

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

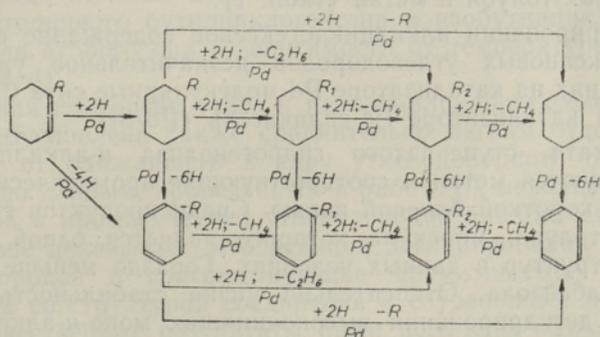
СООБЩЕНИЕ 4. ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Исследуются превращения углеводородов циклогексенового ряда на палладиевых катализаторах в условиях микродегидрогенизационного катализа. Подобные данные в литературе отсутствуют.

Характеристика исходных индивидуальных циклогексенов приведена в наших работах [1-3]. Изготовление катализаторов и методика работы описаны в [4, 5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают результаты дегидрирования 1- и 3-*n*-алкилциклогексенов на палладиевых катализаторах в токе водорода (табл. 1-3), в катализатах отсутствуют исходные циклогексеновые углеводороды, которые в данных условиях полностью подвергаются гидрогенизации и дегидрогенизации согласно следующей схеме:



Можно предполагать, что реакции происходят не отдельно, а составляют общую сложную систему, в зависимости от условий катализа и структуры исходных циклогексенов.

Основными реакциями являются гидрогенизация и дегидрогенизация соединений циклогексенового ряда. С точки зрения аналитического определения циклогексеновых углеводородов особенно важно знать условия гидрогенолиза как цикла, так и боковых цепей. Разложения цикла в выбранных нами условиях не наблюдалось. Данные о составе продуктов реакции (табл. 1-4) позволяют сделать выводы лишь о конеч-

Таблица 1

Результаты дегидрирования метил- и этилциклогексенов на палладиевом катализаторе в токе водорода

Соединение	Температура, °С	Катализатор	Состав продуктов катализа, %					
			сумма газообразных продуктов C ₁ —C ₄	метилциклогексан	этилциклогексан	бензол	толуол	этилбензол
1-Метилциклогексен-1	325	Pd/Si	1,1	2,5	—	0,6	95,8	—
	350	Pd/Si	5,3	0,6	—	0,7	93,4	—
	325	Pd/CaA	—	16,4	—	—	83,6	—
	350	Pd/CaA	—	1,1	—	0,5	98,4	—
3-Метилциклогексен-1	325	Pd/Si	2,9	2,0	—	2,0	93,1	—
	350	Pd/Si	3,7	—	—	2,6	93,7	—
	325	Pd/CaA	—	19,7	—	—	80,3	—
	350	Pd/CaA	—	4,2	—	—	95,8	—
1-Этилциклогексен-1	300	Pd/Si	2,4	—	9,8	—	—	87,8
	325	Pd/Si	7,1	0,7	0,5	3,3	29,4	59,0
	350	Pd/Si	8,2	—	—	1,0	32,1	58,7
	325	Pd/CaA	—	—	13,1	—	2,8	84,1
	350	Pd/CaA	6,5	—	0,5	0,7	11,2	81,1
	400	Pd/CaA	11,8	—	—	2,6	20,0	65,6
3-Этилциклогексен-1	300	Pd/Si	1,2	—	14,4	1,5	1,9	81,0
	325	Pd/Si	7,5	0,3	0,8	3,6	21,5	66,3
	350	Pd/Si	7,1	0,1	—	6,2	29,4	57,2
	350	Pd/CaA	3,0	—	—	4,3	9,3	82,4
	400	Pd/CaA	5,1	—	—	7,1	7,8	80,0

ных результатах реакций. Заключение о порядке протекания реакций и о промежуточных стадиях последних будут опубликованы позднее.

При дегидрировании метил- и этилциклогексенов последние разлагаются более интенсивно. Дегидрирование 1- и 3-этилциклогексенов при температурах выше 300°С сопровождается нежелательными побочными реакциями, в результате чего продукты катализа содержат в значительных количествах толуол и метан (табл. 1).

