

О. ЭЙЗЕН, А. ИВАНОВ, А. ЯГОМЯГИ

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сообщение 13. Циклопентены в токе гелия

В предыдущем сообщении [1] были рассмотрены реакции углеводородов циклопентанового и 1- и 3-циклопентеновых рядов, протекающие в токе водорода в условиях микрореакторно-газохроматографического режима. Ниже приводятся результаты, полученные с циклопентенами в токе гелия.

Экспериментальная часть

Исследуемые углеводороды, аппаратура, катализаторы (0,65% Pt, 0,5% Pd и 5% Pd; силикагель ШСК, фракция 0,25—0,315 мм, ГОСТ 3956-54, производство завода химических реактивов), а также методика эксперимента описаны ранее [1, 2]. Скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин. Для анализа применялась газохроматографическая колонка длиной 6 м, заполненная 20% полигликоля 4000 на хромосорбе W, и колонка длиной 3 м, заполненная 10% апиезона L на целлите 545, внутренний диаметр колонок 4 мм, зернение носителей 60—80 меш.

По мере снижения активности катализаторы регенерировали воздухом при температуре опыта в течение 1 ч.

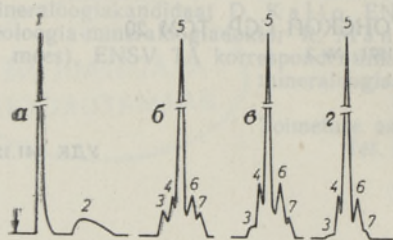
Известно, что изменение активности катализаторов в результате углеобразования происходит при проведении опытов в токе гелия значительно быстрее, чем в токе водорода [3]. Для того чтобы было возможно следить за изменением активности, опыты проводились путем введения в реактор серий последовательных импульсов исследуемого соединения.

Так как даже при относительно кратковременном контакте катализаторов с водородом каталитические реакции приобрели бы характер протекающих в токе водорода, то в наших опытах катализаторы после регенерирования дополнительной обработкой водородом не подвергались.

При проведении опытов придерживались температуры микрореактора 340—350°С, то есть близкой к оптимальной температуре дегидрогенизации циклогексанов и представляющей поэтому интерес с аналитической точки зрения.

Обсуждение результатов

При введении в микрореактор первых трех-четырех импульсов исследуемого соединения на хроматограммах наблюдаются пики двуокиси углерода и воды (рисунок а). Это является следствием окисления углеводорода под действием кислорода, присутствующего в свежерегенерированных катализаторах [4].

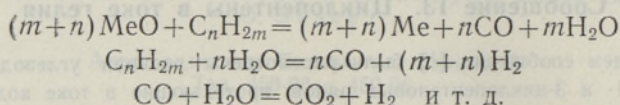


Хроматограммы катализата 1-этилциклопентена-1 на 0,65% Pt/SiO₂ при 340° С в токе гелия (6-метровая колонка, ПЭГ-4000).

a — Хроматограмма первых трех-четырех импульсов, *б, в, г* — хроматограммы пятого, шестого и седьмого импульсов.

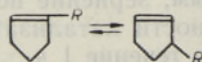
1 — CO₂, 2 — H₂O, 3 — этилциклопентан, 4 — 3-этилциклопентен-1, 5 — 1-этилциклопентен-1, 6 — этилиденциклопентан, 7 — этилциклопентадиен.

Одновременно с выделением CO₂ и H₂O в составе катализата наблюдается незначительное количество насыщенных углеводородов, образующихся под влиянием водорода, выделяющегося в результате сложного процесса восстановления катализатора



По прекращению выделения CO₂ и H₂O количество образующихся газообразных продуктов уменьшается из-за недостатка водорода в системе, необходимого для насыщения свободных радикалов, образующихся в процессе поликонденсации — углеобразования. Последние вместо того, чтобы стать источником газообразных продуктов, как это имело бы место в токе водорода, уплотняются, способствуя, таким образом, быстрому падению активности катализатора. В дальнейшем хроматограммы приобретают вид представленных на рисунке *б, в, г*.

На основании экспериментальных данных (табл. 1) обнаружено, что в выбранных условиях основной реакцией является изомеризация положения алкильного радикала



Отмеченная реакция мало зависит от исходного углеводорода. Некоторые отклонения результатов могут быть следствием колебания активности катализаторов [5], а также и различных скоростей протекания реакций при разных алкилциклопентенах, и поэтому для достижения термодинамического равновесия требуется несколько большее время контактирования с катализатором. Ввиду того, что применявшиеся в настоящей работе колонки не разделяли 3- и 4-алкилциклопентены, при достижении термодинамического равновесия надо считаться с возможностью наличия в смеси 4-алкилциклопентенов.

