

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 бутил-циклогексанов 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.



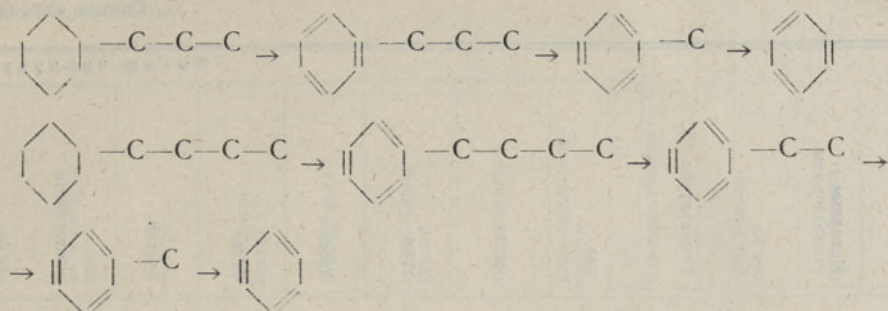
Таблица 1

## Состав катализаторов алкилциклогексанов

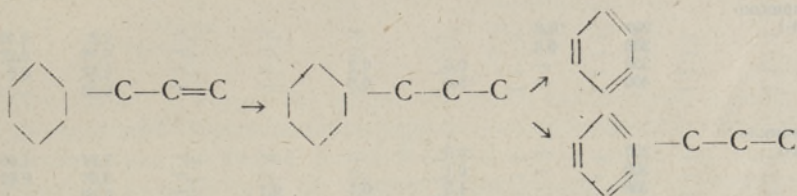
Исходные углеводороды	Температура, °C	Выход продуктов реакции, %															
		газ	метан	этан	пропан	бутан	пентан	циклогексан	бензол	метилицкло-гексан	толуол	этилицкло-гексан	этилбензол	пропилицкло-гексан	пропилбензол	бутилицкло-гексан	бутилбензол
Циклогексан	300	—	—	—	—	—	—	39,3	60,7	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Метилицкло-гексан	250	—	—	—	—	—	—	—	—	97,4	2,6	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	25,7	74,3	—	—	—	—	—	—
	350	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8	99,2	—	—	—	—	—	—
	400	5,5	—	—	—	—	—	6,8	—	—	87,7	—	—	—	—	—	—
Пропилицкло-гексан	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96,0	4,0	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,0	87,0	—	—
	350	—	0,2	0,8	0,3	—	—	—	0,4	—	0,3	—	—	—	98,0	—	—
	400	—	16,4	9,4	1,7	—	—	—	3,1	—	6,0	—	—	—	63,4	—	—
Бутилицкло-гексан	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94,9	5,1
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27,4	72,6
	350	—	—	—	—	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	98,8
	400	30,3	—	—	—	—	—	4,4	—	14,3	—	4,1	—	—	—	—	46,9
Аллилицкло-гексан	250	4,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,2	0,5	0,3	—	—	—	4,0	—	—	—	—	87,4	7,9	—	—
	400	—	7,6	5,1	1,5	—	—	7,1	—	7,8	—	1,9	—	—	95,0	—	69,0



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 катализаторов

Исходные углеводороды	Температура, °C	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-Метилцикло-гексен-1	250	0,8	—	—	—	—	—	—	—
	300	0,3	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,6	0,2	—	—	—	—	—
	400	—	5,4	0,8	—	—	—	—	—
3-Метилцикло-гексен-1	250	—	0,3	—	—	—	—	—	—
	300	—	0,1	—	—	—	—	—	—
	350	—	1,5	0,3	0,1	—	—	—	—
	400	—	6,4	—	—	—	—	—	—
4-Метилцикло-гексен-1	250	—	0,1	—	—	—	—	—	—
	300	—	0,2	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,5	—	—	—	—	—	—
	400	—	8,7	1,1	0,1	—	—	—	—
1-Этилцикло-гексен-1	200	—	—	—	—	—	—	—	—
	250	0,1	—	—	—	—	—	—	—
	300	0,2	—	—	—	—	—	—	—
	350	1,2	—	—	—	—	—	—	—
	400	—	5,7	1,2	—	—	—	—	—
3-Этилцикло-гексен-1	200	—	—	—	—	—	—	—	—
	250	0,1	—	—	—	—	—	—	—
	300	0,1	—	—	—	—	—	1,4	—
	350	—	0,7	0,6	—	—	—	—	—
	400	—	8,6	1,7	—	—	—	—	—
1-Изопропилцикло-гексен-1	250	0,6	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	6,6	2,2	2,3	—	—	—	—
	400	—	11,4	4,9	8,6	—	—	—	—
1-Пропилцикло-гексен-1	250	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	0,3	—	—	—	—	—	—
	350	—	0,2	0,7	0,7	—	—	—	—
	400	—	6,1	2,3	1,0	—	—	—	—
1-Бутилцикло-гексен-1	200	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	4,8	—	—	—	—	—	—
	400	—	6,4	4,5	2,2	—	—	—	—
3-Бутилцикло-гексен-1	250	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	—	3,9	—	—	—	—	—	—
	400	—	10,0	4,0	4,2	—	—	—	—