При дегидрировании алкилциклогексенов содержание соответствующих циклогексановых углеводородов незначительное уже при 350°. Выход последних на катализаторе Pd-молекулярные сита CaA (Pd/CaA) выше, чем на катализаторе Pd-силикагель (Pd/Si).

В результате ступенчатого гидрогенолиза *n*-алкилциклогексенов C₉—C₁₁ образуются метан и соответствующие ароматические углеводороды с более короткой боковой цепью. Среди продуктов гидрогенолиза преобладает толуол, молекула которого является одной из наиболее стабильных структур в данных условиях. Гораздо меньше в продуктах катализа этилбензола. Относительно низка стабильность пропильной группы. При дегидрировании высококипящих моно-*n*-алкилциклогексенов (C₁₂—C₁₄) в катализате присутствуют низкокипящие ароматические углеводороды. Более высокомолекулярные промежуточные соединения отсутствуют. Например, в катализате 1- и 3-октилциклогексенов не были обнаружены гексил- и гептилбензолы. В незначительных количествах присутствовали в этом же катализате *n*-пентил- и *n*-бутилбензолы.

Существенных различий в реакциях дегидрирования 1- и 3-*n*-алкилциклогексенов в общем не наблюдается. Различие состоит лишь в том, что 3-алкилзамещенные циклогексеновые углеводороды с длинными боковыми цепями при 350° оказываются более устойчивыми, чем 1-алкилзамещенные.

Таблица 2

Результаты дегидрирования *n*-пропил-, *n*-бутил- и *n*-пентилциклогексенов на палладиевом катализаторе в токе водорода

Соединение	Температура, °С	Катализатор	Состав продуктов катализа, %									
			сумма газообразных продуктов C ₁ —C ₄	бензол	толуол	этилбензол	пропилциклогексан	пропилбензол	бутилциклогексан	бутилбензол	пентилциклогексан	пентилбензол
1-Пропилциклогексен-1	325	Pd/CaA	—	2,7	1,4	0,7	4,2	91,0	—	—	—	—
	350	Pd/CaA	4,3	3,3	6,2	5,4	—	80,8	—	—	—	—
	325	Pd/Si	5,3	0,3	0,5	0,9	0,5	92,5	—	—	—	—
	350	Pd/Si	8,3	0,5	6,4	6,1	—	78,7	—	—	—	—
1-Бутилциклогексен-1	325	Pd/Si	5,9	0,2	0,9	0,4	—	2,2	1,6	88,8	—	—
	350	Pd/Si	11,8	1,6	4,1	1,0	—	4,1	—	77,4	—	—
1-Пентилциклогексен-1	325	Pd/CaA	4,4	0,3	2,9	0,9	—	—	—	—	2,6	88,9
	350	Pd/CaA	7,5	0,8	7,0	2,7	—	1,2	—	1,5	—	79,3
	325	Pd/Si	7,7	—	1,9	—	—	—	—	—	1,1	89,3
	350	Pd/Si	7,8	0,2	2,6	0,8	—	—	—	2,9	—	85,7
3-Пентилциклогексен-1	325	Pd/Si	1,4	0,4	0,5	—	—	—	—	—	1,1	96,6
	350	Pd/Si	8,9	—	2,3	0,4	—	—	—	2,2	—	86,2

Относительно низкой устойчивостью обладают циклогексеновые углеводороды с разветвленной боковой цепью. При дегидрировании изопропилциклогексена главными продуктами реакции являются изопропил- и этилбензолы (табл. 4).

Дегидрирование 1- и 3-изобутилциклогексенов при 325° приводит к образованию в незначительных количествах пропилбензола, толуола и бензола. При 350° реакция образования названных ароматических углеводородов протекает более интенсивно.

При разложении вторичного бутилциклогексена происходит в основном расщепление метиловой группы, связанной с ближайшим к ядру атомом углерода боковой цепи. Сравнивая степень протекания гидролиза у вторичного бутилциклогексена и изобутилциклогексена, находим, что для второго она в зависимости от температуры в 2—4 раза меньше (табл. 4).

Интенсивная конверсия этил- и изопропилциклогексенов в толуол и этилбензол обусловлена также сравнительно легким отделением метиловых групп от ближайшего к ядру углеводородного атома боковой цепи. Согласно данным, приведенным в работе [9], механизм разложения циклогексенов и ароматических углеводородов аналогичен.

