

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН

## ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

### СООБЩЕНИЕ 2. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Определение углеводородов циклогексанового ряда, присутствующих в нефти и в продуктах переработки твердых горючих ископаемых, проводится обычно методом дегидрирования. По составу ароматических углеводородов — конечных продуктов дегидрирования  $C_6$ -цикланов — определяют структуру исходных циклогексановых углеводородов. На катализаторе Pt/Fe, рекомендованном Б. Казанским с сотрудниками [1], происходят нежелательные реакции расщепления и изомеризации, искажающие точность определения. Указанный метод требует много времени, больших количеств исходной пробы и катализатора и дает сведения о суммарном содержании соединений циклогексанового ряда. Реакционно-газохроматографические методы [2, 3] позволяют вести анализ значительно быстрее и с небольшими количествами веществ. В качестве катализатора при этом методе обычно применялась платина. Меньше изучены дегидрирующие свойства палладиевых катализаторов, несмотря на их более слабое деалкилирующее и расщепляющее действие. В литературе имеется мало сведений о каталитических превращениях различных углеводородов на палладиевых и платиновых катализаторах при газохроматографическом микрореакторном режиме, необходимых для всесторонней оценки метода дегидрирования, а также для установления оптимальных условий определения  $C_6$ -цикланов. Особенно слабо изучены реакции конечных продуктов катализа — ароматических углеводородов. Восполнение этого пробела и являлось целью данной работы.

#### Методика исследования

Методика работы и аппаратура описаны в нашей предыдущей статье [2].

Более подробный анализ катализата проводился в установке, состоящей из двух газовых хроматографов УХ-1, при следующей схеме потока газа-носителя: приборы для очистки и регулирования скорости газа — ячейка сравнения детектора второго хроматографа — ячейка сравнения детектора первого хроматографа — реактор первого хроматографа — колонка первого хроматографа (обычно 3—6-метровая колонка с полифениловым эфиром) — рабочая ячейка детектора первого хроматографа — колонка второго хроматографа (3-метровая колонка с окисью алюминия) — рабочая ячейка второго хроматографа. Такая схема позволяла более детально анализировать и газообразные продукты катализа.

Катализатор готовили обработкой силикагеля или молекулярных сит (фр. 0,25—0,5 мм) водным раствором хлористого палладия [2].

Индивидуальные ароматические углеводороды, очищенные методом препаративной газовой хроматографии, имели степень чистоты 98—99,9%.



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## Моноалкилбензолы

Исследовались следующие моноалкилбензолы: метил-, этил-, -пропил-, *n*-бутил-, *n*-пентил-, изопропил-, втор-бутил- и изобутилбензолы.

В табл. 1 приведены данные о реакции бензола на катализаторе палладий на силикагеле ШСК\*. При дегидрировании циклогексана при 300° на Pd/Si получается смесь циклогексана (15—25%) и бензола (85—75%). При 325° катализат содержит 5% циклогексана, при 350° — меньше 1%. В последнем случае бензол разлагается с выделением 0,3—1% метана. Степень разложения бензола при 400° составляет 2—3%. На катализаторе палладий на молекулярных ситах CaA\*\* при 350° газообразные продукты не образовались.

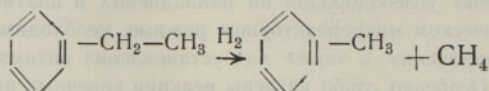
Результаты превращения бензола, толуола, этил- и изопропилбензолов приведены в табл. 1 и 2. При 300° происходит гидрогенизация метил- и этилбензолов до 10%. При 350° катализат толуола содержит 0,1—0,5% метилциклогексана. Среди газообразных продуктов преобладает метан, количество которого достигает 2,1% при 400° на катализаторе.

При температурах 300 и 325° не происходит реакции толуол → бензол + CH<sub>4</sub>. При 350° образуется до 1% бензола на катализаторе Pd/CaA и до 2% на Pd/Si. При 400° на Pd/Si разлагается 4,5% толуола.