алкилциклогексенов

Таблица 2

реакции, %											
бензол	метилцикло- гексан	толуол	этилцикло- гексан	этилбензол	пропилцикло- гексан	пропилбензол	изопропилцикло- гексан	изопропилбензол	бутилцикло- гексан	бутилбензол	не идентифици- ровано
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	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	82,5	—	—	6,4
5,8	—	3,7	—	9,4	—	1,2	—	54,4	—	—	0,6
—	—	—	—	—	71,5	27,4	—	—	—	—	1,1
—	—	—	—	—	14,1	84,6	—	—	—	—	1,0
0,2	—	0,7	—	0,7	—	96,5	—	—	—	—	0,3
1,5	—	3,8	—	0,3	—	81,5	—	—	—	—	3,5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	86,7	13,3	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,6	91,4	—
0,9	—	1,9	—	0,4	—	—	—	—	—	92,0	—
1,6	—	4,9	—	1,8	—	—	—	—	—	76,3	2,3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	85,7	14,3	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,7	94,3	—
0,5	—	1,6	—	2,2	—	—	—	—	—	91,8	—
2,2	—	6,2	—	2,2	—	—	—	—	—	65,4	5,8

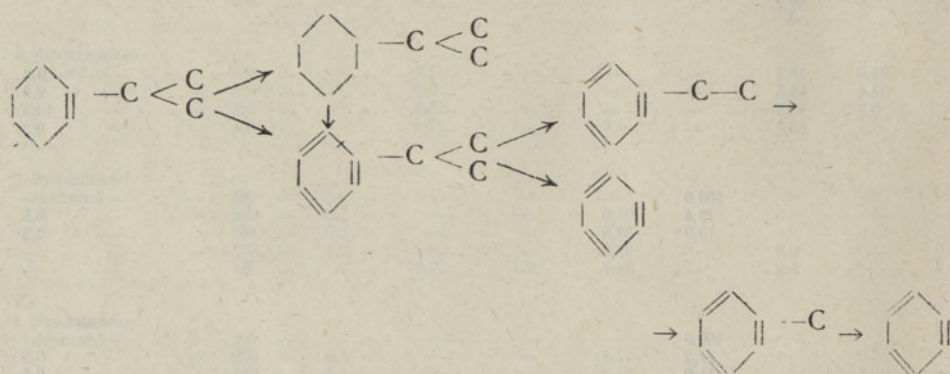


Таблица 3

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

Углеводороды	Катализатор	
	Pt/силикагель	Pd/силикагель [4]
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, °C	Выход продуктов реакции, %															
		газ	метан	этан	пропан	бутан	циклогексан	бензол	метилцикло-гексан	толуол	этилцикло-гексан	этилбензол	изопропилцикло-гексан	изопропил-бензол	бутилцикло-гексан	бутилбензол	не идентифици-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	—	—	—	1,4	—	94,9	—	—	—	—	—	—	—
Этилбензол	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,3	64,7	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,4	94,6	—	—	—	—	—
	350	0,7	—	—	—	—	—	0,1	—	—	0,5	98,7	—	—	—	—	—
	400	—	7,7	1,9	—	—	—	2,7	—	7,4	—	80,3	—	—	—	—	—
Изопропилбензол	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,7	64,3	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,7	97,3	—	—	—
	350	—	1,7	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	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	—	—	—	2,1	—	1,5	—	—	—	—	—	91,7	—
	400	—	34,6	7,7	4,0	0,4	—	8,9	—	12,8	3,0	—	—	—	—	26,3	2,7



Таблица 5

## Состав катализаторов диметилбензолов

Исходные углеводороды	Температура, °C	Выход продуктов реакции, %								
		метан	этан	толуол	1,2-диметил-		1,3-диметил-		1,4-диметил-	
					-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, °C	Выход продуктов реакции, %									
		газ	метан	этан	изобутан	бензол	толуол	этилбензол	пропилбензол	втор-бутил-	
										-цикло-гексан	-бензол
втор-Бутил-бензол	250	—	—	—	—	—	—	—	—	13,7	80,6
	300	—	—	—	—	—	—	—	—	8,5	91,5
	350	1,8	—	—	—	—	—	—	—	0,9	96,4
	400	—	28,5	10,6	—	6,9	6,8	2,8	—	—	43,4
Изобутил-бензол	250	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	48,2
	300	—	1,1	—	2,3	—	—	—	—	—	2,8
	350	—	2,2	—	4,8	3,1	—	—	4,6	—	—
	400	—	9,0	—	8,2	5,2	0,5	0,7	5,9	—	—

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.



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 -гексеновых углеводородов при дегидрировании, чем на палладиевом.

4. Реакция отщепления боковых цепей от цикла при дегидрировании циклогексановых и -гексеновых 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.

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
Изопропилбензол	85,0	3,8	90,0	51,5
Бутилбензол	5,0	8,3	—	—
1,2-Диметилбензол	0,7	1,5	2,0	9,5
1,3-Диметилбензол	—	0,0	6,0	10,2
1,4-Диметилбензол	—	0,0	—	18,5
атор-Бутилбензол	19,7	3,5	—	56,6
Изобутилбензол	100,0	4,7	—	29,5

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

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
18/IV 1968.



S. RANG, O. EISEN

## SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

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

Mikroreaktor-gaasikromatograafilisel meetodil uuriti platina-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.