	1,0	—	—	—	0,6	84,7	—	13,7	—
	400	29,0	16,7	6,2	6,1	2,3	54,2	5,8	8,7	—
Метилциклопентан	350	3,7	—	—	—	—	—	—	—	26,4
	400	38,2	—	—	—	6,6	1,7	1,1	—	13,4
Этилциклопентан	350	2,8	—	—	—	—	1,5	—	—	—
	400	32,0	—	—	—	11,8	4,4	4,8	—	—
Пропилциклопентан	350	4,0	—	—	—	—	0,5	—	—	—
	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Бутилциклопентан	350	4,9	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	27,3	—	—	—	—	2,2	—	—	—

* Общий выход метана, этана и пропана.

и противоречат данным работы [8], в которой образование ароматических углеводородов в этих условиях было значительным.

На основании проведенной работы можно заключить, что основной реакцией углеводородов с пятичленным кольцом на Pt-катализаторе в токе водорода является разрыв цикла с образованием соответствующих нормальных и изоалканов. Это можно наглядно продемонстрировать на примере метилциклопентана, основными продуктами каталитической реакции которого являются 2-метилпентан, 3-метилпентан и гексан:



Количество образовавшегося гексана — наименьшее. Следовательно, наиболее прочными в цикле являются связи 1—2 и 1—5. Больше всего получается 2-метилпентана, так как он образуется в результате разрыва связей 2—3 и 4—5 (см. табл. 4 и [9]).

Аналогично метилциклопентану реагируют на Pt-катализаторе также этил-, пропил-, бутилциклопентаны и -циклопентены. Хроматограммы катализаторов алкилциклопентенов идентичны хроматограммам катализаторов соответствующих алкилциклопентанов.

На катализаторе происходит одновременно ряд реакций, в том числе разрыв цикла и боковой цепи, и поэтому хроматограммы катализаторов бутил-, пропилциклопентанов и -циклопентенов получаются довольно сложными. В результате разрыва цикла из этилциклопентана и этилциклопентена образуется в основном 3-метилгексан и 3-этилпентан, а также *n*-гептан. Из пропилциклопентана и бутилциклопентана образуются соответственно изооктаны и -нонаны; количество образующихся нормальных октанов и нонанов значительно меньше.

Таблица 4

алкилциклопентанов

реакции, %											
3-метилпентан	н-гексан	метилцикло- пентан	бензол	изогексаны	этилцикло- пентан	изогептаны	н-гептан	изооктаны	пропилцикло- пентан	нонаны	бутилцикло- пентан
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14,5	7,7	47,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9,8	5,6	22,5	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,9	—	—	1,1	64,7	29,0	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,6	19,2	13,8	11,4	—	—	—	—
—	—	0,5	—	—	18,9	—	—	4,8	71,3	—	—
—	—	0,3	—	—	0,2	—	—	0,7	12,8	1,1	80,0
—	—	3,4	—	2,3	1,2	0,5	0,6	0,4	7,9	1,0	53,2

Таблица 5

Состав катализаторов алкилциклопентенов (катализатор платина на силикагеле)

Исходный углеводород	Температура, °C	Выход продуктов реакции, %														
		газ	изопентан	пентан	циклопентан	2-метилпентан	н-гексан	метилциклопентан	3-метилгексан	3-этилпентан	н-гептан	этилциклопентан	октаны	пропилциклопентан	нонаны	бутилциклопентан
1-Этилциклопентен-1	350	4,5	—	—	—	—	—	—	24,0	14,0	14,0	43,5	—	—	—	—
	400	50,9	5,1	5,3	—	0,8	0,4	—	12,0	6,0	6,0	13,5	—	—	—	—
1-Пропилциклопентен-1	350	3,5	—	0,7	0,3	0,3	0,7	0,7	—	—	—	14,6	4,0	75,4	—	—
	400	43,8	—	2,1	1,9	1,7	1,5	3,2	—	—	—	12,0	4,0	29,8	—	—
1-Бутилциклопентен-1	350	7,9	—	1,8	1,0	1,2	1,8	—	1,9	—	—	0,5	—	16,3	2,6	65,0
	400	38,0	—	4,3	—	2,5	3,4	—	2,4	—	—	1,5	0,6	8,5	2,3	36,5

Разрыв боковой цепи приводит в основном к образованию метил-, этил- и пропилциклопентанов и незначительного количества цикlopentана.

Конверсия этилциклопентана на Pt-катализаторе при 350° составляет 25—50%, а при 400° — до 75% и на Pd-катализаторе — соответственно 2—5 и 10—50%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3, 217 (1968).
2. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3, 225 (1968).
3. Ранг С., Эйзен О., Салусте С., Рейман И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3, 236 (1968).
4. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 4, 331 (1968).
5. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 4, 337 (1968).
6. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 4, 341 (1968).
7. Миначев Х. М., Усп. химии, 26, 176 (1957).
8. Алчуджан А. А., Мантинян Л. А., Айказан А. М., Изв. АН Арм. ССР, Химия, 16, 303 (1963).
9. Либерман А. Л., Усп. химии, 30, 575 (1961)

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/IV 1968

S. RANG, O. EISEN, S. SALUSTE

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

7. Alkaanide, alkeenide, tsüklopentaanide ja tsüklopenteenide reaktsioonid plaatinakatalüsaatoril

Mikroreaktor-gaasikromatograafilisel meetodil uuriti plaatina-silikageelkatalüsaatoril alkaanide ja alkeenide $C_4 \dots C_{11}$ ning alküülsüklopentaanide ja -penteenide $C_6 \dots C_9$ reaktsioone vesiniku voolus temperatuuridel $250 \dots 400^\circ C$ ning selgitati reaktsioonide üldised seaduspärasused.

Leiti, et juba temperatuuril 300° toimub n-parafiinide aromatisatsioon, isomerisatsioon ja hüdrokrakkimine. Normaalse alkeenide molekulis katkeb kõige kergemini C—C side, mis kaksiksideme suhtes asetseb β -asendis. Alküülsüklopentaanide ja -penteenide reaktsioonil tekivad normaalsed ja isoalkanid. Plaatina hüdrokrakkiv ja isomeriseeriv toime on suurem kui pallaadiumil.

S. RANG, O. EISEN, S. SALUSTE

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

7. Reaktionen von Alkanen, Alkenen, Cyclopentanen und Cyclopenten auf dem Platinkatalysator

Es wurden die Reaktionen von normalen Alkanen und Alkenen C_4-C_{11} sowie auch von alkylsubstituierten Cyclopentanen und Cyclopenten C_6-C_9 auf dem Pt-Silikagel Katalysator im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von $250-400^\circ C$ mit Hilfe der mikroreaktor-gaschromatographischen Methode untersucht.

Auf Grund der individuellen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurden die allgemeinen Reaktionsgesetzmäßigkeiten erörtert.

Es wurde festgestellt, daß die Aromatisierung, Isomerisierung und Hydrokrackung von normalen Paraffinen schon bei einer Temperatur von 300° auftritt. Im Molekül der normalen Alkene wird am leichtesten die C—C Verbindung abgespalten, die hinsichtlich der Doppelbindung in der β -Lage steht. Aus den Alkylcyclopentanen und -pentenen entstehen normale und Isoparaffine. Die spaltende und isomerisierende Einwirkung des Platinkatalysators ist etwas größer als die des Palladiumkatalysators.