

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН

## ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

### СООБЩЕНИЕ 8. РЕАКЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ, ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В настоящей работе, являющейся продолжением сообщений [1-7], исследуются реакции некоторых углеводородов циклогексанового и циклогексенового рядов, а также ароматических углеводородов на платиновом катализаторе в токе водорода в интервале температур от 200 до 400°С в условиях микрореакторного газохроматографического режима.

#### Экспериментальная часть

Характеристика использованных в работе индивидуальных углеводородов и описание методики их синтеза приведены в [2-4]. Аппаратура и методика проведения опытов описаны в [2]. Использовался катализатор 5% Pt/силикагель ШСК (фр. 0,25—0,315 мм) в количестве 2 мл. Результаты опытов приведены в табл. 1—7.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные о превращениях циклогексана, метил-, пропил- и бутилциклогексанов и аллилциклогексана на катализаторе Pt/силикагель в токе водорода показывают (см. табл. 1), что при 350° эти углеводороды полностью превращаются в соответствующие ароматические углеводороды. При более низкой температуре (300°) реакция ароматизации циклогексановых углеводородов не происходит полностью, также не обнаруживаются нежелательные с точки зрения аналитического дегидрирования побочные реакции расщепления и др. Удлинение боковой цепи в молекуле циклогексанового углеводорода сопровождается повышением интенсивности протекания побочных реакций и уменьшением устойчивости исходного соединения.

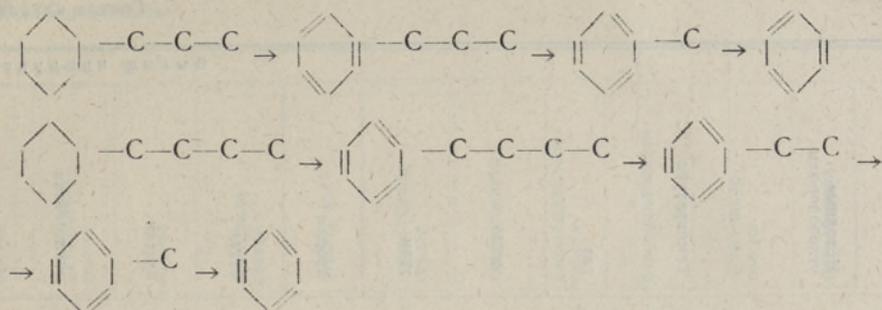
Из табл. 1 видно, что при 400° из пропилциклогексана образуются, кроме пропилбензола, толуол и бензол, а из бутилциклогексана — этилбензол, толуол и бензол.

Таблица 1

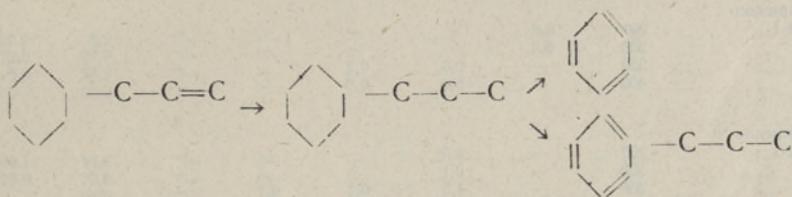
## Состав катализаторов алкилциклогексанов

Исходные углеводороды	Температура, °С	Выход продуктов реакции, %															
		газ	метан	этан	пропан	бутан	пентан	циклогексан	бензол	метициклогексан	толуол	этициклогексан	этилбензол	пропициклогексан	пропилбензол	бутициклогексан	бутилбензол
Циклогексан	300	—	—	—	—	—	39,3	60,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Метициклогексан	250	—	—	—	—	—	—	—	97,4	2,6	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	25,7	74,3	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	—	—	—	—	—	—	0,8	99,2	—	—	—	—	—	—	—
400	5,5	—	—	—	—	—	6,8	—	87,7	—	—	—	—	—	—	—	
Пропициклогексан	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,2	0,8	0,3	—	—	0,4	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—
	400	—	16,4	9,4	1,7	—	—	3,1	—	6,0	—	—	—	—	—	—	—
Бутициклогексан	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,9	—	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	30,3	—	—	—	—	—	4,4	—	14,3	—	—	—	—	—	—	—
Аллициклогексан	250	4,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,2	0,5	0,3	—	—	4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	—	7,6	5,1	1,5	—	—	7,1	—	7,8	—	—	—	—	—	—	—

Указанные реакции можно представить в виде следующей схемы:



Аллилциклогексан разлагается на платиновом катализаторе, согласно описанному в [3] механизму реакции на палладиевом катализаторе, по следующей схеме:



