

А. Ф. ПЛАТЭ и М. И. БАТУЕВ

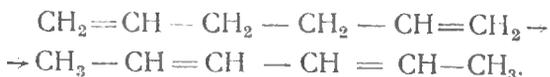
АРОМАТИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛА НА ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 6 XII 1947)

В связи с изучением механизма каталитической ароматизации парафиновых углеводородов ⁽¹⁾ представляло интерес исследовать поведение не только предельных, но и непредельных алифатических углеводородов, в частности имеющих систему из двух двойных связей. Опыты по циклизации олефинов над хромовым катализатором позволили сделать вывод, что они ароматизируются легче соответственных парафинов, но быстрее отравляют катализатор ^(2,3). В присутствии молибденового катализатора были найдены прямо противоположные результаты ⁽⁴⁾: технический гептен ароматизировался значительно хуже *n*-гептана.

При изучении контактных превращений олефинов, наряду с циклизацией и скелетной изомеризацией, необходимо всегда считаться с возможностью широко распространенной реакции перемещения кратной связи от конечных углеродных атомов в глубь молекулы. Такое явление наблюдалось и в условиях каталитической ароматизации парафиновых углеводородов. Так, Хоог, Ферхейс и Зюйдерверг ⁽³⁾ нашли, например, что при каталитической циклизации над хромовым катализатором, исходя из 1-гептена или 2-гептена, в продуктах реакции неизменно находился 3-гептен. Перемещение двойной связи в алифатическом олефине в присутствии палладия впервые наблюдали Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина ⁽⁵⁾; оказалось, что при 200°C 2,6-диметил-7-октен нацело превращается в присутствии палладированного асбеста в 2,6-диметил-6-октен.

В дальнейшем изучением этой реакции занималась Р. Я. Левина с точки зрения той роли, которую перемещение двойной связи играет при необратимом катализе замещенных циклогексанов с двойной связью в боковой цепи. Р. Я. Левиной было найдено, что и диаллил ⁽⁶⁾ в присутствии палладированного или платинированного асбеста превращается в дипропенил:



Переход диолефинов с несопряженной системой двойных связей в диолефины с сопряженными связями наблюдали также С. В. Лебедев и Я. М. Слободин ⁽⁷⁾ в присутствии флоридина при 200—230°. При этом оказалось, что изомеризация замещенного диаллила — диизобутенила — протекала легко, а самого диаллила очень трудно. Значительно лучшим изомеризирующим агентом оказалась, как нашла Р. Я. Левина ⁽⁸⁾, окись алюминия. Правда, и с этим контактом изомеризация самого диаллила протекала труднее, чем его замещен-

ных. Продолжая поиски более подходящего контакта, Р. Я. Левина и П. Я. Кирюшов (9) остановились на окиси хрома. Оказалось, что для процесса изомеризации диаллила, не осложненного явлениями полимеризации, оптимальной температурой является 225—250°. При этой температуре был получен конденсат, содержащий 70—74% дипропенила. Еще более эффективным и в то же время более стойким катализатором оказалась окись хрома, нанесенная на окись алюминия. Р. Я. Левина, Л. А. Дерендяева и А. А. Файнзильберг (10) получили в присутствии этого катализатора из диаллила конденсат, содержащий 94% дипропенила. Впоследствии Al_2O_3 и хромовые катализаторы для целей изомеризации диаллила в дипропенил применял также Хенне с сотрудниками (11, 12).

Однако необходимо отметить, что во всех работах Р. Я. Левиной с сотрудниками, а также С. В. Лебедева и Я. М. Слободина и Хенне с сотрудниками, хотя дипропенил и доказывался путем его выделения или получения его производных, однако его содержание в различных катализаторах определялось только на основании показателя преломления катализаторов. Действительно, различие между показателем преломления диаллила ($n_D^{20} = 1,4038$) и дипропенила ($n_D^{20} = 1,4534$) весьма значительно, а попытки определить дипропенил другими методами, в частности, методом конденсации с малеиновым ангидридом, не дали положительных результатов (7).

Однако нам казалось, что если допустимо применение такой аналитической методики к катализаторам, полученным над флоридином или над окисью алюминия, то весьма сомнительна допустимость применения ее к катализаторам, полученным в присутствии окиси хрома, т. е. такого катализатора, который может вызвать образование бензола, особенно принимая во внимание близость температуры кипения бензола (80,1°) и дипропенила (81,3—82,5°), а также высокий показатель преломления бензола ($n_D^{20} = 1,5012$). Образование даже небольших количеств бензола в условиях опыта могло бы внести значительную ошибку в количественные определения дипропенила в катализаторах.