Продукты деструкции циклопентенового кольца, аналогичные продуктам гидрогенолиза циклопентанов в среде водорода, наблюдались в токе гелия в незначительном количестве только в течение первых импульсов, которые сопровождалась интенсивным выделением CO₂. По всей вероятности, разрыв циклопентенового кольца все же происходит и при этом образуются быстро полимеризующиеся свободные радикалы, обуславливающие углеобразование, которое, как было показано ранее [6], особенно интенсивно протекало в случае 1-метилциклопентена-1. Очевидно, это распространяется и на алкилциклопентены с более длинными радикалами.

Так как хроматограммы, полученные в результате применения платинового и двух палладиевых катализаторов, по форме мало отличались

Превращение циклопентенов на платиновом и палладиевом катализаторах в токе гелия

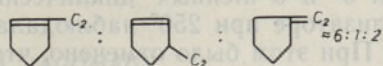
Углеводороды	Катализатор	Температура реактора, °С	Состав катализата, вес. %														1-Гексилциклопентен-1	1290																			
			газообразные продукты	метилциклопентан	3-метилциклопентен-1	1-метилциклопентен-1	х-метилциклопентан	этилциклопентан	3-этилциклопентен-1	1-этилциклопентен-1	этилдициклопентан	х-этилциклопентан	пропилциклопентан	3-пропилциклопентен-1	1-пропилциклопентен-1	пропилдициклопентан			х-пропилциклопентан	бутилциклопентан																	
Индексы удерживания	1, ПЭГ 4000, 150°	—	710	739	795	840	816	849	895	933	965	916	949	973	1007	1024	1043	1015	1049	1072	1095	1105	1110	1149	1167	1199	1200	1210	1249	1267	1290						
1-Метилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	—	2,1	83,5	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
Этилендициклопентан	0,65% Pt/SiO ₂	340	—	—	—	1,0	7,4	72,3	18,0	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
1-Этилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	0,4	—	—	3,0	9,9	64,3	19,7	2,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
	0,5% Pd/SiO ₂	350	—	—	—	—	10,1	63,1	26,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
1-Пропилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	7,6	70,2	10,4	9,6	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	0,5% Pd/SiO ₂	350	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,4	65,3	8,6	12,7	3,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	5,0% Pd/SiO ₂	350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,6	65,5	10,6	6,7	7,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
3-Пропилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,4	7,3	69,9	9,8	8,1	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	0,5% Pd/SiO ₂	350	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,0	66,3	10,5	6,7	3,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	5,0% Pd/SiO ₂	350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,8	64,9	10,7	8,3	6,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1-Бутилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	0,5% Pd/SiO ₂	350	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3-Бутилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1-Пентилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	0,5% Pd/SiO ₂	350	5,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	5,0% Pd/SiO ₂	350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3-Пентилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,5% Pd/SiO ₂	350	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5,0% Pd/SiO ₂	350	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-Гексилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,5% Pd/SiO ₂	350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5,0% Pd/SiO ₂	350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3-Гексилциклопентен-1	0,65% Pt/SiO ₂	340	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,5% Pd/SiO ₂	350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	5,0% Pd/SiO ₂	350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

5,2 7,7 63,2 23,2

3,3 22,9 50,2 23,4

друг от друга, то мы предположили, что описанная выше изомеризация положения алкильной группы алкилциклопентенов обусловлена не природой металла VIII группы, а носителем. Действительно, опыт с чистым силикагелем подтвердил это, при этом описанная выше изомеризация протекала не только в токе гелия, но даже и в токе водорода. Соответствующее соотношение 1-метилциклопентена-1 и 3-метилциклопентена-1 на силикагеле составляло при 350° в токе гелия 7,6 : 1, а в токе водорода 5,7 : 1.

На 0,65% платиновом катализаторе это соотношение составляло:



и было близко к равновесному, так как мало зависело от исходного углеводорода.

После продолжительной работы данного катализатора (6 месяцев) и ежедневного регенерирования воздухом при 450° количественный состав катализаторов алкилциклопентенов изменился. В случае исходного 1-алкилциклопентена-1 соотношение 1- и 3-изомеров составляло 12,5 : 1, а при исходном 3-алкилциклопентене-1 — 0,5 : 1. Это служит подтверждением тому, что изомеризация положения алкильного радикала происходит на силикагеле, поверхность которого постепенно блокируется продуктами поликонденсации, удаление которых в процессе регенерирования затруднено, так как для этого требуется контакт с платиной.

Таблица 2

Содержание 1-, 3-алкилциклопентенов и алкилиденциклопентана в катализате после продолжительной работы катализатора

Исходный углеводород	Состав катализата, вес %			Соотношение
	1-алкилциклопентен	3-алкилциклопентен	алкилиденциклопентан	
1-Метилциклопентен-1	94,4	5,6	—	17 : 1
Этилиденциклопентан	75,6	5,6	18,8	14 : 1 : 3
1-Этилциклопентен-1	75,0	6,0	19,0	12,5 : 1 : 3
3-Этилциклопентен-1	31,3	58,7	10,0	0,5 : 1 : 0,2
1-Пропилциклопентен-1	80,3	5,2	14,5	16 : 1 : 3
3-Пропилциклопентен-1	32,0	61,6	6,4	0,5 : 1 : 0,1

В табл. 2 приводится содержание 1- и 3-алкилциклопентенов, а также алкилиденциклопентана в катализате в зависимости от исходного углеводорода после продолжительной работы катализатора.

