

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ И ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

СООБЩЕНИЕ 6. *n*-АЛКАНЫ И *n*-АЛКЕНЫ

Исследованию возможностей применения микроаналитического гидрирования олефинов в сочетании с газовой хроматографией, как вспомогательного метода при анализе сложных углеводородных смесей, посвящен ряд работ [1-8]. Больше внимания уделялось изучению превращений олефинов на платиновых катализаторах [1, 2]. Каталитические свойства палладиевых катализаторов изучены меньше [9].

По нашим данным, в литературе не имеется сведений о превращениях *n*-алканов и *n*-алкенов на указанных катализаторах при более высоких температурах, т. е. в условиях аналитического дегидрирования методом реакционной газовой хроматографии.

В данной статье приводятся результаты изучения реакций *n*-алканов и *n*-алкенов на катализаторе палладий на силикагеле в токе водорода при 350—400°С.

Экспериментальная часть

Продажные нормальные алканы C_6 — C_{12} (ч.) очищались ректификацией и методом препаративной газовой хроматографии. Нормальные 1-алкены C_9 — C_{12} синтезировались из 1-алкинов путем их гидрирования в жидком аммиаке металлическим натрием [10] и очищались аналогично *n*-алканам.

Содержание примесей в очищенных *n*-алканах и *n*-1-алкенах не превышало 0,1%.

Изготовление катализатора и методика работы описаны в [11]. Результаты приведены в таблице.

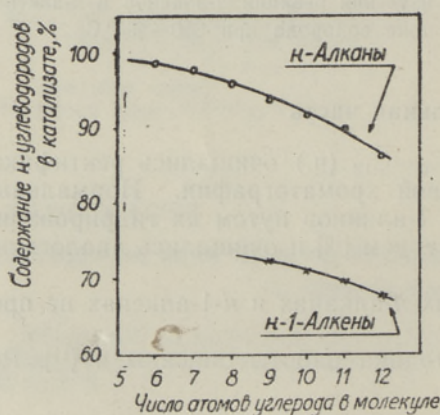
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных, приведенных в таблице, видно, что при выбранных условиях на палладиевом катализаторе при 350° нормальные алканы не подвергаются реакциям расщепления и ароматизации. При 400° образуются жидкие и газообразные продукты гидрогенолиза. С повышением молекулярного веса (см. рисунок) реакции разложения происходят более интенсивно.

При разложении *n*-алканов в катализате присутствуют все более низкокипящие *n*-алканы, начиная с метана. Среди них преобладает *n*-алкан, содержащий в цепи на один атом углерода меньше, чем исход-

Состав катализаторов *n*-алканов и *n*-алкенов на катализаторе Pd/Si в токе водорода, %

Исходные углеводороды	Температура катализа, °C	Метан	Этан	Пропан	<i>n</i> -Бутан	<i>n</i> -Пентан	<i>n</i> -Гексан	<i>n</i> -Гептан	<i>n</i> -Октан	<i>n</i> -Нонан	<i>n</i> -Декан	<i>n</i> -Ундекан	<i>n</i> -Додекан	Изосоединения
<i>n</i> -Гексан	400 350	0,8 —	— —	— —	— —	— —	99,7 100,0	— —	— —	— —	— —	— —	— —	0,5 —
<i>n</i> -Гептан	400 350	1,2 —	— —	— —	— —	— —	— 100,0	99,0 —	— —	— —	— —	— —	— —	0,8 —
<i>n</i> -Октан	400 350	1,8 —	— —	— —	— —	— —	0,1 —	1,6 100,0	96,5 —	— —	— —	— —	— —	— —
<i>n</i> -Нонан	400 400 400 350	2,0 2,2 2,4 —	0,5 0,3 0,4 —	0,1 0,2 0,2 —	— — — —	0,2 0,2 0,3 —	0,2 0,2 0,4 —	0,5 2,7 0,7 —	2,6 93,7 93,7 92,3	93,9 — — 100,0	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —
<i>n</i> -Декан	400 400 350	2,0 2,6 —	0,6 0,5 —	0,2 0,4 —	— — —	0,3 0,3 —	0,3 0,2 —	0,6 0,7 —	2,3 2,7 —	92,9 91,7 100,0	— — —	— — —	— — —	0,5 0,7 —
<i>n</i> -Ундекан	400 400 350	3,2 3,7 —	0,3 0,5 —	0,4 0,4 —	0,3 0,4 —	0,3 0,4 —	0,2 0,4 —	0,3 0,4 —	0,6 0,9 —	2,5 3,4 100,0	90,7 87,6 —	— — —	— — —	1,0 1,5 —
<i>n</i> -Додекан	400 350	4,7 —	0,5 —	0,5 —	0,3 —	0,9 —	1,0 —	1,1 —	0,7 —	0,6 —	0,9 —	1,8 100,0	86,1 —	0,9 —
<i>n</i> -Нонен-1	400 400	— 20,4	14,6 6,9	— 3,3	— 1,8	1,4 2,1	1,8 3,7	1,7 2,0	4,8 4,8	72,3 51,2	— —	— —	— —	3,4 3,8
<i>n</i> -Децен-1	400 400	7,3 8,2	2,7 2,9	1,1 1,2	— —	2,0 2,5	3,1 3,8	4,0 4,6	1,0 1,2	3,2 3,7	71,0 69,2	— —	— —	4,6 2,7
<i>n</i> -Ундецен-1	400	7,0	2,3	1,3	—	4,0	2,6	4,2	5,7	0,7	2,1	69,7	—	0,4
<i>n</i> -Додецен-1	400	—	14,3	—	—	1,6	4,9	3,1	1,7	0,6	1,0	2,5	68,0	2,3