Из данных табл. 1—3 видно, что для аналитического дегидрирования циклогексановых и -гексеновых углеводородов с неразветвленной боковой цепью в условиях нашей работы оптимальной является температура 350°, при которой степень ароматизации наибольшая. Температура 350° не является оптимальной для дегидрирования шестичленных цикланов и цикленов с изоалкильными боковыми цепями, которые в этих условиях оказываются неустойчивыми и подвергаются различным реакциям превращения. Оптимальная температура дегидрирования таких соединений 300°. При этой температуре, например, выход изопропилбензола из изопропилциклогексена достигает 94,1%, в то время как при 350° выход изопропилбензола составляет только 82,5%.

Степень ароматизации углеводородов циклогексенового ряда при удлинении боковой цепи, аналогично соответствующим циклогексановым углеводородам, уменьшается (см. табл. 3). Ароматизация 1-*n*-алкилциклогексенов-1 происходит легче, чем ароматизация 3-*n*-алкилциклогексенов-1.

Платина на силикагеле в описанных условиях микрореакторно-газохроматографического анализа при дегидрировании шестичленных цикланов и цикленов обладает хорошими ароматизирующими свойствами. Нежелательные побочные реакции расщепления на данном катализаторе протекают менее интенсивно, чем на катализаторе палладий на силикагеле. Таким образом, несмотря на то, что в механизме каталитического действия указанных двух катализаторов наблюдается много общего, каждому из них присущи свои, специфические особенности.

На палладиевом катализаторе разложение алкильных боковых цепей циклических углеводородов происходит ступенчато и основной реакцией является последовательное отщепление —CH<sub>3</sub>-групп от боковых цепей. Конечным продуктом такого расщепления является толуол, образованием которого реакция расщепления и заканчивается. Бензол в этой реакции образуется в незначительных количествах. На платиновом катализаторе происходят одновременно реакции сокращения алкильной бо-

## Состав катализатов

Исходные углеводороды	Температура, °С	Выход продуктов							
		газ	метан	этан	пропан	бутан	пентан	циклогексан	циклогексен
Циклогексен	250	0,6	—	—	—	—	—	96,7	1,0
	300	0,2	—	—	—	—	—	34,1	—
	350	0,5	0,3	0,3	—	—	—	1,7	—
	400	4,1	—	—	—	—	—	—	—
1-Метилциклогексен-1	250	0,8	—	—	—	—	—	—	—
	300	0,3	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,6	0,2	—	—	—	—	—
	400	—	5,4	0,8	—	—	—	—	—
3-Метилциклогексен-1	250	—	0,3	—	—	—	—	—	—
	300	—	0,1	—	—	—	—	—	—
	350	—	1,5	0,3	0,1	—	—	—	—
	400	—	6,4	—	—	—	—	—	—
4-Метилциклогексен-1	250	—	0,1	—	—	—	—	—	—
	300	—	0,2	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,5	—	—	—	—	—	—
	400	—	8,7	1,1	0,1	—	—	—	—
1-Этилциклогексен-1	200	—	—	—	—	—	—	—	—
	250	0,1	—	—	—	—	—	—	—
	300	0,2	—	—	—	—	—	—	—
	350	1,2	—	—	—	—	—	—	—
	400	—	5,7	1,2	—	—	—	—	—
3-Этилциклогексен-1	200	—	—	—	—	—	—	—	—
	250	0,1	—	—	—	—	—	—	—
	300	0,1	—	—	—	—	—	1,4	—
	350	—	0,7	0,6	—	—	—	—	—
	400	—	8,6	1,7	—	—	—	—	—
1-Изопропилциклогексен-1	250	0,6	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	6,6	2,2	2,3	—	—	—	—
	400	—	11,4	4,9	8,6	—	—	—	—
1-Пропилциклогексен-1	250	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	0,3	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,2	0,7	0,7	—	—	—	—
	400	—	6,1	2,3	1,0	—	—	—	—
1-Бутилциклогексен-1	200	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	4,8	—	—	—	—	—	—
	400	—	6,4	4,5	2,2	—	—	—	—
3-Бутилциклогексен-1	250	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	3,9	—	—	—	—	—	—
	400	—	10,0	4,0	4,2	—	—	—	—

