

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН, С. САЛУСТЕ, И. РЕЙМАН

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 3. УГЛЕВОДОРОДЫ ЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА

Настоящая работа является продолжением предыдущих наших работ [1, 2] и посвящена исследованию превращений углеводородов циклогексанового ряда на палладиевых катализаторах в условиях микродегидрогенизационного катализа.

Экспериментальная часть

Чистота исходных циклогексановых углеводородов после их очистки методом препаративной газовой хроматографии составляла 99,9%. Только в изобутилциклогексане присутствовала примесь в количестве 3%.

Описание аппаратуры и методики работы приведено в [1, 2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты дегидрирования циклогексановых углеводородов на палладиевых катализаторах в токе водорода при температурах 250—400°С приведены в табл. 1—3.

Из данных табл. 1 видно, что реакция дегидрирования циклогексана и метилциклогексана, которая начинается уже при 250°, не идет полностью даже при 400°, когда в катализате остается 1% исходного углеводорода. В температурном интервале 300—325° метилциклогексан дегидрируется интенсивнее, чем циклогексан. При более высоких температурах эта разница исчезает. Реакции расщепления циклогексана и метилциклогексана начинаются при 400°.

Дегидрирование этилциклогексана сопровождается расщеплением этильной боковой цепи. При 400° количество газообразных продуктов расщепления составляет 15—19% и 12—14% для этилциклогексана и -гексена соответственно. Дегидрирование пропициклогексана на катализаторе Pd/Si при 400° приводит к образованию меньшего количества (8%) газообразных продуктов [3]. В результате расщепления этильной боковой цепи при температуре 400° на катализаторе Pd/Si из этилциклогексана образуется 15,3% метана, из 1- и 3-этилциклогексенов — соответственно 11,8% и 5,1% и из этилбензола — 3,0% [2, 3]. Очевидно, на расщепление этильной боковой цепи влияет структура цикла.

Катализатор Pd/Si обладает более сильным расщепляющим действием, чем Pd/CaA. Например, при температуре 350° на катализаторе

Pd/CaA из этил- и бутилциклогексанов газообразные продукты расщепления не образуются, на катализаторе Pd/Si выход их составляет 11% и 3,8% соответственно. Выход этилбензола на катализаторе Pd/Si достигает при оптимальных условиях 92,2%.

В некоторых опытах в катализатах этил- и бутилциклогексанов обнаружен циклогексан. Следовательно, можно предполагать, что отщепление алкильной группы при дегидрировании частично происходит до ароматизации. Образовавшийся при этом циклогексан в большей степени дегидрируется в бензол (табл. 1).

При разложении более высококипящих алкилциклогексанов в незначительных количествах образуются бензол и толуол. Соединения с более длинными боковыми цепями по-видимому более устойчивы к реакциям расщепления.

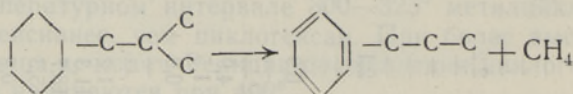
При дегидрировании 1,2-, 1,3-, 1,4-диметилциклогексанов выход соответствующих ароматических углеводородов составляет 97—98%; толуол и газообразные продукты расщепления образуются в незначительных количествах (табл. 2). Катализ диалкилбензолов показал, что среди них наиболее устойчивы 1,2-изомеры. В интервале 325—350° из 1,2-диметилциклогексана не образуются побочных продуктов (толуол и газообразные углеводороды), присутствующих в катализатах 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов.

При дегидрировании 1,2- и 1,4-диметилциклогексанов при 400° образуются газообразные продукты разложения — 2,0 и 3,1% соответственно. Дегидрирование 1,4-диметилциклогексана сопровождается отщеплением одной метильной группы и повышением содержания толуола в катализате при увеличении температуры реакции.

Соединения с разветвленной боковой цепью менее устойчивы в указанных условиях катализа, чем соединения с нормальной боковой цепью, как это уже было показано в работе [2].

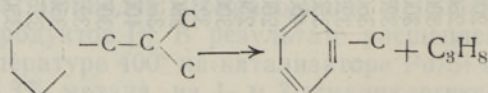
При температурах 300—325° ароматизируется до 94% изобутил- и бутилциклогексанов. Катализат этих углеводородов содержит еще не прореагировавший исходный углеводород (табл. 3). Газообразные продукты расщепления при этих температурах не образуются. Реакции расщепления протекают при 350°. Из соединений с изоалкильной группой образуется метан, этан и пропан и соответствующие ароматические углеводороды.

Среди продуктов расщепления изобутилциклогексана в катализате преобладает пропилбензол, следовательно можно предполагать, что в основном происходит реакция



с выделением метана.

Пропан образуется в результате реакции



В боковой цепи углеродные связи в α - β , β - γ -положениях имеют меньшие энергии разрыва, чем связь между углеродным атомом цикла и α -углеродным атомом боковой цепи.