ный. Изоалканы имеют такой же молекулярный вес, что и исходный *n*-алкан. Изоалканов с меньшим молекулярным весом идентифицировать не удалось.

Гидрогенолиз углеводородов нормального строения на катализаторе Pd-силикагель в токе водорода при 400°.

Суммарное содержание изо соединений в катализатах *n*-алканов и *n*-алкенов составляет соответственно 0,5—1,5 и 0,4—4,6%.

Эти результаты согласуются с данными о неизомеризующих действиях катализатора Pt-силикагель в отношении *n*-гептана при 427° [12].

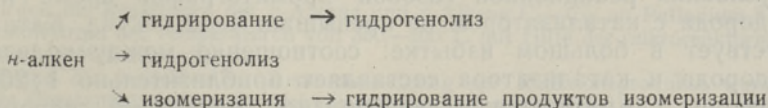
Выход газообразных углеводородов C₁—C₄ увеличивается с повышением молекулярного веса *n*-алкана и составляет 0,8 и 6% для *n*-гексана и *n*-додекана соответственно. При разложении *n*-алкенов выход газообразных продуктов больше и достигает 10—15%. По качественному составу катализаты *n*-алканов и *n*-алкенов не отличаются. Основное различие отмечается в количественном составе катализатов.

Гидрогенолиз *n*-алкенов сопровождается более высокими выходами низкомолекулярных углеводов, чем гидрогенолиз *n*-алканов. Это согласуется с данными литературы о более интенсивном разложении *n*-гексадецена по сравнению с *n*-гексадеканом [13].

При катализе *n*-алкенов образуется также в 3—5 раз больше изо соединений по сравнению с *n*-алканами. Это свидетельствует о более высокой реакционной способности *n*-алкенов.

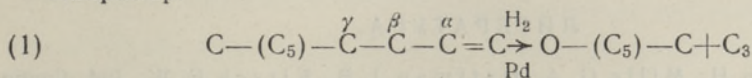
Изложенное показывает, что эти две группы углеводов — *n*-алканы и *n*-алкены — отличаются по механизму каталитического разложения. При катализе *n*-алкенов реакция гидрирования не предшествует другим реакциям, а происходит параллельно с ними. Это соответствует данным литературы [14] об одновременном протекании изомеризации и гидрирования *n*-алкенов на никелевом катализаторе.

Конверсия *n*-алкенов, по-видимому, протекает по следующей общей схеме:



Основное направление реакции — гидрогенолиз. Углеродная цепь в молекуле *n*-алкена, по-видимому, разрывается у атомов углерода, находящихся в β - и γ -положении относительно двойной связи. На такой механизм реакции указывает, например, тот факт, что в продуктах разложения *n*-децена-1 и ундецена-1 преобладают *n*-гептан и *n*-октан (табл. 1), т. е. *n*-алканы, образующиеся при расщеплении молекул исходных *n*-алкенов между атомами углерода, находящимися в β - и γ -положении относительно двойной связи.

Например:

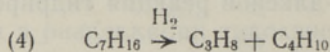
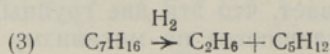
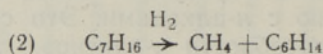


Среди газообразных продуктов *n*-алканов и *n*-алкенов преобладает метан. Выход газообразных продуктов при разложении *n*-алканов больше. Из этого следует, что разложение *n*-алкенов сопровождается, помимо реакции (1), также и другими реакциями, в результате которых образуются метан и этан и соответствующие *n*-алканы. О расщеплении молекулы исходного алкена и в других местах углеродной цепи свидетельствует разнообразный качественный состав катализата. Не исключено, что адсорбированные на катализаторе алкены гидрируются и подвергаются дальнейшему гидрокрекингу аналогично *n*-алканам.

