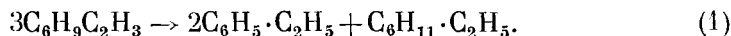


С. Р. СЕРГИЕНКО

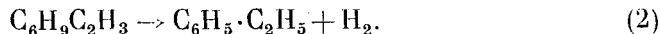
О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 13 XI 1939)

Как уже сообщалось в предыдущей работе ⁽¹⁾, попытка осуществить переход от этенил-1-циклогексена-3 к стиролу не увенчалась успехом. В присутствии катализаторов гидрогенизации (Pt, Pd и Ni) при температурах порядка 130—180° идет необратимый катализ, т. е. этенилциклогексен превращается в смесь этилциклогексана и этилбензола по уравнению:



Таким образом здесь идет гидрогенизация одной молекулы этенил-1-циклогексена-3 до этилциклогексана за счет дегидрогенизации двух других молекул этенил-1-циклогексена-3 до этилбензола. При повышении температуры создаются более благоприятные условия для процесса дегидрогенизации, который при 290—310° протекает количественно по уравнению:



Применение более высоких температур (320—350°) приводит к значительному усложнению, так как начинается деструкция исходной молекулы, и вследствие этого основная реакция (дегидрогенизация) затемняется побочными. В случае никелевого катализатора, в полном согласии с наблюдениями Н. Д. Зелинского и Шуйкина ⁽²⁾, идет разрушение циклогексенового ядра до метиленовых радикалов, полимеризацией которых можно объяснить появление в катализате более высококипящих продуктов. Pt- и Pd-катализаторы при температурах выше 300° начинают быстро отравляться. Поэтому опыты с более высокими температурами (400—525°) мы проводили в присутствии различным образом приготовленных хромовых катализаторов.

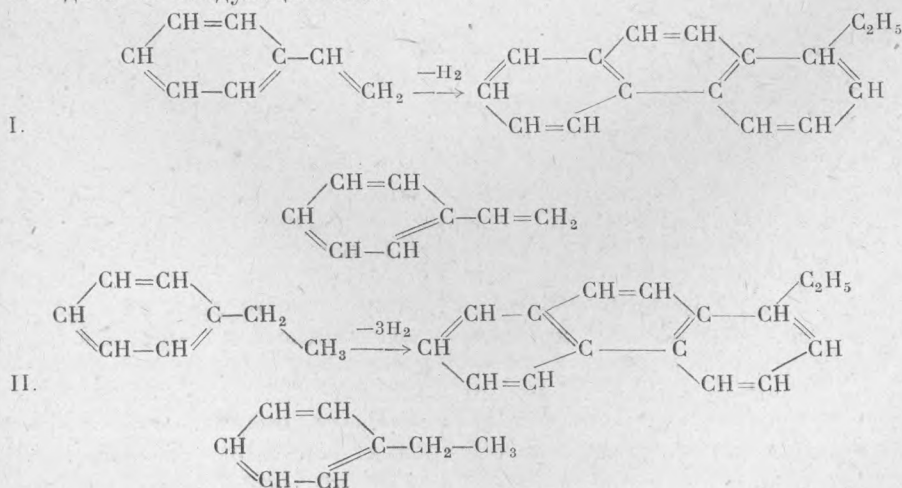
Опыты по дегидрогенизации этенил-1-циклогексена-3 в присутствии катализаторов дегидрогенизации (Pd, Pt и Ni) при 290—310° показали ⁽¹⁾, что единственным первичным продуктом этой реакции является этилбензол; стирол при этих условиях не образуется. Указание Слободина и Краснобаевой ⁽⁴⁾ на образование стирола из этенил-1-циклогексена-3 в присутствии Ni на окиси алюминия при 300—320° является ошибочным. В качестве единственного подтверждения этого своего ошибочного указания они приводят следующее: «Стирол определялся по образованию полимеров при действии H₂SO₄. Выхода его были ничтожны». Это подтверждение неубедительно, так как в присутствии Ni при температурах выше 315° из этенил-1-циклогексена-3 может образоваться целый ряд непредельных соединений, способных дать ничтожный вязкий остаток при обработке

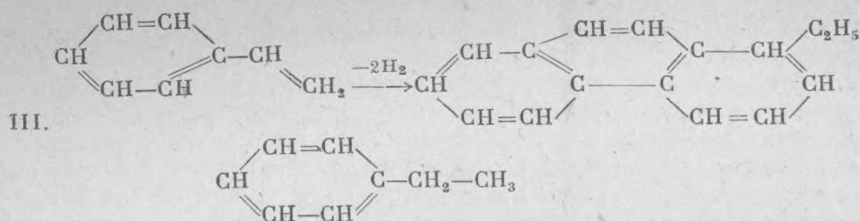
серной кислотой. Мы изучали дегидрогенизацию этилбензола в присутствии окиси хрома при 400—525°.

