

О. ЭЙЗЕН, А. ИВАНОВ, А. ЯГОМЯГИ

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 12. РЕАКЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАНОВ И ЦИКЛОПЕНТЕНОВ В ТОКЕ ВОДОРОДА

В связи с быстрым развитием методов газохроматографического анализа, в частности аналитической реакционной хроматографии [1], большое практическое значение приобрело изучение превращения различных классов углеводородов в условиях импульсного микрореакторного режима. Известно, что наряду с основными реакциями гидрирования и дегидрирования в присутствии платины или палладия возможно протекание побочных реакций — гидрогенолиза, дегидроциклизации, изомеризации, гидрокрекинга и др. В аналитической практике побочные реакции не желательны и поэтому необходимо выяснить оптимальные условия проведения анализа, тем более, что свойства образцов катализаторов трудно воспроизводимы и в большой мере зависят от способа приготовления, количества металла, природы носителя, предварительной обработки и т. д. [2].

В предыдущих сообщениях [3, 4] одним из авторов были представлены результаты исследования превращения циклопентанов и 1-циклопентенов с целью выяснения степени ароматизации названных углеводородов под влиянием катализаторов.

Ниже приводятся результаты исследования превращения алкилциклопентанов, 1-алкил- и 3-алкилциклопентенов-1 в несколько измененных условиях.

Экспериментальная часть

Углеводороды циклопентанового и 1- и 3-циклопентеновых рядов были синтезированы в лаборатории нашего института и очищены методом препаративной газовой хроматографии на ПГК-1 [3]; определенная чистота соединений превышала 99%.

Работа проводилась на газовом хроматографе УХ-1, снабженном микрореактором. Для анализа состава катализата применялась колонка длиной 6 м (внутренний диаметр 4 мм), заполненная 20% полигликоля 4000 на хромосорбе W (60—80 меш). Газовый анализ проводился на колонке длиной 0,7 м, заполненной силикагелем КСМ (0,25—0,315 мм). Скорость газа-носителя водорода 50 мл/мин. В качестве катализаторов применялись 0,65% Pt, 0,5 или 5% Pd, нанесенные на силикагель ШСК (фр. 0,25—0,315 мм), в количестве 2 мг. Более подробное описание аппаратуры, методики приготовления катализаторов и проведения экспериментов описаны в [5].

Обсуждение результатов

Как и следовало ожидать, реакция гидрирования циклопентенов в токе водорода протекает чрезвычайно быстро, в результате чего дальнейшие продукты превращения циклопентанов и циклопентенов практически идентичны и незначительное различие наблюдается лишь в составе газообразных продуктов. Результаты газового анализа представлены в табл. 1. По всей вероятности, газообразные продукты из циклопентанов получают в первую очередь за счет последовательного отщепления метильных радикалов от конца боковой цепи с преобладающим образованием метана.

Таблица 1

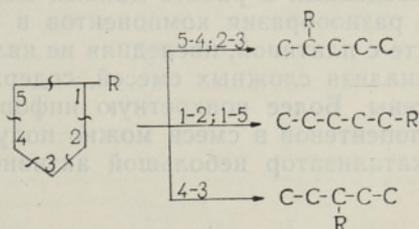
Индивидуальный состав газообразных продуктов катализата алкилциклопентенов на платиновом катализаторе в токе водорода при температуре реактора 350° С
(Колонка 0,7 м, силикагель КСМ при 70° С)

Углеводород	Состав катализата, вес. %			
	метан	этан	пропан	бутан
1-Метилциклопентен-1	100	—	—	—
1-Этилциклопентен-1	100	—	—	—
1-Пропилциклопентен-1	43,7	41,2	15,1	—
1-Бутилциклопентен-1	41,1	17,8	41,1	0,5
1-Пентилциклопентен-1	43,8	13,6	28,2	14,4
3-Гексилциклопентен-1	32,3	23,5	27,6	16,6

В случае 1- и 3-алкилциклопентенов-1 расщепление возможно также по сопряженной с двойной связью связи между α и β углеводородными атомами боковой цепи в первом случае и с отрывом боковой цепи непосредственно от цикла — во втором.

Составы катализатов, полученные в токе водорода при температурах 315 и 340° С для платинового катализатора и при 350 и 400° для палладиевого катализатора, представлены в табл. 2.

