

И. А. МУСАЕВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПЕНТАМЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 12 III 1949)

Превращение метилциклопентана

Еще в 1939—41 гг. нами при изучении химической природы нефтепродуктов методом рефрактометрии (кольцевой анализ) было начато изучение поведения гекса- и пентаметиленовых углеводородов под давлением водорода в присутствии катализатора $Ni + Al_2O_3$.

На примере индена, 1-амил-(2)-индена, диметил-2,5-дициклопентилциклогексана и дифенилфульвена⁽¹⁾ было показано, что в присутствии катализатора $Ni + Al_2O_3$ при 300—310° под давлением 120 атм. водорода пятичленные кольца не претерпевают изменения. Дальнейшие наши исследования в этом направлении были возобновлены лишь в 1947 г.

Работами Н. Д. Зелинского⁽²⁾ и Б. А. Казанского с сотрудниками⁽³⁾ было показано, что пентаметиленовые углеводороды при 300—310° над платинированным углем в атмосфере водорода гидрируются с раскрытием кольца и образованием парафиновых углеводородов с тем же числом углеводородных атомов в молекуле, что и у исходного циклопентана.

Б. А. Казанский и С. Р. Сергиенко⁽⁴⁾ в 1939 г. показали, что пятичленное кольцо *n*-бутилциклопентана в присутствии $Ni + Al_2O_3$ в атмосфере водорода размыкается уже при 250—280°, причем с повышением температуры увеличивается деструкция молекулы. В присутствии $Ni + Al_2O_3$, так же как в присутствии платинированного угля, размыкание цикла приводит к образованию 4-метилоктана. Б. А. Казанский и З. А. Румянцева⁽⁵⁾ в 1947 г. показали, что метилциклопентан в атмосфере водорода в присутствии катализатора $Ni + Al_2O_3$ при 260° на 45% превращается в газообразные парафины. Жидкий катализат содержит, кроме парафиновых углеводородов (35%), также ароматические углеводороды (бензол). Авторы отмечают, что в этих условиях наблюдается сильный крекинг 3-метилпентана. Таким образом, было показано, что при воздействии водорода на пентаметиленовые углеводороды при атмосферном давлении и с применением в качестве катализатора $Ni + Al_2O_3$ происходит разрыв C—C-связей не только в пятичленном кольце исходного циклопентана, но и в парафиновых углеводородах, образующихся в результате размыкания пятичленного кольца пентаметиленов. В настоящем исследовании нас интересовало выяснить влияние давления и температуры на превращение пятичленного цикла в метилциклопентане в присутствии катализатора $Ni + Al_2O_3$.

Экспериментальная часть

Катализатор $Ni + Al_2O_3$ был приготовлен по методу Н. Д. Зелинского⁽⁶⁾. Гидрирующая активность катализатора испытывалась на

бензоле в атмосфере водорода при 180°, а дегидрирующая на циклогексане при 310°. Во всех случаях катализатор был весьма активным.

Синтез метилциклопентана. Метилциклопентан был получен нами (совместно с В. В. Шекиным) с выходом 35% из циклогексанола. Циклогексанол пропускался в паровой фазе при 350° над алюмосиликатным катализатором. Полученный таким путем метилциклопентан имел следующие свойства: т. кип. 71,8°/760 мм; $n_D^{20} = 1,4097$; $d_4^{20} = 0,7484$; анилиновая точка 34,0°; вычислено $R_D = 0,3294$, эксп. $R_D = 0,3308$ (литературные данные: т. кип. 71,85°/760 мм; $n_D^{20} = 1,4098$; $d_4^{20} = 0,7487$, анилиновая точка 35,0° (?).

Опыты с метилциклопентаном проводились на лабораторной установке нашей конструкции в автоклаве емкостью 70 мл (9).

Результаты опытов, проведенных при различных давлениях и температурах, убедили нас в том, что при рабочем давлении от 35 до 180 атм. водорода и температуре от 300 до 400° метилциклопентан не претерпевает изменения. Тогда мы поставили опыт в полулитровом вращающемся автоклаве при более высоком давлении.