О возможности получения стирола из этилбензола известно уже давно. Так, Berthelot⁽⁵⁾ еще в 1867 г. наблюдал образование стирола при пропускании этилбензола через нагретую докрасна фарфоровую трубку.

Однако, как показал позже Ferko⁽⁶⁾, в этих условиях содержание стирола в продуктах реакции не превышает 2%. Основная же масса продуктов реакции состояла из продуктов деструкции этилбензола. За последние 20—25 лет взят ряд патентов⁽⁷⁾ на получение стирола из этилбензола. В качестве катализаторов применялись окислы Li, Be, Ag, Cu, Au, Ca, Sr, Mg, Zn, Al, Cr, Mo, W, U, V, Fe, Ce; MoS₂, CePO₄, AlPO₄, антрацит, активированный уголь, флоридин, силикагель, фосфорная кислота и др. В некоторых патентах указывается, что содержание стирола в продуктах реакции составляло от 30 до 98%, однако вследствие применения высокой температуры (от 600 до 800°) в этих условиях должна иметь место значительная степень деструкции исходного этилбензола, что ведет, с одной стороны, к большим потерям, а с другой,—служит причиной быстрого отравления катализатора.

Процесс каталитической дегидрогенизации этилбензола наиболее детально был изучен Ю. Залкиндом и Г. Булавским⁽⁸⁾. В качестве катализаторов они применяли CuO на кизельгуре (20%+80%), MgO+Cr₂O₃ (60%+40%), ZnO+Cr₂O₃ (10%+90%), CdO+Cr₂O₃ (20%+80%), а также 10%+90%) и, наконец, ZnO+Al₂O₃ (10%+90%). Реакция проводилась в вакууме (25—45 мм) или при атмосферном давлении в токе водяного пара или азота. Наиболее хорошие результаты были получены в присутствии MgO+Cr₂O₃ и ZnO+Al₂O₃. Содержание стирола в катализате доходило до 24—66% при потерях 17—55%. Оптимальная температура процесса—625—650°. Таким образом и здесь мы видим большие потери (до 55%), связанные с деструкцией этилбензола при столь высоких температурах. В наших опытах дегидрогенизация этилбензола осуществлялась при 500—525°. Катализатором служила различным образом приготовленная окись хрома. Содержание стирола в катализате при однократном пропускании составляло 25—28%. Потери не превышали 4—6% (включая сюда и потери, обусловленные выделяющимся при дегидрогенизации водородом). При этих условиях наряду с основным процессом (дегидрогенизация) идет также процесс конденсации двух молекул стирола (I), или этилбензола (II), или, наконец, одной молекулы стирола с одной молекулой этилбензола (III) по одной из следующих схем:





Полученный продукт конденсации представляет собой кристаллический продукт с темп. пл. 108—109° и по составу отвечает этилфенантрону.

Экспериментальная часть

Для опытов был взят этилбензол с темп. кип. 135.8—136.3°/756, $D_4^{20} = 0.8664$, $n_D^{20} = 1.4951$, $MR_D = 35.71$, вычислено $MR_D = 35.34$.

Катализатором служила особым образом приготовленная окись хрома, которая обладала высокой дегидрогенизационной способностью. Активность катализатора проверялась по циклогексану. При однократном пропускании циклогексана над катализатором при 500° со скоростью 10 мл/час он на 94% дегидрогенизировался до бензола.

Катализатор был загружен в стеклянную трубку с внутренним диаметром 22 мм. Длина слоя катализатора 40 см, вес катализатора 57 г. Трубка помещалась в горизонтальную электрическую печь типа Гереуса, и катализатор восстанавливался при постепенном повышении температуры (300°—3 часа, 350°—2 часа, 400°—3 часа, 450°—3 часа). Этилбензол пропускался над катализатором в токе азота или в токе водорода при различных температурах. Результаты опытов приведены в таблице.

