

*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 применяется 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 м) 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.

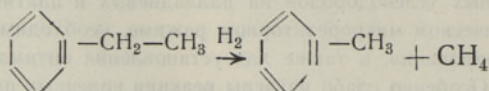
Результаты превращения бензола, толуола, этил- и изопропилбензолов приведены в табл. 1 и 2. При 300° происходит гидрогенизация метил- и этилбензолов до 10%. При 350° катализат толуола содержит 0,1—0,5% метилциклогексана. Среди газообразных продуктов преобладает метан, количество которого достигает 2,1%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

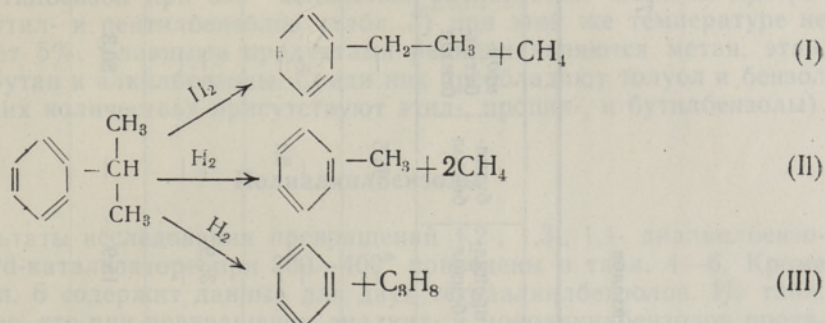
Углеводороды	Катализатор	Температура реакции, °С	Состав катализата, %					толуол
			метан	циклогексан	бензол	метицикло-гексан	толуол	
Бензол	Pd/Si	300	0,9	12,9	86,2	—	—	—
	Pd/Si	300	0,8	24,2	75,0	—	—	—
	Pd/CaA	350	0,3	0,5	99,2	—	—	—
	Pd/CaA	350	1,1	0,8	98,1	—	—	—
	Pd/Si	400	2,6	—	97,2	—	—	—
	Pd/Si	400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

Каталитическое превращение углеводородов в токе водорода на палладиевых катализаторах в токе водорода

Дальше



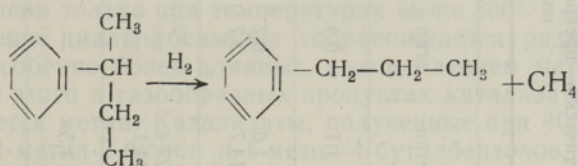
вызывает понижение содержания изопропилбензола в катализате с 98 до 0. При каталитическом разложении изопропилбензола возможны следующие реакции:



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:

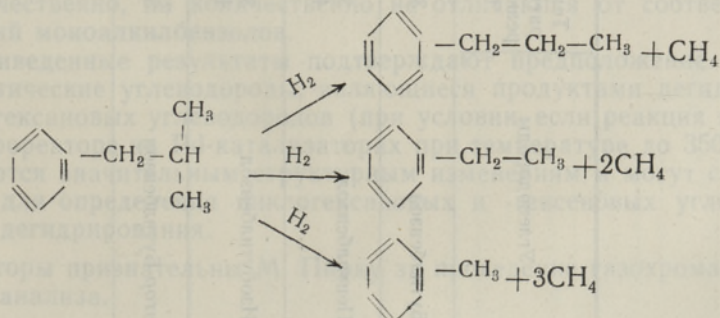


Таблица 3  
Каталитическое превращение бутил-, пентил-, втор-бутил- и изобутилбензолов  
на катализаторе Pd/Si в токе водорода

Углеводороды	Темпе- ратура реакции, °C	Состав катализата, %										
		метан	этан	пропан	бутан	бензол	толуол	этил- бензол	пропил- бензол	бутил- бензол	втор- бутил- бензол	пентил- бензол
Бутилбензол	350	1,1	0,4	0,2	—	2,8	—	—	—	95,5	—	—
Пентилбензол	350	1,6	0,7	0,5	0,5	0,4	1,0	0,2	—	—	—	95,2
	400	14,7	3,7	3,8	3,4	1,5	8,3	4,4	—	5,1	—	55,0
Изобутилбензол	350	23,4	—	—	—	—	3,8	35,9	—	—	—	—
	400	44,1	—	—	—	—	24,4	31,5	—	—	—	—
втор-Бутилбензол	350	1,5	—	—	—	0,9	0,4	1,0	15,9	—	—	80,3