Таблица 2

алкилциклогексенов

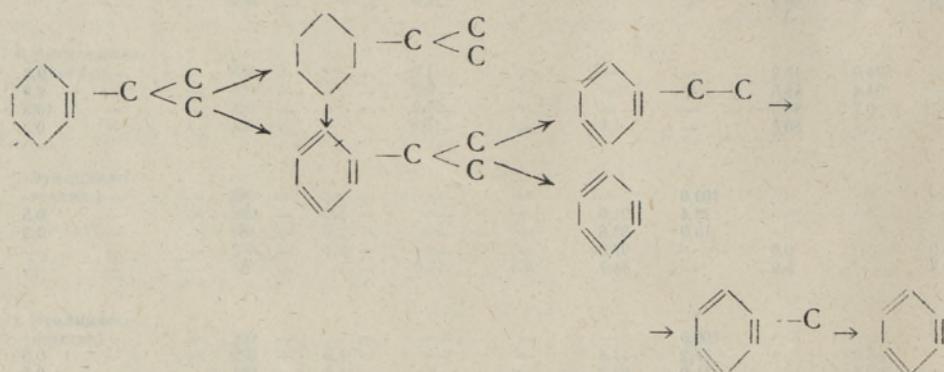
реакции, %											
бензол	метицикло-гексан	толуол	этицикло-гексан	этилбензол	пропицикло-гексан	пропилбензол	изопроницикло-гексан	изопронибензол	бутицикло-гексан	бутилбензол	не идентифицировано
1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
97,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
95,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	91,0	8,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	22,0	77,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,8	98,2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2
0,8	—	93,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	83,1	14,7	—	—	—	—	—	—	—	—	1,9
—	29,9	70,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	95,0	—	—	—	—	—	—	—	—	3,1
0,9	—	92,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	74,9	15,2	—	—	—	—	—	—	—	—	9,8
—	34,4	55,5	—	—	—	—	—	—	—	—	9,9
—	0,7	88,5	—	—	—	—	—	—	—	—	10,3
—	—	80,8	—	—	—	—	—	—	—	—	9,3
—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	78,4	21,0	—	—	—	—	—	—	0,5
—	—	—	10,9	88,6	—	—	—	—	—	—	0,3
0,9	—	0,9	—	97,0	—	—	—	—	—	—	—
2,5	—	5,9	—	84,7	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—
—	4,6	—	77,2	17,6	—	—	—	—	—	—	0,5
—	2,4	—	11,9	83,7	—	—	—	—	—	—	0,5
4,4	—	—	1,0	92,7	—	—	—	—	—	—	0,6
6,5	—	6,0	—	77,2	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	75,5	22,6	—	—	1,3
—	—	—	—	—	—	—	5,9	94,1	—	—	—
5,8	—	3,7	—	9,4	—	1,2	—	82,5	—	—	6,4
—	—	—	—	—	—	—	—	54,4	—	—	0,6
—	—	—	—	—	71,5	27,4	—	—	—	—	1,1
0,2	—	0,7	—	0,7	14,1	84,6	—	—	—	—	1,0
1,5	—	3,8	—	0,3	—	96,5	—	—	—	—	0,3
—	—	—	—	—	—	81,5	—	—	—	—	3,5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,7	13,3	—
0,9	—	1,9	—	0,4	—	—	—	—	8,6	91,4	—
1,6	—	4,9	—	1,8	—	—	—	—	—	92,0	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	76,3	2,3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	85,7	14,3	—
0,5	—	1,6	—	2,2	—	—	—	—	5,7	94,3	—
2,2	—	6,2	—	2,2	—	—	—	—	—	91,8	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65,4	5,8

Таблица 3

Выход ароматических углеводородов  
при дегидрогенизации алкилциклогексенов  
при 350°, вес. %

Углеводороды	Катализатор	
	Pt/силикагель	Pd/силикагель [ <sup>1</sup> ]
Циклогексен	97,4	—
1-Метилциклогексен-1	98,2	93,4
3-Метилциклогексен-1	95,0	93,7
4-Метилциклогексен-1	88,5	—
1-Этилциклогексен-1	97,0	58,7
3-Этилциклогексен-1	92,7	57,2
1-Пропилциклогексен-1	96,5	78,7—84,8
1-Изопропилциклогексен-1	82,5	13,0
1-Бутилциклогексен-1	92,0	74,7
3-Бутилциклогексен-1	91,8	85,9

ковой цепи и отщепления боковых цепей от цикла в целом. Особенно сильному расщеплению подвергаются разветвленные боковые цепи шестичленных цикланов и цикленов, как это видно из следующей схемы гидрогенолиза 1-изопропилциклогексена на платиновом катализаторе:



Можно предполагать, что одновременно происходит целый ряд превращений, в том числе гидрирование и дегидрирование изопропилциклогексена, дегидрирование изопропилциклогексана, образовавшегося при гидрировании, расщепление изопропильной боковой группы и т. д., осложняющих схему реакции и затрудняющих более подробное выяснение механизма действия катализатора.