Катализ алкилбензолов указывает на существование более стабильной связи между бензольным кольцом и  $\alpha$ -углеродным атомом боковой цепи по сравнению с другими углеродными связями. Результаты масс-спектрометрических исследований подтверждают этот вывод.

Гидрирование этилбензола в токе водорода при 300° приводит к образованию 9—11%, а при 325° — 2% этилциклогексана; при 350° равновесие реакции полностью сдвинуто в сторону образования ароматического соединения.

По сравнению с толуолом этилбензол значительно менее стабилен. Реакция



начинается при 325° и реакция отщепления метильного радикала от толуола — при 350°. Повышение температуры до 400° приводит к образованию из этилбензола до 36% толуола. Значительно влияет на состав катализата носитель палладий. На катализаторе Pd/CaA при 400° образуется 4—6% толуола, 0,5—1% бензола, 2—3% метана и 0,5% этана. На Pd/Si при этой же температуре образуется 35—36% толуола, 1% бензола и 12—14% метана.

Степень превращения этилбензола при 350° составляет 5—10%, при 400° — 7—50% (в зависимости от катализатора). Учитывая, что главным газообразным продуктом при катализе является метан, можно предполагать, что отщепление последнего происходит по следующей схеме: этилбензол → толуол → бензол.

Менее интенсивно протекает реакция этилбензол → бензол + этан.

Результаты превращения изоалкилбензолов на Pd-катализаторах (табл. 2 и 3) показывают, что повышение температуры от 300 до 400°

\* В дальнейшем Pd/Si.

\*\* В дальнейшем Pd/CaA.

Таблица 1

Каталитическое превращение бензола и толуола на палладиевых катализаторах в токе водорода

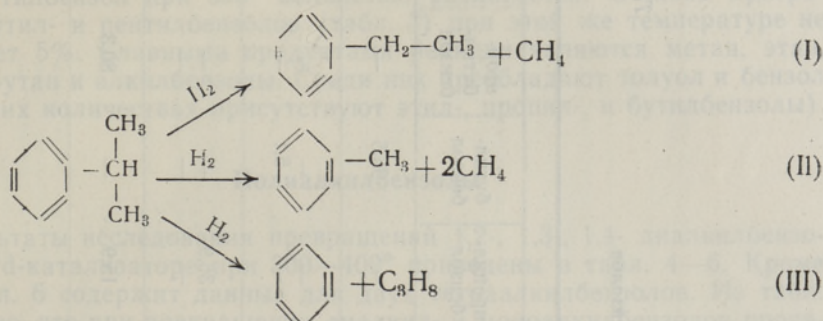
Углеводороды	Катализатор	Температура реакции, °С	Состав катализата, %				
			метан	циклогексан	бензол	метилцикло- гексан	толуол
Бензол	Pd/Si	300	0,9	12,9	86,2	—	—
	Pd/Si	300	0,8	24,2	75,0	—	—
	Pd/CaA	350	0,3	0,5	99,2	—	—
	Pd/CaA	350	1,1	0,8	98,1	—	—
	Pd/Si	400	2,6	—	97,2	—	—
	Pd/Si	400	1,8	—	98,1	—	—
Толуол	Pd/Si	300	1,8	—	—	9,8	88,4
	Pd/CaA	325	—	—	—	0,4	99,6
	Pd/Si	325	—	—	0,8	2,1	97,1
	Pd/CaA	350	0,2	—	0,4	0,1	99,2
	Pd/CaA	350	—	—	—	0,3	99,7
	Pd/CaA	350	1,2	—	0,9	—	97,9
	Pd/Si	350	0,7	—	1,9	0,5	96,9
	Pd/CaA	400	0,9	—	1,1	—	98,0
	Pd/Si	400	2,1	—	2,4	—	95,5



Таблица 2  
Каталитическое превращение этилбензола и изопропилбензола на палладиевых катализаторах в токе водорода