Таблица 2

Каталитическое превращение диметилциклогексанов на палладиевых катализаторах в токе водорода

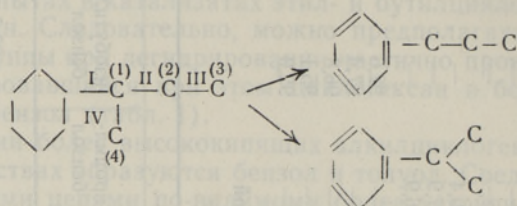
Углеводороды	Температура реакции, °С	Катализатор	Состав катализата, %									
			газообразные продукты	1,2-диметилциклогексан	1,3-диметилциклогексан	1,4-диметилциклогексан	1,2-диметилбензол	1,3-диметилбензол	1,4-диметилбензол	толуол		
1,2-Диметилциклогексан	325	Pd/CaA	—	6,6	—	—	—	93,4	—	—	—	—
	350	Pd/CaA	—	1,0	—	—	—	99,0	—	—	—	—
	400	Pd/Si	2,0	—	—	—	—	98,0	—	—	—	—
1,3-Диметилциклогексан	350	Pd/CaA	—	—	0,6	—	—	—	99,4	—	—	—
	325	Pd/Si	—	—	2,1	—	—	97,9	—	—	—	—
	350	Pd/Si	1,1	—	—	—	—	96,9	—	—	—	2,0
1,4-Диметилциклогексан	325	Pd/CaA	—	—	—	—	8,2	—	—	—	92,6	0,2
	350	Pd/CaA	—	—	—	—	2,0	—	—	—	97,4	0,6
	325	Pd/Si	0,3	—	—	—	2,1	—	—	—	96,8	0,8
	350	Pd/Si	2,9	—	—	—	—	—	—	—	95,1	2,0
	400	Pd/Si	3,1	—	—	—	—	—	—	—	92,0	4,9

Каталитическое превращение циклогексанов с разветвленной и ненасыщенной боковой цепью на палладиевых катализаторах в токе водорода

Углеводород	Температура реакции, °С	Катализатор	Состав катализата, %																	
			этан	пропан	изобутилоциклогексан	второбутилоциклогексан	бензол	толуол	этилбензол	пропилбензол	изобутилбензол	второбутилбензол								
Изобутилоциклогексан	300	Pd/Si	—	—	17,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	325	Pd/CaA	—	—	5,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	Pd/Si	2,0	—	—	—	—	—	0,4	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	Pd/Si	6,5	0,7	—	—	—	—	1,4	1,4	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
втор-Бутилоциклогексан	400	Pd/Si	0,6	—	—	—	—	—	1,4	1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	300	Pd/Si	—	—	—	6,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	350	Pd/Si	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	Pd/Si	13,2	0,8	—	—	—	—	1,5	0,3	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Винилциклогексан	400	Pd/Si	18,1	—	—	—	—	—	0,7	1,6	2,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	Pd/Si	3,8	2,3	—	—	—	—	0,6	26,3	55,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аллилоциклогексан	400	Pd/Si	0,9	1,1	—	—	—	—	7,8	1,1	5,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	400	Pd/Si	4,3	2,2	—	—	—	—	6,8	2,4	6,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Разложение втор-бутилциклогексана при температуре 350° приводит к образованию незначительных количеств бензола, толуола и этилбензола. При температуре 400° образуются еще изопропил- и пропилбензол в результате реакций

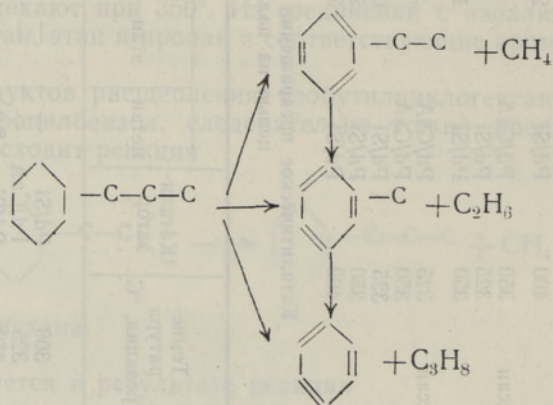


Пропилбензол присутствует в катализате в довольно больших количествах.

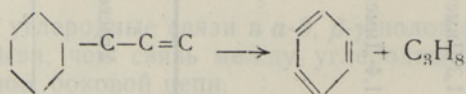
Отсюда следует, что углеродный атом (4) отщепляется легче, чем углеродный атом (3), находящийся в конце цепи. Следовательно, энергии отдельных связей увеличиваются в ряду IV < III < II < I.

Дегидрировались также винил- и аллилциклогексаны. Особо сильно расщепляется при этом первое соединение, из которого при температуре 400° образуется только 55% этилбензола. Это вполне согласуется с результатами дегидрирования этилциклогексана. Таким образом, можно предположить, что реакции дегидрирования предшествует реакция гидрирования исходного олефина.

Можно предполагать также, что в первой стадии дегидрирования аллилциклогексана происходит, аналогично винилциклогексану, гидрирование исходной аллильной группы и что состав катализата не отличается от состава дегидрогенизата пропилциклогексана. В действительности же катализаты этих двух соединений по составу различны. Например, в результате разложения пропилциклогексана при температуре 400° на катализаторе Pd/Si образуется меньше бензола, больше толуола и основным продуктом разложения является этилбензол соответственно реакции



При разложении аллилциклогексана при температуре 400° образуется больше бензола, чем толуола, следовательно в основном происходит реакция



В этом случае наглядно проявляется специфическое действие двойной связи, приводящее к расщеплению алкильной группы от углеродного атома цикла. Возможно, что боковая цепь может расщепляться до дегидрирования исходного цикла.

Авторы выражают благодарность М. Пирку за проведение газохроматографического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3 (1968).
2. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3 (1968).
3. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 4 (1968). (В печати).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/XII 1967

S. RANG, O. EISEN, S. SALUSTE, I. REIMAN

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLAADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

3. Tsükloheksaanirea süsivesinikud

Mikroreaktorgaasikromatograafilisel meetodil uuriti tsükloheksaanirea süsivesinike C₆—C₁₂ reaktsioone pallaadiumkatalüsaatoritel vesiniku voolus temperatuuril 250—400° C.

S. RANG, O. EISEN, S. SALUSTE, I. REIMAN

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

3. Alkylsubstituierte Cyclohexankohlenwasserstoffe

Es wurden die Reaktionen der Cyclohexankohlenwasserstoffe C₆—C₁₂ 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 Dehydrierungsreaktionen erörtert.