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 больших 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 -гексеных 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	1,2-Диметилбензол	1,2-Диметилбензол
	Не идентифицировано	Не идентифицировано	Толуол
	Метан	Метан	Метан
1-Метил-2-этилбензол	1-Метил-2-этилбензол	1-Метил-2-этилбензол	1-Метил-2-этилбензол
	1,2-Диметилбензол	1,2-Диметилбензол	1,2-Диметилбензол
	Метан	Метан	Метан
1-Метил-2-пропилбензол	1-Метил-2-пропилбензол	1-Метил-2-пропилбензол	1-Метил-2-пропилбензол
	Не идентифицировано	Не идентифицировано	Не идентифицировано
	Метан	Метан	Метан
1-Метил-2-изопропилбензол	1-Метил-2-изопропилбензол	1-Метил-2-изопропилбензол	1-Метил-2-изопропилбензол
	Не идентифицировано	Не идентифицировано	Не идентифицировано
	Метан	Метан	Метан
1-Метил-2-бутилбензол	1-Метил-2-бутилбензол	1-Метил-2-бутилбензол	1-Метил-2-бутилбензол
	Не идентифицировано	Не идентифицировано	Не идентифицировано
	Метан	Метан	Метан

98,0	99,3	99,3	98,1
1,5	0,6	1,1	6,6
0,5	0,1	0,7	3,3
		0,3	3,0
			2,2
			0,2
			2,6
95,6	99,0	97,9	93,6
2,5	1,0	1,1	1,0
0,2		0,7	2,1
1,7		0,3	0,2
			0,3
			0,2
			2,2
96,2	98,7	97,9	93,6
1,1	1,3	1,1	1,0
0,4		0,7	2,1
0,3		0,3	0,2
0,6			0,3
0,2			0,2
1,0			2,6
82,1	98,6	97,9	93,6
6,6	0,8	1,1	1,0
3,3	0,3	0,7	2,1
3,0	0,3	0,3	0,2
2,2			0,3
0,2			0,2
2,6			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
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
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	I	III		
	1,4-Диметилбензол	2,0	86,4	84,3	86,9	1-Метил-4-этилбензол
	Метан	0,5	8,0	9,0	7,6	1,4-Диметилбензол
1-Метил-4-пропилбензол	1-Метил-4-пропилбензол	98,6	1-Метил-4-пропилбензол	95,3	84,0	
	Не идентифицировано	1,4	1,4-Диметилбензол	2,1	6,9	1-Метил-4-этилбензол
			Толуол	0,7	1,8	1,4-Диметилбензол
1-Метил-4-бутилбензол	1-Метил-4-бутилбензол	100,0	1-Метил-4-бутилбензол	99,0	84,5	
			1,4-Диметилбензол	0,5	4,6	1-Метил-4-пропилбензол
			Метан	0,4	1,0	1-Метил-4-этилбензол
1,2,3,5-Тетраметилбензол	1,2,3,5-Тетраметилбензол	100,0	1,2,3,5-тетраметилбензол	96,5	90,3	
			Триметилбензолы	2,5	5,6	1,2,3,5-Тетраметилбензол
			Метан	1,0	4,1	Метан
1,3,5-Триметил-2-этилбензол	1,3,5-Триметил-2-этилбензол	100,0	1,3,5-Триметил-2-этилбензол	99,5	93,3	
			Метан	0,5	1,3	1,2,3,5-Тетраметилбензол
					1,7	Триметилбензол
					3,7	Метан

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 hüdrokrakkimisreaktsioonide ja aromaatsete süsivesinike püsivuse kohta dehüdrogenimisel.

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.