Расщепляющее действие платинового катализатора проявляется заметнее при более высоких температурах, начиная с 400°, однако это действие более слабое, чем палладиевого катализатора. При более низких температурах (300°) нами не было обнаружено заметных различий в свойствах платиновых и палладиевых катализаторов при дегидрировании и гидрокрекинге циклогексановых, -гексеновых и ароматических углеводородов.

Данные о превращениях ароматических углеводородов на платиновом катализаторе в токе водорода приведены в табл. 4—6.

Сравнение этих данных с результатами работы [2] показывает, что катализатор платина на силикагеле обладает более «мягким» действием

Таблица 4

Состав катализаторов ароматических углеводородов

Исходные углеводороды	Температура, °С	Выход продуктов реакции, %															
		Газ	метан	этан	пропан	бутан	циклогексан	бензол	метилцикло-гексан	толуол	этилцикло-гексан	этилбензол	изопропилцикло-гексан	изопропил-бензол	бутилцикло-гексан	бутилбензол	неидентифици-ровано
Бензол	250	—	—	—	—	—	27,0	73,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	21,9	78,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	—	—	—	—	1,0	99,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	1,8	—	—	—	—	—	98,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Толуол	250	—	—	—	—	—	25,4	74,0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,6
	300	—	—	—	—	—	9,8	90,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	—	3,3	0,4	—	—	—	94,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Этилбензол	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,3	64,7	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,4	94,6	—	—	—	—	—
	350	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	98,7	—	—	—	—	—
	400	—	7,7	1,9	—	—	—	—	7,4	—	—	80,3	—	—	—	—	—
Изопропилбензол	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,7	64,3	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,7	97,3	—	—	—
	350	—	1,7	0,4	—	—	—	—	—	—	1,7	96,2	—	—	—	—	—
	400	—	30,1	1,7	—	—	—	5,6	6,1	—	8,0	48,5	—	—	—	—	—
Бутилбензол	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	43,1	54,3	2,6	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,6	93,8	1,6	—
	350	—	1,9	1,0	—	0,4	—	2,1	1,5	—	—	—	—	—	91,7	—	—
	400	—	34,6	7,7	4,0	—	—	8,9	12,8	—	3,0	—	—	—	26,3	2,7	—

Таблица 5

## Состав катализаторов диметилбензолов

Исходные углеводороды	Температура, °С	Выход продуктов реакции, %									
		метан	этан	толуол	1,2-диметил-		1,3-диметил-		1,4-диметил-		не идентифицировано
					-цикло-гексан	-бензол	-цикло-гексан	-бензол	-цикло-гексан	-бензол	
1,2-Диметил-бензол	250	—	—	—	5,5	94,5	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	3,7	96,4	—	—	—	—	—
	350	0,9	—	—	0,6	98,5	—	—	—	—	—
	400	5,4	0,7	3,4	—	90,5	—	—	—	—	—
1,3-Диметил-бензол	250	—	—	—	—	—	17,4	80,0	—	—	2,6
	300	—	—	—	—	—	3,0	97,0	—	—	—
	350	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
	400	4,8	—	5,4	—	—	—	89,8	—	—	—
1,4-Диметил-бензол	250	—	—	—	—	—	—	—	6,5	93,5	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	3,1	96,9	—
	350	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—
	400	8,2	—	10,3	—	—	—	—	—	81,5	—

Таблица 6

## Состав катализаторов втор-бутилбензола и изобутилбензола

Исходные углеводороды	Температура, °С	Выход продуктов реакции, %												
		газ	метан	этан	изобутан	бензол	толуол	этилбензол	пролилбензол	втор-бутил-		изобутил-		не идентифицировано
										-цикло-гексан	-бензол	-цикло-гексан	-бензол	
втор-Бутил-бензол	250	—	—	—	—	—	—	—	—	13,7	80,6	—	—	5,7
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	8,5	91,5	—	—	—
	350	1,8	—	—	—	—	—	—	—	0,9	96,4	—	—	0,9
	400	—	28,5	10,6	—	6,9	6,8	2,8	—	—	43,4	—	—	1,0
Изобутил-бензол	250	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48,2	51,0	0,4
	300	—	1,1	—	2,3	—	—	—	—	—	—	2,8	92,1	1,7
	350	—	2,2	—	4,8	3,1	—	—	4,6	—	—	—	85,3	—
	400	—	9,0	—	8,2	5,2	0,5	0,7	5,9	—	—	—	70,5	—