Изложенное показывает, что реакция дегидрирования циклогексеновых углеводородов в соответствующие ароматические углеводороды тесно связана со структурой соединения и с условиями катализа. Наилучшие количественные результаты были получены нами на катализаторах Pd/CaA при 325—350° и на катализаторах Pd/Si при 300—325°.

Более стабильными в указанных условиях катализа являются циклогексеновые углеводороды с короткими боковыми цепями. Удлинение боковой цепи сопровождается уменьшением ее устойчивости. Сочетая подходящие оптимальные условия дегидрирования, можно и в последнем случае достигнуть степени ароматизации до 85—90% без разложения боковой цепи. Наиболее неустойчивыми оказываются изоалкилциклогексены.

На основе приведенных результатов можно выбрать оптимальные условия для количественного дегидрирования углеводородов циклогек-

Таблица 4

Результаты дегидрирования изопропил-, изобутил- и втор-бутилциклогексенов на палладиевом катализаторе в токе водорода

Соединение	Темпера- тура, °С	Катали- затор	Сумма газо- образных C ₁ -C ₄ продуктов	Бензол	толуол	этил- бензол	Состав продуктов катализа, %															
							изопропил- циклогексан	изопропил- бензол	изобутил- бензол	Бензол	изобутил- бензол	Бензол	изобутил- бензол	Бензол	изобутил- бензол	Бензол	изобутил- бензол					
1-Изопропилцик- логексен-1	300	Pd/Si	3,1	—	—	3,8	7,9	85,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	325	Pd/CaA	8,7	1,0	—	11,8	2,6	74,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	325	Pd/Si	8,4	1,5	—	28,9	0,5	60,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/CaA	6,8	0,5	—	10,2	—	37,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/Si	36,7	0,3	—	12,0	—	13,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
400	Pd/Si	48,0	1,7	—	50,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
3-Изопропилцик- логексен-1	300	Pd/Si	1,8	—	—	2,5	5,7	90,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/CaA	6,1	0,4	—	20,4	—	71,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/Si	8,1	0,7	—	27,9	—	61,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1-Изобутилцик- логексен-1	325	Pd/CaA	3,2	0,5	0,4	—	—	—	—	—	—	—	90,3	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/CaA	5,2	1,2	2,3	—	—	—	—	—	—	—	80,8	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/Si	7,0	0,8	2,3	—	—	—	—	—	—	—	79,2	—	—	—	—	—	—	—		
3-Изобутилцик- логексен-1	325	Pd/CaA	3,2	0,6	0,6	—	—	—	—	—	—	—	88,9	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/CaA	6,7	1,2	3,0	—	—	—	—	—	—	—	78,9	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/Si	7,3	1,5	3,7	—	—	—	—	—	—	—	78,2	—	—	—	—	—	—	—		
3-втор-Бутил- циклогексен-1	325	Pd/CaA	3,8	—	—	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/CaA	4,5	—	—	1,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	350	Pd/Si	7,1	0,8	0,4	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
																				9,3	77,4	
																					0,9	78,3
																					1,8	67,1

сенового ряда в ароматические углеводороды на палладиевых катализаторах.

Авторы благодарят С. Салусте, М. Пирка, Т. Ламбура и Э. Моосер за участие в экспериментальной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липпмаа Э., Ранг С., Эйзен О., Пускар Ю., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **15**, № 4, 615 (1966).
2. Эйзен Ю., Ранг С., Каск В., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 2, 101 (1967).
3. Эйзен Ю., Ранг С., Каск В., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 3, 194 (1967).
4. Ранг С., Эйзен О., Кунигас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 217 (1968).
5. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 225 (1968).

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
21/XII 1967

S. RANG, O. EISEN

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

4. Tsüklohekseenirea süsivesinikud

Mikroreaktorgaasikromatograafilisel meetodil uuriti tsüklohekseenirea süsivesinike C₇—C₁₄ reaktsioone pallaadiumkatalüsaatoritel vesiniku voolus temperatuuril 300—400° C.

S. RANG, O. EISEN

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

4. Alkylsubstituierte Cyclohexenkohlenwasserstoffe

Es wurden die Reaktionen der Cyclohexenkohlenwasserstoffe C₇—C₁₄ am Palladium-Silicagel und Palladium-Molekularsieben CaA im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 300—400° C mit Hilfe der mikroreaktorgaschromatographischen Methode untersucht.

Auf Grund der individuellen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurden die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Dehydrierungsreaktionen erörtert.