Поэтому нам представлялось интересным установить, не может ли диаллил в присутствии катализатора окиси хрома на окиси алюминия в условиях даже более мягких, чем применяемые обычно для ароматизации гептана, образовать не только дипропенил, но также и бензол. С этой целью был синтезирован диаллил, из него изомеризацией в присутствии окиси алюминия получен чистый дипропенил, а затем диаллил был пропущен над окисью хрома, отложенной на окиси алюминия, а катализаторы были исследованы методом комбинационного рассеяния света. Полученные спектры были сравнены со спектрами чистых диаллила, дипропенила и бензола.

Действительно, ароматизация диаллила имеет место, и при этом она протекает значительно легче, чем ароматизация предельного углеводорода, например *n*-гептана. Как было найдено с помощью метода комбинационного рассеяния света, катализатор, полученный при объемной скорости пропускания диаллила 0,53 и при 300°, содержал 6% бензола, а при 400° 11% бензола. Содержание ароматики в катализаторе *n*-гептана, полученном нами при той же скорости пропускания и над тем же катализатором, но при 420°, составило 7,5—9,8%.

Эти опыты показывают также, что определение дипропенила в катализаторах, полученных в опытах по изомеризации диаллила над ароматизирующими катализаторами методом измерения рефракции, может считаться надежным только в случае низкотемпературных опытов.

Поскольку в присутствии окисных катализаторов из бутана через бутены можно получать бутадиев (см., например, (13)), весьма возможно

что и при ароматизации гексана или гептана образуется некоторое количество диенов. То, что до настоящего времени их не удалось обнаружить в катализатах, может быть объяснено значительно более легким превращением диолефинов в ароматические углеводороды по сравнению с соответственными парафинами и олефинами.

Экспериментальная часть. Синтез диаллила. Синтез осуществлен по методу Кортиза (14), исходя из хлористого аллила и магния. После перегонки на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок был получен диаллил со следующими свойствами:

Т. кип. 57,9—58°/750 мм; $d_4^{20} = 0,6929$; $n_D^{20} = 1,4038$.

Найдено: MR_D 28,96.

C_6H_{10} 2 |[—]. Вычисл. но: MR_D 28,97

Литературные данные (15):

Т. кип. 59,57°/760 мм; $d_4^{25} = 0,6863$; $n_D^{20} = 1,4044$.

Средний выход из трех опытов — 68% теоретического количества.

Получение дипропенила. Диаллил пропускался над продажной окисью алюминия при 300—305° с объемной скоростью 1,0. Полученный катализат был светложелтого цвета и имел $n_D^{20} = 1,4440$. Катализат был перегнан на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок и головная фракция была вновь пропущена над окисью алюминия и вновь разогнана. Выход дипропенила 59%, считая на диаллил. Свойства дипропенила следующие:

Т. кип. 81,3—82,5°/763 мм; $d_4^{20} = 0,7202$; $n_D^{20} = 1,4534$.

Найдено: MR_D 30,93.

C_8H_{10} 2 |[—]. Вычислено: MR_D 28,97; инкремент 1,96.

Поскольку дипропенил представляет смесь геометрических изомеров, данные, приведенные для него в литературе, разнообразны (15). Ниже приведены свойства дипропенила, полученного Р. Я. Левиной и П. Я. Кирюшовым (9):

Т. кип. 80,5—82°; $d_4^{20} = 0,7177$; $n_D^{20} = 1,4512$.

Превращения диаллила над хромовым катализатором. Состав катализатора $Cr_2O_3 : Al_2O_3 = 15 : 85$ мол. %. Диаметр каталитической трубки 9,5 мм, объем катализатора 20 мл. Опыты проводились при 300 и 400°. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Превращения диаллила на катализаторе Cr_2O_3/Al_2O_3

№ опыта	Темп-ра опыта в °С	Скорость пропуска-ния		Пропущено, г	Получено, г	Потери		n_D^{20}	
		мл/час	объемная			г	%	до пере-гонки	после пе-регонки
561	300	10,6	0,53	9,2	7,5	1,7	18,5	1,4286	1,4238
562	400	17,0	0,85	13,6	10,2	3,4	26	1,4278	1,4225

Опыт, проведенный при 225° и объемной скорости 1,0, дал катализат с $n_D^{20} = 1,4452$. Из этих данных видно, что показатели преломления катализатов с повышением температуры падают, так же как это наблюдалось и в опытах Р. Я. Левиной с сотрудниками.