по сравнению с палладиевым катализатором. Например, при 350 и 400° доля ароматических углеводородов, не подвергавшихся превращению на платиновом катализаторе, составляла 98,5—100 и 81,5—98,2%, а на палладиевом катализаторе при тех же температурах — соответственно 95—99,3 и 50—98,1% (см. табл. 7). Из этого следует, что платиновый катализатор оказывает на более длинные боковые цепи ароматических углеводородов более слабое расщепляющее действие, чем палладиевый катализатор. Существенной разницы в реакционной способности одно- и двухзамещенных ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями (толуол, ксилолы) на палладиевых и платиновых катализаторах не наблюдалось.

Таблица 7

Количество ароматических углеводородов, подвергавшихся превращению на палладиевом и платиновом катализаторах, вес. %

Углеводороды	Pd/Si	Pt/Si	Pd/Si	Pt/Si
	При 350°		При 400°	
Бензол	—	1,0	1,9	1,8
Толуол	3,1	0,0	4,5	5,1
Этилбензол	—	1,3	50,0	19,7
Изопропил-бензол	85,0	3,8	90,0	51,5
Бутилбензол	5,0	8,3	—	—
1,2-Диметил-бензол	0,7	1,5	2,0	9,5
1,3-Диметил-бензол	—	0,0	6,0	10,2
1,4-Диметил-бензол	—	0,0	—	18,5
втор-Бутилбензол	19,7	3,5	—	56,6
Изобутилбензол	100,0	4,7	—	29,5

На платиновом катализаторе отщепление боковой цепи от ароматического кольца происходит более интенсивно, чем на палладиевом. Например, при температуре 400° из изопропил-, бутил- и изобутилбензолов образуется соответственно 5,6; 8,9 и 5,2% бензола, в то время как на палладиевом катализаторе из изопропилбензола получается только 1,5% бензола.

Изложенное выше и результаты наших предыдущих работ [1-7] показывают, что в реакциях дегидрирования палладиевые и платиновые катализаторы обладают некоторыми различными каталитическими свойствами.

Платиновые катализаторы характеризуются следующими особенностями:

1. Реакции изомеризации и гидрогенолиза нормальных алканов, а также изоалканов и -алкенов протекают на платиновом катализаторе более интенсивно, чем на палладиевом.

2. Платиновые катализаторы оказывают более сильное гидрогенолитическое действие при разрыве цикла и более сильное изомеризирующее действие на углеводороды циклопентанового и -пентенового рядов.

3. На платиновом катализаторе достигается более высокая степень ароматизации циклогексановых и -гексенных углеводородов при дегидрировании, чем на палладиевом.

4. Реакция отщепления боковых цепей от цикла при дегидрировании циклогексановых и -гексенных углеводородов протекает более интенсивно на платиновом катализаторе по сравнению с палладиевым. На обоих катализаторах происходят реакции постепенного сокращения боковых цепей. На палладиевом катализаторе последняя реакция преобладает.

Палладиевые катализаторы отличаются более слабым ароматизирующим действием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Эйзен О., Кунигас 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. Ранг С., Эйзен О., Салусте С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, № 1, 16 (1969).

S. RANG, O. EISEN

## SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

### 8. Tsükloheksaanide, tsüklohekseenide ja aromaatsete süsivesinike reaktsioonid platinakatalüsaatoril

Mikroreaktor-gaasikromatograafilisel meetodil uuriti plaatina-silikageelkatalüsaatoril alküülsükloheksaanide, alküülsüklohekseenide ja aromaatsete süsivesinike  $C_6 \dots C_{10}$  reaktsioone vesiniku voolus temperatuuridel  $250 \dots 400^\circ C$ .

Selgus, et platinakatalüsaatoreil on suurem isomeriseeriv ja aromatiseeriv toime kui pallaadiumkatalüsaatoreil.

S. RANG, O. EISEN

## ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

### 8. Reaktionen von Cyclohexanen, Cyclohexenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen auf dem Platinkatalysator

Es wurden die Reaktionen von alkylsubstituierten Cyclohexanen und Cyclohexenen  $C_6-C_{10}$  und aromatischen Kohlenwasserstoffen  $C_6-C_{10}$  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.

Die isomerisierende und aromatisierende Einwirkung der Platinkatalysatoren ist etwas größer als die der Palladiumkatalysatoren.