Углеводороды	Катализатор	Температура реакции, °C	Состав катализата, %							изопропилбензол
			метан	этан	пропан	бензол	метилбензол	этил-логексан	этилбензол	изопропилбензол
Этилбензол	Pd/Si	300	—	—	—	—	—	15,0	85,0	—
	Pd/Si	300	0,9	—	—	—	—	9,5	89,6	—
	Pd/Si	325	2,4	—	—	—	5,9	2,0	89,7	—
	Pd/CaA	350	1,6	—	—	—	2,9	—	95,5	—
	Pd/CaA	350	8,1	—	—	0,4	18,8	—	72,7	—
	Pd/CaA	400	2,7	0,5	—	0,9	6,4	—	89,5	—
	Pd/CaA	400	2,1	0,3	—	0,4	4,4	—	92,8	—
	Pd/Si	400	13,8	0,4	—	1,0	35,0	—	49,8	—
	Pd/Si	400	12,0	—	—	1,2	36,2	—	50,6	—
	Pd/Si	400	—	—	—	—	—	—	—	—
Изопропилбензол	Pd/CaA	300	0,9	—	—	—	4,1	—	—	92,1
	Pd/Si	300	0,7	1,1	—	—	4,7	—	—	91,0
	Pd/CaA	350	0,5	—	—	—	—	—	1,4	98,1
	Pd/CaA	350	2,1	—	0,9	0,3	0,9	—	5,5	90,3
	Pd/CaA	350	6,7	—	0,8	2,1	2,3	—	11,9	76,2
	Pd/Si	350	30,6	—	0,7	0,8	13,3	—	42,9	21,7
	Pd/Si	350	51,4	—	0,8	1,0	15,7	—	39,7	11,4
	Pd/CaA	400	9,8	—	0,3	0,5	0,3	—	20,2	68,9
	Pd/CaA	400	11,5	—	0,2	0,4	1,2	—	22,8	63,9
	Pd/CaA	400	12,8	—	0,2	—	3,4	—	27,8	55,8
	Pd/Si	400	26,2	—	—	0,8	10,6	—	33,4	29,0
	Pd/Si	400	25,4	—	—	0,6	14,7	—	37,2	22,1
	Pd/Si	400	39,5	—	—	3,7	43,9	—	12,0	—
	Pd/Si	400	44,6	—	0,5	2,2	33,6	—	18,1	—
	Pd/Si	400	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pd/Si	400	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pd/Si	400	—	—	—	—	—	—	—	—

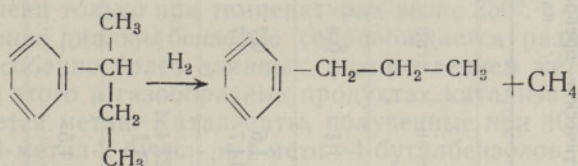
вызывает понижение содержания изопропилбензола в катализате с 98 до 0. При каталитическом разложении изопропилбензола возможны следующие реакции:



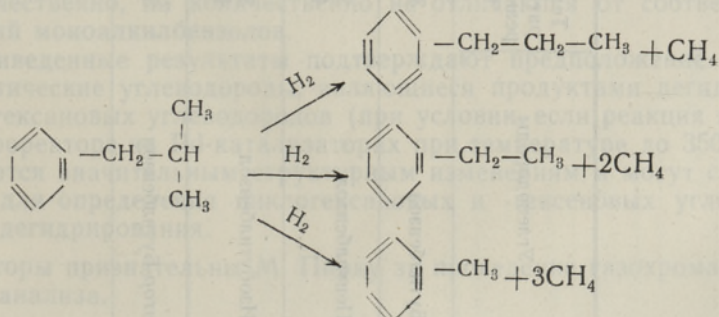
Кроме того, возможны дальнейшие реакции промежуточных продуктов с расщеплением алкильных групп, главными газообразными продуктами которых являются метан и пропан. В данном случае преобладают реакции (I) и (II) (табл. 2 и 3). Связь в изопропиловой группе между метильными группами и третичным углеродным атомом, более слабая, чем между последним и бензольным ядром. При 350° метана образуется в 10—40 раз больше, чем пропана, а при 400° количество метана еще больше повышается. На катализаторе Pd/Si при 400° образуется главным образом метан. При 300° из-за разложения боковой цепи образуется небольшое количество толуола. При 350° главным компонентом превращения изопропилбензола является этилбензол, в меньших количествах присутствуют толуол и бензол. При 400° главным продуктом является толуол.