Температура процесса	Скорость пропускания этилбензола в мл/час	В среде какого газа велась реакция	Свойства катализата	
			n_D^{20}	Окраска
400	8.0	В азоте	1.4956	Бесцветная
425	8.0	» »	1.4962	»
455	8.0	» »	1.4972	Светложелтая
500—505	8.0	» »	1.4998	Желтая
525	22.5—23	» »	1.5156	Интенсивно-желтая
525	49.0	» водороде	1.5035	То же

Из опытных данных, приведенных в таблице, можно сделать два вывода: 1) ощутимая дегидрогенизация этилбензола в стирол начинается лишь при температуре выше 425°; 2) равновесие этилбензол \rightleftharpoons стирол сильно сдвигается влево, если реакцию вести в атмосфере водорода. 409 г катализата с $n_D^{20} = 1.5071$ были подвергнуты вакуумной перегонке; при этом удалось выделить 115 г (28%) фракции с темп. кип. 53—56° (29 мм и $n_D^{20} = 1.5376$).

При взбалтывании этой фракции с бромной водой получен бромид с темп. кип. 72.5—73.3°; литературные данные для бромида стирола 73° см. (9).

При нагревании с 0.5% перекиси бензоила эта фракция полностью заполимеризовалась. Будучи оставлена на свету, она также полностью заполимеризировалась в стекловидный продукт уже через несколько дней.

Анализ полимерного продукта дал следующие результаты:

Навеска вещества	Вес CO ₂	Вес H ₂ O	% C	% H
4.809 мг	16.293 мг	3.418 мг	92.43	7.92
4.680 »	15.856 »	3.265 »	92.40	7.81
Вычислено			92.31	7.69

Все эти данные не оставляют никакого сомнения, что эта фракция представляет собой стирол.

Из катализата была выделена также фракция (около 12%) с темп. кип. 95—130° и $n_D^{20} = 1.4976$, которая содержит толуол. Из остатка, полученного после перегонки катализата, был выделен кристаллический продукт. После многократной перекристаллизации из спирта получены белые с желтоватым оттенком пластинки с темп. плавл. 108—109°. Молекулярный вес его определен по Рау. Навеска камфоры 0.1029 г, навеска вещества 0.0109 г, темп. плавл. камфоры 174°, темп. плавл. смеси 154.5°, депрессия 19.5°, $M = 205$, вычислено для C₁₆H₁₄—206.

Элементарный анализ его:

Навеска вещества	Вес CO ₂	Вес H ₂ O	% C	% H
3.493 мг	11.947 мг	2.000 мг	93.28	6.71
Вычислено для C ₁₆ H ₁₄			93.20	6.80

Все эти данные позволяют сделать вывод, что кристаллический продукт представляет собой α-этилфенантрен, который образовался в результате конденсации двух молекул стирола или этилнафталина.

В ы в о д ы: 1. Показано, что в присутствии окиси хрома дегидрогенизация этилбензола в стирол начинается уже при 425°, достигая при 525° 25—30%.

2. При 525° в незначительной степени имеет место конденсация двух молекул этилбензола или стирола с образованием β-этилфенантрена.

3. Наряду с основным процессом дегидрогенизации боковой цепи (разрыв связи C—H) уже при 525° имеет место в незначительной степени отщепление СН₃-группы от боковой цепи (разрыв связи C—C) с образованием толуола.

Отделение акад. Н. Д. Зелинского
Института органической химии
Академия Наук СССР

Поступило
13 XI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Р. Сергиенко, Изв. АН СССР, хим. серия, № 3, 753 (1938).
² Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ДАН, III, 255 (1934). ³ Н. Д. Зелинский и Павлов, Вер., 57, 1066; 66, 1420 (1933). ⁴ Слободин и Краснобаева, ЖОХ, 8(70), вып. 8, 739 (1938). ⁵ Berthelot, Bull. (2) 10, 341 (1867). ⁶ Fergo, Ver., 20, 664 (1887). ⁷ Франц. пат. 702377, 781597; Англ. пат. 340587 (1929), 371375 (1912), 351310 (1929) и др. ⁸ Ю. З. Залкинд и Г. Л. Булавский, Пласт. массы, № 3, 9 (1935). ⁹ Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский, ЖРХО, 55, 154 (1924).