EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1968, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1968.4.02

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 5. ЦИКЛОПЕНТАНЫ И -ПЕНТЕНЫ

Приводятся результаты изучения реакций циклопентановых и -пентеновых углеводородов на палладиевых катализаторах в токе водорода при температурах 300—400° С.

Экспериментальная часть

Углеводороды циклопентенового ряда были синтезированы дегидроксилированием соответствующих спиртов. 1-Алкилциклопентены очищались на препаративном хроматографе ПГК-1, на 2—6-метровых колонках с твином 80 или полиэтиленгликолем 4000. Содержание примесей в очищенных углеводородах, которое определялось с помощью 40-метровой капиллярной колонки с триэтиленгликольдибутиратом, не превышало 0,2%.

Циклопентановые углеводороды синтезировались гидрированием циклопентеновых углеводородов на палладиевом катализаторе в растворе этанола и очищались также методом препаративной газовой хроматографии. Содержание примесей в очищенных соединениях не превышало 0,1%.

Анализ газообразных и жидких продуктов катализа проводился на приборе, состоящем из двух газовых хроматографов УХ-1 [1].

Результаты приведены в табл. 1—3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Точность определения шестичленных нафтенов методом их дегидрирования в ароматические углеводороды зависит от многих факторов. Результаты данной работы позволяют оценить пределы ошибок, возникающих в результате нежелательных побочных реакций, главным образом реакций ароматизации циклопентановых и -пентеновых углеводородов. Реакция ароматизации циклопентановых углеводородов при 350° протекает в незначительной степени (табл. 1).

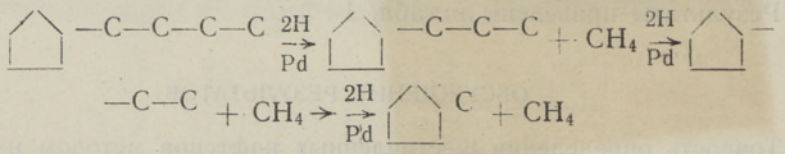
Общее количество ароматических углеводородов, образующихся из циклопентановых углеводородов, не превышает 1—3%. На катализаторе Pd-молекулярные сита CaA (Pd/CaA) ароматизация циклопентановых углеводородов происходит сильнее, чем на катализаторе Pd-силикагель (Pd/Si).

Таблица 1

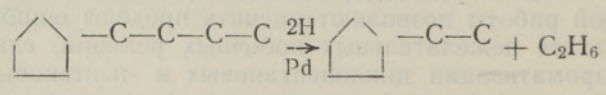
Каталитические превращения циклопентановых углеводородов на палладиевых катализаторах в токе водорода

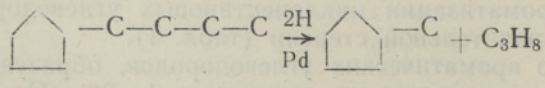
Углеводороды	Температура реактора, °С	Катализатор	Состав катализата, %										
			метан	этан	пропан	бутан	пентан	циклопентан	метилциклопентан	этилциклопентан	пропилциклопентан	бутилциклопентан	разные соединения
Циклопентан	300	Pd/Si	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—	—
	350	Pd/Si	—	—	—	—	0,6	99,4	—	—	—	—	—
	400	Pd/Si	4,6	0,3	0,6	—	29,4	65,1	—	—	—	—	—
Метилциклопентан	300	Pd/Si	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—	—
	350	Pd/Si	0,9	0,1	—	—	—	—	99,0	—	—	—	—
	400	Pd/Si	7,8	1,4	0,8	—	—	—	70,6	—	—	—	Гексаны — 19,4
Этилциклопентан	300	Pd/Si	0,5	—	—	—	—	—	—	99,5	—	—	—
	325	Pd/Si	—	—	—	—	—	—	—	98,3	—	—	Не установлено — 1,7
	350	Pd/CaA	0,2	—	—	—	—	—	—	99,8	—	—	—
	350	Pd/Si	2,2	0,6	—	—	—	—	7,0	89,0	—	—	Толуол — 1,2
	400	Pd/CaA	7,5	0,7	0,4	—	—	—	2,6	86,0	—	—	„ — 2,8
	400	Pd/Si	6,6	1,1	0,1	—	—	—	13,6	78,6	—	—	—
Пропилциклопентан	300	Pd/Si	0,1	—	—	—	—	—	—	—	99,9	—	—
	325	Pd/Si	—	—	—	—	—	—	—	—	99,1	—	Не установлено — 0,9
	350	Pd/CaA	1,0	0,4	0,2	—	—	—	0,3	1,1	95,2	—	Ароматические — 1,8
	350	Pd/CaA	3,0	—	—	—	—	—	—	—	97,0	—	—
	350	Pd/Si	3,2	0,7	—	—	—	—	0,3	5,0	89,5	—	Ароматические — 1,3
	350	Pd/Si	0,5	0,4	—	—	—	—	—	—	99,1	—	—
	400	Pd/Si	17,6	3,3	1,9	—	—	—	4,3	18,8	53,4	—	Не установлено — 0,7
Бутилциклопентан	300	Pd/Si	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	99,4	—
	350	Pd/Si	0,5	0,1	—	—	—	—	—	—	—	99,4	—
	400	Pd/Si	32,2	3,6	9,1	1,1	—	—	5,0	3,3	5,3	40,4	—

При температурах 300—325° в указанных условиях не происходит расщепления циклопентанового кольца (табл. 1). Главным продуктом расщепления является метан. Очевидно, основная схема разложения имеет следующий вид:

(1) 

Менее интенсивно протекают следующие реакции:

(2) 

(3) 

При 400° реакции разложения протекают уже сильнее, удлинение боковой цепи приводит к более интенсивному разложению углеводородов циклопентанового ряда (см. табл. 2).