В табл. 3 приведены данные о разложении боковых цепей втор-бутилбензола и изобутилбензола при 350° на Pd/Si.

Основным компонентом в катализате втор-бутилбензола является пропилбензол. Следовательно, происходит отщепление метильной группы по схеме



При катализе изобутилбензола образуются главным образом метан, пропилбензол и этилбензол по следующей схеме:







В продуктах катализа изобутилбензола не удалось идентифицировать пропан. Следовательно, реакция с расщеплением пропана протекает в незначительной степени.

Изобутилбензол при 350° полностью разлагается. Степень превращения бутил- и пентилбензолов (табл. 3) при этой же температуре не превышает 5%. Главными продуктами реакции являются метан, этан, пропан, бутан и алкилбензолы. Среди них преобладают толуол и бензол (в меньших количествах присутствуют этил-, пропи-, и бутилбензолы).

### Полиалкилбензолы

Результаты исследования превращений 1,2-, 1,3-, 1,4- диалкилбензолов на Pd-катализаторе при 300—400° приведены в табл. 4—6. Кроме того, табл. 6 содержит данные для двух тетраалкилбензолов. Из табл. 1—6 видно, что при превращении диалкил- и моноалкилбензолов проявляются одни и те же закономерности.

Некоторые различия для полиалкилбензолов обусловлены различным положением алкильных групп. Сравнение превращений 1,2-, 1,3- и 1,4-диалкилбензолов показывает, что реакционная способность указанных соединений при 300° одинакова. Различия появляются при 350° и увеличиваются с повышением температуры.

Наиболее устойчивы 1,2-дизамещенные изомеры, наименее устойчивы 1,3-диалкилбензолы (табл. 7).

Положение алкильных групп значительно влияет на реакционную способность углеводорода (см. табл. 4—7). При гидродеалкилировании ксилолов происходит последовательное отщепление метильных групп и в качестве промежуточного продукта реакции образуется толуол.

Поскольку аналитическое определение циклогексановых углеводородов проводится при температурах до 350° и ниже, при которых степень превращения аренов не превышает 1—5%, то реакция расщепления не оказывает влияния на точность анализа.

Три- и тетраметилбензолы до 400° также почти не разлагаются на катализаторе Pd/Si. Среди ди-*n*-алкилбензолов самыми нестабильными являются метил-этилбензолы. Метил-изопропилбензолы разлагаются в большей степени только при температурах выше 350°.

Превращение диалкилбензолов сопровождается разложением боковых цепей, особенно более длинных, с отщеплением метильной группы. В результате этого в газообразных продуктах катализа главным компонентом является метан. Катализаты, полученные при 400° из 1-метил-2-изопропил-, 1-метил-2-бутил- и 1-метил-4-бутилбензолов, содержат в небольших количествах этан и пропан.

На основе табл. 4—6 можно по составу катализаторов выяснить основные реакции разложения боковых цепей диалкилбензолов. Последние ни качественно, ни количественно не отличаются от соответствующих реакций моноалкилбензолов.

Приведенные результаты подтверждают предположение о том, что ароматические углеводороды, являющиеся продуктами дегидрирования циклогексановых углеводородов (при условии, если реакция проводится в микрореакторе на Pd-катализаторах при температуре до 350°), не подвергаются значительным структурным изменениям и могут служить основой для определения циклогексановых и -гексеновых углеводородов путем дегидрирования.

