

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.

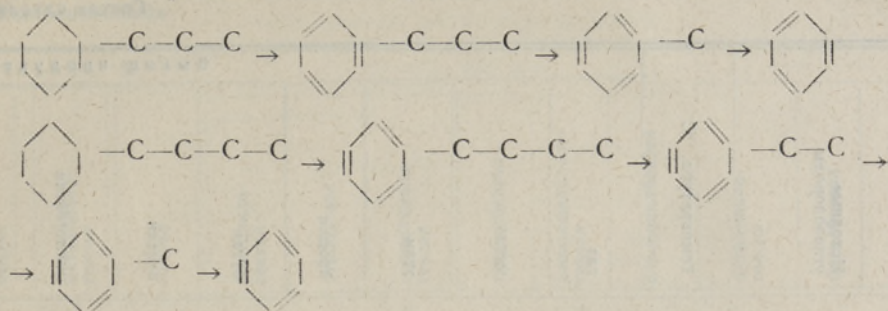
Из табл. 1 видно, что при 400° из пропилциклогексана образуются, кроме пропилбензола, толуол и бензол, а из бутилциклогексана — этилбензол, толуол и бензол.

Таблица 1

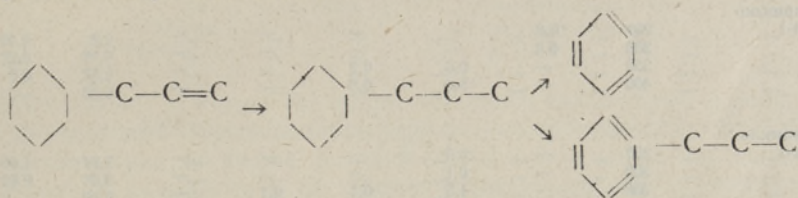
## Состав катализаторов алкилциклогексанов

| 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                        | —     | 0,2  | 0,3    | —     | —      | 4,0         | —      | —               | —      | —              | —          | —                | —            | —               | —           |
|                       | 350             | —                          | 7,6   | 5,1  | 1,5    | —     | —      | 7,1         | —      | —               | —      | —              | —          | —                | —            | —               | —           |
|                       | 400             | —                          | —     | —    | —      | —     | —      | —           | —      | 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

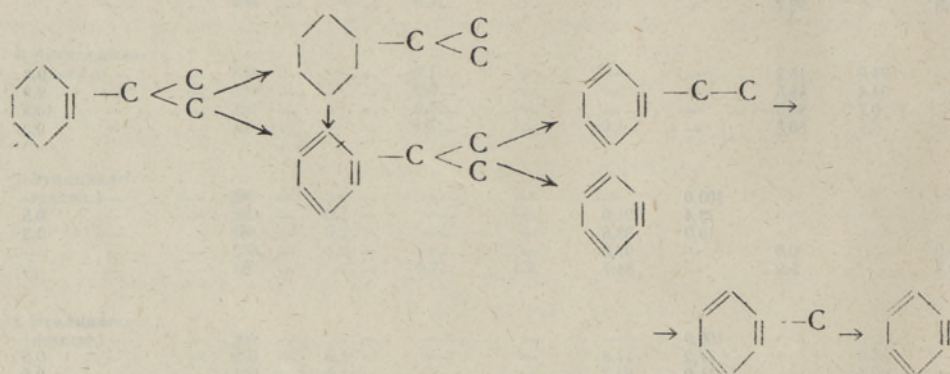
| реакции, % |                  |        |                 |            |                   |              |                      |                |                  |             |                     |
|------------|------------------|--------|-----------------|------------|-------------------|--------------|----------------------|----------------|------------------|-------------|---------------------|
| 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<br>[ <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, °C | 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              | —           | 2,7                 |
|                       | 400             | —                          | 34,6  | 7,7  | —      | 4,0   | —           | 8,9    | 12,8              | —      | 3,0              | —          | —                     | —                | 26,3              | —           | —                   |

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.



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.

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  |
| втор-Бутилбензол  | 19,7     | 3,5   | —        | 56,6  |
| Изобутилбензол    | 100,0    | 4,7   | —        | 29,5  |

## 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.