Характерной реакцией для углеводов циклопентанового ряда на платиновом катализаторе, открытой Б. Казанским, является гидрогенолиз с образованием соответствующих *n*- и *изо*-алканов [6] по схеме:



Однако, как следует из данных табл. 2, конкурирующей реакцией является названная выше реакция последовательного отщепления углеводородных атомов от боковой цепи, в результате которой образуются циклопентаны с более коротким радикалом, с которыми возможны также реакции гидрогенолиза и дальнейшего расщепления цепи. Это видно на примере бутилциклопентана, в катализате которого обнаружены пропил-, этил- и метилциклопентаны. Однако в продуктах не удалось

обнаружить циклопентана, так как, очевидно, скорость его гидрогенолиза до *n*-пентана при 315° очень высока.

На основании того, что в катализате *n*-гексил-циклопентана не было *n*-пентилциклопентана, а в катализате *n*-пентилциклопентана не обнаружен *n*-бутилциклопентан, можно предположить, что с ростом длины боковой цепи скорость ее распада увеличивается. Возможен также распад цепи на более крупные фрагменты, например этильные радикалы.

Для платинового катализатора характерен и тот факт, что с увеличением молекулярного веса уменьшается количество исходного углеводорода в составе катализата.

Интересно отметить реакцию деструктивного алкилирования, протекающую на платиновом катализаторе в незначительной степени, в результате которой образующиеся при гидрогенолизе *n*-алканы превращаются в 2- и 3-монометил замещенные изоалканы, содержащие на один атом углерода больше, чем молекула исходного углеводорода [7]. Примером этого могут служить 2- и 3-метилнонаны, образующиеся в катализате бутилциклопентана, а также 2-метилдекан в катализате пентилциклопентана. Очевидная причина этого явления — наличие свободных метиленных радикалов на поверхности катализатора в результате процесса углеобразования [8].

На существенное различие в каталитических свойствах платины и палладия указывалось уже ранее в работах Б. Казанского с сотрудниками [6]. В указанном интервале температур в токе водорода 0,5%-ный палладиевый катализатор проявил в отношении циклопентенов только гидрирующее действие. В то же время 5%-ный палладиевый катализатор показал исключительно сильное гидрокрекирующее действие. Во всех случаях при 400° циклопентены и циклопентаны разлагались до газообразных продуктов.

На том же 5%-ном катализаторе при 350° образовывалось также очень большое количество газообразных продуктов (*n*-пропилциклопентан — 37 и *n*-пентилциклопентан — 54,9%). Кроме газообразных продуктов при 350° наблюдался еще ряд промежуточных продуктов, в том числе и *n*-пентан в гораздо большем количестве, чем при катализе на платине. Последнее обстоятельство, а также присутствие в катализате алкилциклопентенов с меньшим числом атомов углерода в боковой цепи, чем в исходном углеводороде, говорит в пользу того, что деструкция пентаметиленовых углеводородов начинается преимущественно с боковых цепей.

На основании приведенных в работе данных можно заключить, что вследствие большого разнообразия компонентов в составе катализата, полученного в контакте с платиной, последняя не является оптимальным катализатором для анализа сложных смесей, содержащих алкилциклогексаны и циклогексены. Более конкретную информацию, по крайней мере, о наличии циклопентенов в смеси можно получить, применяя для этого палладиевый катализатор небольшой активности, как например 0,5%-ный Pd/SiO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В. Г., Аналитическая реакционная газовая хроматография, М., 1966.
2. Полторац О. М., Боронин В. С., Ж. физ. химии, **39**, 1476 (1965).
3. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 337 (1968).
4. Ранг С., Эйзен О., Салусти С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **18**, 16 (1969).
5. Ранг С., Эйзен О., Кунигас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 217 (1968).
6. Казанский Б. А., Каталитические превращения углеводородов, М., 1968, с. 13, 185, 329.

7. Петров А. А., Каталитическая изомеризация углеводов, М., 1960, с. 24.
8. Буянов Р. А., Закоксовывание и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК, Новосибирск, 1968, с. 27.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
27/X 1970

O. EISEN, A. IVANOV, A. JAGOMÄGI

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

12. Tsüklopentaanid ja tsüklopenteenid vesiniku vooluses

Mikroreaktor-gaasikromatograafiametodil uuriti tsüklopentaani- ja tsüklopenteenirea süsivesinike C₆—C₁₁ reaktsioone plaatina- ja pallaadiumkatalüsaatoritel vesiniku vooluses temperatuuril 315 ja 340° C.

O. EISEN, A. IWANOW, A. JAGOMÄGI

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

12. Cyclopentane und Cyclopentene im Wasserstoffstrom

Es wurden die Reaktionen der Cyclopentankohlenwasserstoffe C₆—C₁₁ an Platin-Silicagel und Palladium-Silicagel im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 315—340° C mittels einer Mikroreaktormethode untersucht.

Neben der Hydrogenolyse des Cyclopentanrings spielt auch die Destruktion der Seitenkette eine wichtige Rolle.