При исследовании методом комбинационного рассеяния света в обоих катализатах, полученных при 300 и 400°, был обнаружен бензол по основной пульсирующей частоте 993 (15), а также по некоторым другим более слабым по интенсивности частотам. В катализате, полученном при 400°, содержание бензола было определено по частоте 993 фотометрически и оказалось равным 11⁰/₀; в катализате, полученном при 300°, содержание бензола по той же частоте ориентировочно определено в 6⁰/₀. Так как в спектре диаллила имеется очень слабая линия 990*, то возможно, что этот процент несколько завышен. Чтобы убедиться в отсутствии грубых ошибок, мы прогидрировали слитые вместе катализаты на холоду в спиртовом растворе в присутствии палладиевой черни и исследовали спектр комбинационного рассеяния света получившейся смеси. Оказалось, что эта смесь состоит в подавляющем количестве из *n*-гексана (определен по частотам: 305 (1), 317 (1), 334 (1), 371 (4), 403 (2), 457 (1), 812 (1), 826 (4), 871 (5), 893 (7), 901 (7), 1007 (1, дв.), 1040 (4), 1065 (2), 1082 (4), 1140 (4) и др.), а также из бензола (определен по частотам: 607 (8), 993 (15), 1585 (12), 1606 (8), 3049 (8), 3064 (12) и др.). Последний содержится в количестве около 8⁰/₀. Показатель преломления этой смеси $n_D^{20} = 1,3802$, что отвечает (17) 7⁰/₀ бензола.

Выражаем глубокую благодарность акад. Б. А. Казанскому за постоянное внимание к настоящей работе и за ряд ценных советов.

Выводы: 1. Проведены опыты по изомеризации диаллила в дипропенил над катализатором $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 300 и 400°.

2. Показано, что в этих условиях образуется бензол, содержание которого составляет 6⁰/₀ в катализате, полученном при 300°, и 11⁰/₀ в катализате, полученном при 400°.

3. Показано, что применение рефрактометрического метода анализа для определения дипропенила в катализатах, полученных при изомеризации диаллила над такими окисными катализаторами, которые могут вызвать ароматизацию, может приводить к ошибкам вследствие содержания в катализатах бензола.

4. Высказаны соображения в пользу того, что отсутствие диолефинов в катализатах, получаемых при ароматизации парафиновых углеводородов, может объясняться более легким превращением диолефинов в ароматические углеводороды по сравнению с соответственными парафинами и олефинами.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
6 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова, ЖОХ, 13, 21, 36 (1943); 15, 120 (1945).
² H. S. Taylor and J. Turkevich, Trans. Farad. Soc., 35, 921 (1939). ³ H. Hoog, J. Verheus and F. J. Zuiderweg, *ibid.*, 35, 993 (1939). ⁴ S. J. Green, J. Inst. Petroleum, 28, 179 (1942). ⁵ Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина, Бер., 62, 1861 (1929). ⁶ Р. Я. Левина, ЖОХ, 6, 1092 (1936). ⁷ С. В. Лебедев и Я. М. Слободин, ЖОХ, 4, 23 (1934). ⁸ Р. Я. Левина, ЖОХ, 7, 1587 (1937). ⁹ Р. Я. Левина и П. Я. Кирюшов, ЖОХ, 9, 1834 (1939). ¹⁰ Р. Я. Левина, Л. А. Дерендяева и А. А. Файнзильберг, ЖОХ, 16, 817 (1946). ¹¹ A. L. Henne and A. Turk, J. Am. Chem. Soc., 64, 826 (1942). ¹² A. L. Henne and H. H. Chanan, *ibid.*, 66, 395 (1944). ¹³ А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 21 (1942). ¹⁴ F. Cortese, J. Am. Chem. Soc., 51, 2266 (1929). ¹⁵ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons. R inhold, N. Y., 1939, 1, p. 309. ¹⁶ K. W. F. Kohrausch, Raman-Spektren, Wien, 1943. ¹⁷ C. O. Tongberg and F. Johnston, Ind. Eng. Chem., 25, 733 (1933).

* В десятибальной визуальной шкале интенсивность этой линии оценивается всего лишь в 1/2, как это видно из спектра диаллила, приведенного Кольраушем в его последней монографии (16): 254 (1), 345 (0), 359 (1), 400 (2 b), 532 (2), 614 (1/2), 686 (2), 832 (2), 927 (2 b), 990 (1/2), 1022 (1), 1210 (1), 1297 (6), 1414 (5), 1637 (9), 2775 (1), 2838 (2), 2910 (4), 2986 (3), 3002 (10 b), 3082 (5 b).