Опыт № 8. Для этого было взято 112,26 г метилциклопентана и 22 г катализатора (20% по отношению к метилциклопентану). Начальное давление водорода 120 атм. Температуру повышали постепенно. До 390° (давление 330 атм.) не наблюдалось падения давления. Когда температура достигла 400—405° и давление 340 атм., началось быстрое падение давления, и в течение 1 часа давление понизилось до 230 атм. и остановилось на этом уровне.

После охлаждения автоклава до комнатной температуры остаточное давление равнялось 50 атм., частично газ из автоклава был собран как в газометр (для общего анализа), так и в ловушку, охлажденную жидким воздухом (для разведочного анализа углеводородного состава газа).

Катализат сначала отгонялся непосредственно из автоклава на водяной бане, а затем полученные фракции катализата были подвергнуты двухкратной фракционировке на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок. Данные фракционировки и характеристика фракций приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ фракций	Т. кип. фракции в °С	Давление в мм рт. ст.	Выход фракции		n_D^{20}	d_4^{20}	R_D эксп.	R_D выч.	Анилин. точка
			в г	в вес. %					
1	26,5—35,0	752	12,50	11,20	1,3550	0,6264	0,3512	—	74,5
	Для <i>n</i> -пентана лит. данные				1,35768	0,6264	0,3504	0,3507	71,4(9)
2	35,05—36,5	752	0,80	0,70	1,3592	0,6293	0,3582	—	58,0
3	36,5—59,5	752	9,90	8,80	1,3765	0,6682	0,3438	—	59,0
4	59,5—60,5	752	11,62	10,37	1,3730	0,6572	0,3467	—	72,0
5	60,5—61,1	752	10,40	9,28	1,3732	0,6574	0,3468	—	72,2
	Для 2-метилпентана лит. данные				1,3715	0,6532	0,3476	0,3473	74,7(9)
6	61,1—62,5	751,5	9,80	8,75	1,3742	0,6615	0,3454	0,3473	70,4
7	62,5—63,5	751,5	3,53	3,15	1,3780	0,6680	0,3451	0,3473	67,2
	Для 3-метилпентана лит. данные:				1,3785	0,6641	0,3460	0,3473	69,4(9)
8	63,5—67,0	751,5	2,23	2,00	1,3825	0,6780	0,3436	—	61,5
9	67,0—69,0	751,5	6,00	5,35	1,3973	0,7129	0,3380	—	45,5
10	69,0—70,0	751,5	5,40	4,80	1,40,5	0,7273	0,3359	—	39,5
11	70,0—71,0	751,5	7,64	6,80	1,4099	0,7440	0,3329	—	32,8
12	Остаток	—	6,10	5,44	1,4105	0,7462	0,3280	—	28,3
			85,92	76,64					

Из табл. 1 видно, что основным продуктом реакции являются фракции 1, 4, 5, 6, 7. По своим физическим константам эти фракции состоят в основном из парафиновых углеводородов.

Для детального исследования фракции 4, 5 и 6, 7 были объединены:

фр. 4 + 5 (т. кип. 59,5—61,1°): $n_D^{20} = 1,3731$, $d_4^{20} = 0,6570$, анилиновая точка 72,5°;

фр. 6 + 7 (т. кип. 61,1—63,5°): $n_D^{20} = 1,3760$, $d_4^{20} = 0,6628$, анилиновая точка 69,2°.

Для исследования фракций был применен оптический анализ по методу комбинационного рассеяния света*.

Для установления качественного состава фракций, а затем расчета количественного содержания компонентов использованы данные П. Бажулина (10).

Расчет количественного содержания произведен для 3-метилпентана по частотам 746 и 988 см^{-1} ; для 2-метилпентана — по частотам 325 см^{-1} . Частоты определялись для узких и интенсивных линий с точностью $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, для диффузных или слабых $\pm 5 \text{ см}^{-1}$. Из полученных данных ясно видно, что эти фракции состоят исключительно из 2-метил- и 3-метилпентанов. Таким образом, для фракции 59,5—61,1° было найдено содержание 3-метилпентана 10%, а содержание 2-метилпентана 90%; для фракции 61,1—63,5° содержание 3-метилпентана 40—45%, а содержание 2-метилпентана 55—60%.