Гринсфельдер и др. [15] объясняют механизм каталитического разложения гексадекана на основе теории ионов карбония. Согласно предлагаемому этими авторами механизму реакции, от молекулы исходного *n*-алкана (гексадекана) отщепляется один атом водорода (в основном вторичный). У углеродного атома в β -положении происходит разрыв C—C-связи, в результате чего образуется 1-алкен и ион карбония. При участии последнего реакция продолжается до образования соединений с короткими, уже не способными подвергаться крекингу цепями, которые позднее гидрируются. В результате этих реакций образуются в наибольших количествах углеводороды C₃, C₄ и C₅.

В условиях наших опытов разложение *n*-алканов, по-видимому, не происходит по этой схеме, так как в продуктах разложения не преобладают *n*-алканы C₃—C₅.

При исследовании реакции конверсии *n*-гептана на платиновом катализаторе Хенсел и Дональдсон установили, что основной реакцией при 450° является изомеризация углеродной цепи [16]. Остальная часть *n*-гептана подвергалась следующим реакциям гидрокрекинга:



Среди них преобладала реакция (4), так как основными продуктами расщепления оказались пропан и *n*-бутан.

В условиях реакционной газовой хроматографии время контакта углеводорода с катализатором не превышает 1—2 секунд. Катализатор присутствует в большом избытке: соотношение между количествами углеводорода и катализатора составляет приблизительно 1:2000. Все эти факторы суммируются в своеобразном механизме гидрогенолиза.

Гидрогенолиз *n*-алканов происходит расщеплением С—С-связи не в середине молекулы, а по реакции (2). Основной реакцией в условиях реакционной газовой хроматографии является отщепление метильных и этильных групп от углеродной цепи. Реакции изомеризации успевают протекать только в незначительной степени, причем главными продуктами изомеризации являются 2- и 3-метилалканы [17].

Авторы благодарят М. Пирка за участие в экспериментальной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heinemann H., Mills G. A., Hattman J. B., Kirsch F. W., Ind. Engng Chem., 45, 130 (1953).
2. Donaldson G. R., Pasik L. F., Haensel V., Ind. Engng Chem., 47, 731 (1955).
3. Keulemans A. J. M., Voge H. H., J. Phys. Chem., 63, 476 (1959).
4. Rowan R., Analyt. Chem., 33, 658 (1961).
5. Клесмент И. Р., Ранг С. А., Эйзен О. Г., Нефтехимия, 3, 864 (1963).
6. Лилле Ю. Э., Сб. Газовая хроматография, Тр. II Всесоюз. конф., М., «Наука», 1964, с. 322.
7. Панков А. Р., Долгова Н. А., Москвин А. Ф., Князева М. Ф., Фельдблюм В. С., Романов И. Б., Сб. Газовая хроматография, Тр. II Всесоюз. конф., М., «Наука», 1964, с. 173.
8. Döring C. E., Nauthal H. G., Prakt. Chem., 19, 17 (1963).
9. Hettinger W. P., Keith C. D., Gring J. L., Teter J. W., Ind. Engng Chem., 47, 719 (1955).
10. Campbell K. H., Eby L. T., J. Am. Chem. Soc., 63, 216 (1941).
11. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3, 225 (1968).
12. British Patent No. 790476, 1958.
13. Emmett P. H., Catalysis, vol. VI, Reinhold Co., New York, 1958, p. 427.
14. Ciapetta F. G., Ind. Engng Chem., 45, 62 (1963).
15. Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M., Ind. Engng Chem., 41, 2573 (1949).
16. Haensel V., Donaldson G. R., Ind. Engng Chem., 43, 2102 (1951).
17. Ciapetta F. G., Hunter J. B., Ind. Engng Chem., 45, 155 (1953).

S. RANG, O. EISEN

SÜSIVESINIKE REAKTSIOONID PALLAADIUM- JA PLAATINA-KATALÜSAATORITEL

6. *n*-Alkaanid ja *n*-Alkeenid-1

Mikroreaktorgaasikromatograafilisel meetodil uuriti *n*-alkaanide ja *n*-alkeenide C₄—C₁₂ reaktsioone pallaadiumkatalüsaatoritel vesiniku voolus temperatuuril 350—400° C.

S. RANG, O. EISEN

ZUR KATALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AN PALLADIUM- UND PLATINKATALYSATOREN

6. *n*-Alkane und *n*-Alkene

Es wurden die Reaktionen der *n*-Alkane und *n*-Alkene C₆—C₁₂ an Palladium-Silicagel im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 350—400° C mit Hilfe der mikroreaktorgaschromatographischen Methode untersucht.

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