Таблица 2

Конверсия циклопентановых углеводородов на катализаторе

Углеводороды	Количество исходного углеводорода в катализате, %		
	300°	350°	400°
Циклопентан	98,8—100,0	99,4	65,1
Метилциклопентан	100,0	85,0—99,0	70,6
Этилциклопентан	99,5	96,0	65,0
Пропилциклопентан	99,9	87,0—99,1	53,4
Бутилциклопентан	99,4	99,4	40,4

Из табл. 3 видно, что при температуре 300° циклопентеновое кольцо почти не подвергается реакции расщепления и катализат состоит на 98,4—100% из соответствующих циклопентановых углеводородов.

Учитывая большую скорость реакции гидрирования, можно предполагать, что при катализе в токе водорода не отмечается существенных различий в превращениях циклопентановых и циклопентеновых углеводородов. Эта закономерность действительно наблюдается.

Расщепление боковых цепей циклопентенов происходит по приведенным схемам (1)—(3). При разложении этилциклопентена при 400° главными газовыми продуктами являются метан и этан, пропилциклопентена — метан, этан и пропан, а бутил- и пентилциклопентенов — метан, этан, пропан и бутан.

Среди газообразных продуктов разложения преобладает метан, выход которого превышает суммарный выход остальных газообразных компонентов (табл. 3).

Влияние циклопентенового кольца должно отражаться в относительных выходах газообразных продуктов, получаемых в результате расщепления связи между α и β углеродных атомов боковой цепи. Таким образом, при разложении боковой цепи *н*-пропилциклопентена должен образоваться этан, *н*-бутил- и *н*-пентилциклопентенов — соответственно пропан и бутан.

Таблица 3

Каталитические превращения циклопентеновых углеводородов на палладиевых катализаторах в токе водорода

Углеводороды	Температура реактора, °С	Катализатор	Состав катализата, %													
			метан	этан	пропан	бутан	пентан	циклопентан	метилциклопентан	этилциклопентан	пропилциклопентан	бутилциклопентан	пентилциклопентан	ароматические углеводороды	не идентифицировано
1-Этилциклопентен-1	300	Pd/Si	—	—	—	—	—	—	—	98,4	—	—	—	—	1,6
	350	Pd/CaA	5,2	—	—	—	—	—	—	94,8	—	—	—	—	—
	400	Pd/Si	8,0	0,8	0,4	—	—	—	5,4	78,9	—	—	—	3,0	3,5
1-Пропилциклопентен-1	300	Pd/Si	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0		—	—	14,6
	350	Pd CaA	—	—	—	—	—	—	—	—	85,4		—	—	—
	400	Pd/Si	4,1	1,3	0,3	—	—	—	0,7	2,9	83,7	—	—	3,0	4,0
	400	Pd/CaA	2,1	2,0	0,3	—	—	—	—	—	82,0	—	—	4,8	8,8
1-Бутилциклопентен-1	300	Pd/Si	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—	—
	400	Pd/Si	3,2	0,9	0,8	0,6	—	—	0,5	0,4	2,0	85,3	—	—	6,3
1-Пентилциклопентен-1	300	Pd/Si	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	—	—
	400	Pd/Si	4,8	1,4	1,1	1,0	—	—	—	—	—	—	91,7	—	—
	400	Pd/Si	5,6	0,9	1,1	1,0	—	—	0,4	0,5	—	—	90,5	—	—

Как показывает табл. 3, выходы отдельных газообразных компонентов находятся в полном согласии с вышесказанным. Образование метана происходит на основе закономерностей, описанных в наших предыдущих работах [1, 2]. Поэтому в продуктах расщепления присутствуют низкокипящие гомологи углеводородов циклопентанового ряда.

При разложении 1-*н*-пентилциклопентена-1 образуются в небольших количествах метил- и этилциклопентаны, более высококипящие алкилциклопентаны не были обнаружены.

Выход ароматических углеводородов, образующихся из циклопентенов при 400°, не превышает 5%, а при более низких температурах он значительно меньше.

Расщепление боковых цепей циклопентановых углеводородов происходит в большей степени, чем гидрогенолиз самого цикла.

Из изложенного следует, что в условиях аналитического определения циклогексановых углеводородов дегидрированием в ароматические на описанном катализаторе (при температурах 300—350°) не происходит заметного расщепления и ароматизации циклопентановых и циклопентеновых углеводородов. Следовательно, присутствие в анализируемой смеси углеводородов циклопентанового или циклопентенового ряда заметного влияния на точность результатов определения циклогексановых углеводородов описанным методом не оказывает, и этим фактором практически можно пренебречь.

Авторы выражают благодарность М. Пирку за участие в экспериментальной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 225 (1968).
2. Ранг С., Эйзен О., Салусте С., Рейман И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 236 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/XII 1967

S. RANG, O. EISEN

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLAADIUM- JA PLAATINAKATALÜSAATORITEL

5. Tsüklopentaanid ja -penteenid

Mikroreaktorgaasikromatograafilisel meetodil uuriti tsüklopentaani ja -penteeni süsivesinike C_5—C_{10} reaktsioone pallaadiumkatalüsaatoritel vesiniku voolus temperatuuril 300—400° C.

S. RANG, O. EISEN

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

5. Cyclopentane und -pentene

Es wurden die Reaktionen der Cyclopentankohlenwasserstoffe C_5—C_{10} an 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.