Авторы признательны М. Пирку за проведение газохроматографического анализа.



Таблица 4  
Каталитические превращения 1,2-диалкилбензолов на катализаторе Pd/Si  
в токе водорода

Углеводороды	Состав катализата, %					
	300°	350°	400°			
1,2-Диметилбензол	1,2-Диметилбензол Не идентифицировано Метан	99,3 0,6 0,1	1,2-Диметилбензол Не идентифицировано Метан	99,3 0,5 0,2	1,2-Диметилбензол Толуол Метан	98,0 1,5 0,5
1-Метил-2-этилбензол	1-Метил-2-этилбензол 1,2-Диметилбензол	99,0 1,0	1-Метил-2-этилбензол 1,2-Диметилбензол	99,0 1,0	1-Метил-2-этилбензол 1,2-Диметилбензол Толуол Метан	95,6 2,5 0,2 1,7
1-Метил-2-пропилбензол	1-Метил-2-пропилбензол Не идентифицировано	98,7 1,3	1-Метил-2-пропилбензол Не идентифицировано	98,7 1,3	1-Метил-2-пропилбензол Не идентифицировано 1-Метил-2-этилбензол 1,2-Диметилбензол Толуол Пропан Этан Метан	96,2 1,1 0,4 0,3 0,6 0,2 0,2 1,0
1-Метил-2-изопропилбензол	1-Метил-2-изопропилбензол Не идентифицировано Пропан Метан	98,6 0,8 0,3 0,3	1-Метил-2-изопропилбензол Толуол Пропан Метан	97,9 1,1 0,7 0,3	1-Метил-2-изопропилбензол Не идентифицировано 1-Метил-2-этилбензол Толуол Бензол Этан Метан	82,1 6,6 3,3 3,0 2,2 0,2 2,6
1-Метил-2-бутилбензол	1-Метил-2-бутилбензол	100,0	1-Метил-2-бутилбензол	100,0	1-Метил-2-бутилбензол Не идентифицировано 1-Метил-2-пропилбензол Метилбензол Пропан Этан Метан	93,6 1,0 2,1 0,2 0,3 0,2 2,2



Таблица 5

 Каталитическое превращение 1,3-диалкилбензолов на катализаторе Pd/Si  
в токе водорода

Углеводороды	Состав катализата, %	
	300°	400°
1,3-Диметилбензол	—	1,3-Диметилбензол Толуол Метан
		94,0 4,1 1,9
1-Метил-3-этилбензол	1-Метил-3-этилбензол Толуол	1-Метил-3-этилбензол 1,3-Диметилбензол Толуол Метан
	97,1 2,9	15,0 54,0 4,0 26,9
1-Метил-3-пропилбензол	1-Метил-3-пропилбензол 1,3-Диметилбензол	1-Метил-3-пропилбензол 1-Метил-3-этилбензол 1,3-Диметилбензол Толуол Метан
	97,4 2,6	66,5 13,3 6,6 0,8 12,8
1-Метил-3-изопропилбензол	1-Метил-3-изопропилбензол 1-Метил-3-этилбензол 1,3-Диметилбензол Толуол Метан	1-Метил-3-изопропилбензол 1-Метил-3-этилбензол 1,3-Диметилбензол Толуол Метан
	95,8 0,4 2,2 1,3 0,3	8,6 32,7 23,0 3,0 32,7

Таблица 6  
Каталитическое превращение 1,4-диалкил- и полиалкилбензолов на катализаторах Pd/Si  
в токе водорода