На свежем платиновом катализаторе наблюдалось незначительное перераспределение водорода, аналогичное «необратимому катализу Н. Зелинского».

Пик 3 на хроматограмме (рисунок) соответствует этилциклопентану, пик 7 — *x*-этилциклопентадиену-*xx*. Названные компоненты присутствовали в катализате в эквивалентных количествах, но содержание их очень быстро убывало.

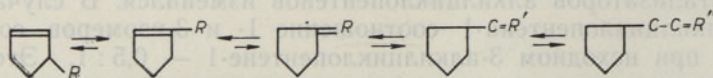
На палладиевом катализаторе протекание соответствующей реакции несколько отличается от описанной выше. В этом случае соответствующие циклопентаны не обнаружены. Наблюдалась только дегидрогенизация с образованием некоторого количества циклопентадиена. По-види-

тому, причиной отсутствия циклопентанов в катализате является выделяющийся в процессе дегидрогенизации водород, который тут же поглощается палладием.

В литературе [7-9] имеются данные о дегидрогенизации циклопентена по приведенной выше схеме, полученные проточным методом. Данные о дегидрогенизации и перераспределении водорода между молекулами алкилциклопентенов, полученные импульсным методом, публикуются впервые.

В работах Р. Левиной с сотрудниками [10, 11] при исследовании контактной изомеризации 5- и 6-членных циклических углеводородов на алюмохромовом катализаторе при 250° наблюдалась миграция двойной связи по цепи в цикл. При этом было отмечено, что 1-этилциклопентен-1 не изменялся.

В условиях наших опытов для соединений с числом углеродных атомов в боковой цепи более одного наблюдалась миграция двойной связи по цепи, которую можно выразить следующей схемой:



Весьма вероятно, что в данном случае достигается состояние, близкое к равновесному.

На основании результатов настоящей работы можно сделать вывод, что механизм реакций, протекающих с циклопентенами на платиновом катализаторе, в некоторой степени похож на механизм реакций циклогексенов. Однако дезактивация катализатора протекает настолько быстро, что основной реакцией является изомеризация положения двойной связи.

Изменение характера реакции, наступающее по мере дезактивации катализатора, наблюдалось нами уже ранее [12] на примере циклогексена и 1-метилциклогексена-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен О., Иванов А., Ягомяги А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, № 2, 116 (1971).
2. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 217 (1968).
3. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **18**, 218 (1969).
4. Славинский М. П., Физико-химические свойства элементов, М., 1952, с. 658, 688.
5. Адаменкова М. А., Полторак О. М., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 3, 9 (1969).
6. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **18**, 353 (1969).
7. Балландин А. А., Федоров В. С., Докл. АН СССР, **30**, 21 (1941).
8. Платэ А. Ф., Ж. общей химии, № 15, 156 (1945).
9. Шуйкин Н. И., Нарышкина Т. И., Докл. АН СССР, **120**, 351 (1959).
10. Левина Р. Я., Мезенцева Н. Н., Акишин П. А., Ж. общей химии, **23**, 562 (1953).
11. Левина Р. Я., Мезенцева Н. Н., Акишин П. А., Вестн. МГУ, Сер. 2, Химия, № 10, 109 (1949).
12. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **19**, 15 (1970).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/XII 1970

O. EISEN, A. IVANOV, A. JAGOMAGI

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLAADIUM- JA PLATINAKATALUSAATORITEL

13. Tsüklopenteenid heeliumi voolus

Impulssmeetodil uuriti tsüklopenteenide muundumist Pt- ja Pd-katalüsaatoreil He voolus temperatuuridel 340—350° C.

O. EISEN, A. IWANOW, A. JAGOMAGI

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

13. Cyclopentene im Heliumstrom

Es wurden die Reaktionen einiger 1- und 3-Cyclopentene an Platin- und Palladium-Silicagel im Heliumstrom bei 340—350° C mittels einer Impulsmethode untersucht.

Wegen der sehr intensiven Kohlenbildung beobachtet man keine Hydrogenolyse vom Cyclopentenring. Die Wirkung des Silicagelträgers beobachtet man an der 1—3-Isomerisation der Doppelbindung im Ring, die dabei nahezu das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Dabei verläuft auch eine Migration der Doppelbindung in die Seitenkette.

In geringem Maße findet auf dem Platinkatalysator eine Disproportionierung des Wasserstoffes statt, dabei werden äquivalente Mengen von Cyclopentan und Cyclopentadien gebildet. Die entsprechende Reaktion auf dem Palladiumkatalysator wird nur durch die Dehydrogenation und Cyclopentadienbildung begrenzt.