Углеводороды	Состав катализата, %							
	300°	350°			400°			
1-Метил-4-этилбензол	1-Метил-4-этилбензол	97,5 2,0 0,5	I	II	III	1-Метил-4-этилбензол	72,6	
	1,4-Диметилбензол		86,4	84,3	86,9	1,4-Диметилбензол	14,9	
	Метан		8,0	9,0	7,6	Толуол	2,5	
			1,8	1,8	1,9	Метан	10,0	
			3,9	4,9	3,7			
1-Метил-4-пропилбензол	1-Метил-4-пропилбензол	98,6 1,4	1-Метил-4-пропилбензол			95,3	1-Метил-4-пропилбензол	84,0
	Не идентифицировано		1-Метил-4-этилбензол			2,1	1-Метил-4-этилбензол	6,9
			1,4-Диметилбензол			0,7	1,4-Диметилбензол	1,8
			Толуол			0,3	Толуол	0,6
			Метан			1,5	Этан	0,5
						Метан	6,1	
1-Метил-4-бутилбензол	1-Метил-4-бутилбензол	100,0	1-Метил-4-бутилбензол			99,0	1-Метил-4-бутилбензол	84,5
			1-Метил-4-пропилбензол			0,5	1-Метил-4-пропилбензол	4,6
			1,4-Диметилбензол			0,4	1-Метил-4-этилбензол	1,0
			Метан			0,1	1,4-Диметилбензол	1,6
							Толуол	0,9
						Пропан	0,7	
						Этан	0,9	
						Метан	5,8	
2,3,5-Тетраметилбензол	1,2,3,5-Тетраметилбензол	100,0	1,2,3,5-тетраметилбензол			96,5	1,2,3,5-Тетраметилбензол	90,3
			Триметилбензолы			2,5	Триметилбензолы	5,6
			Метан			1,0	Метан	4,1
1,3,5-Триметил-2-этилбензол	1,3,5-Триметил-2-этилбензол	100,0	1,3,5-Триметил-2-этилбензол			99,5	1,3,5-Триметил-2-этилбензол	93,3
			Метан			0,5	1,2,3,5-Тетраметилбензол	1,3
							Триметилбензол	1,7
						Метан	3,7	



Таблица 7

Количество превращенных диалкилбензолов на катализаторе Pd/Si при температуре 400°, %

Углеводороды	Положение алкильных групп		
	1,2-	1,3-	1,4-
Диметилбензолы	2,0	6,0	—
Метил-этилбензолы	4,4	—	27,4
Метил-пропилбензолы	3,8	33,5	16,0
Метил-бутилбензолы	6,4	—	15,5
Метил-изопропилбензолы	17,9	91,4	—

# ЛИТЕРАТУРА

1. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А. и др., Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом, Изд-во АН СССР, 1959.
2. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. 17, № 3 (1968).
3. Клесмент И. Р., Ранг С. А., Эйзен О. Г., Нефтехимия, 3, 16, 864 (1963).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
2/XI 1967

S. RANG, O. EISEN

## SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLADIUM- JA PLAATINA-KATALÜSAATORITEL

### 2. Aromaatsete süsivesinikud

Микрореакторгаасикроматографилisel meetodil uuriti aromaatsete süsivesinike C<sub>6</sub>—C<sub>11</sub> reaktsioone pallaadiumkatalüsaatoritel vesiniku voolus temperatuuril 250—400° C.

Nimetatud tingimustel määrati monoalküül- ja dialküülbensoolide katalüüsil tekkinud gaasiliste ja vedelate produktide individuaalne koostis. Saadud tulemuste alusel tehti järeldusi aromaatsete süsivesinike külghelate hüdrokrakkmisreaktsioonide ja aromaatsete süsivesinike püsivuse kohta dehüdrogeenimisel.

S. RANG, O. EISEN

## ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

### 2. Aromatische Kohlenwasserstoffe

Es wurden die Reaktionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe C<sub>6</sub>—C<sub>11</sub> an Palladium-Silikagel und Palladium-Molekularsieben CaA im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 250—400° C mit Hilfe der mikroreaktorgaschromatographischen Methode untersucht.

Auf Grund der individuellen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurden die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Hydrokrackung von Alkylgruppen sowie auch die Stabilität der aromatischen Kohlenwasserstoffe erörtert.