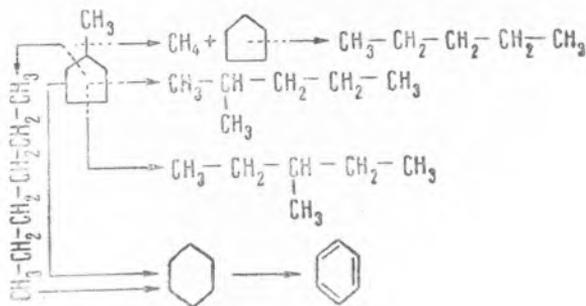
Углеводородный состав газа. Газ, собранный в ловушку, был перегнан в газометр**.

Непредельных	нет	C_3H_8	0,54%
H_2	0,25%	C_4H_{10}	0,32%
CH_4	88,64%	C_5H_{12}	0,11%
C_2H_6	8,80%		

Из данных анализа видно, что газ состоял в основном из метана.

Из табл. 1 видно, что фракции 11 и 12 имеют очень низкую анилиновую точку, порядка 28—33°, и высокие удельные веса, что являлось косвенным указанием на возможность присутствия в этих фракциях ароматических углеводородов. Известная реакция А. М. Настюкова отчетливо показала наличие ароматических углеводородов. Фракции были подвергнуты сульфированию 98% серной кислотой (3 объема кислоты на 1 объем фракции); оказалось, что фракция 11 (70—71°) содержит 13,8% (на фракцию) объема, а фракция 12 (остаток) 9,3% ароматических углеводородов.

На основании экспериментальных данных можно предполагать следующую схему превращения метилциклопентана:



* Анализ проводился в оптической лаборатории при кафедре физической химии Московского университета проф. А. В. Фроста т. Акишиным, за что выражаю ему свою искреннюю благодарность.

** Анализ углеводородного состава газа производился в Геологическом институте АН СССР, в лаборатории газового исследования М. Г. Гуревича, за что выражаю ему свою искреннюю благодарность.

С целью выяснить влияние давления на превращение метилциклопентана мы поставили опыт (№ 9) при начальном давлении 140 атм. Для опыта были взяты 64 г метилциклопентана и 12,8 г катализатора. Опыт проводился в том же автоклаве, как и в опыте № 8.

Было установлено, что ниже 400°, даже при давлении 370 атм., не происходит размыкания пятичленного кольца; падение давления началось только после достижения в автоклаве температуры 400—405°.

Результаты разгонки катализатора показали, что 56,2% метилциклопентана превратились в газ.

Выводы

1. Установлено, что размыкание пятичленного кольца в метилциклопентане происходит при температуре не ниже 400° и начальном давлении водорода 120 атм. (рабочее давление 340 атм.) над катализатором $Ni + Al_2O_3$. Дальнейшее повышение давления при той же температуре (400°) ведет к глубокому распаду молекулы метилциклопентана.

2. Основными продуктами превращения метилциклопентана с тем же числом углеродных атомов являются: 2-метилпентан, 3-метилпентан; основными продуктами деструкции являются *n*-пентан и метан.

3. Во фракции 70—71° и выше обнаружено содержание некоторого количества ароматических углеводородов.

4. Превращение метилциклопентана в парафиновые углеводороды с тем же числом углеродных атомов может идти гладко также при 400—405°, но при более низком давлении водорода (начальное давление 80—100 атм., рабочее давление 250—300 атм.).

В заключение выражаю свою благодарность акад. С. С. Наметкину за проявленное внимание и ценные советы в работе.

Поступило
10 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн, Нефт. хоз., № 4 (1949). ² Н. Д. Землинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ, 4, 168 (1934). ³ Б. А. Казанский, О. П. Соловова и П. А. Бажулин, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 107 (1941). ⁴ Б. А. Казанский и С. Р. Сергиенко, ЖОХ, 9, в. 5, 447 (1939). ⁵ Б. А. Казанский и З. А. Румянцева, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 183 (1947). ⁶ Н. Д. Землинский и В. Комаревский, Вег., 67, 667 (1924). ⁷ Р. А. Оболенцев, Физ. константы компонентов легких моторных топлив, М., 1943, стр. 36. ⁸ И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн, ЖПХ, 12, № 4, 572 (1939). ⁹ Р. А. Оболенцев, Физ. константы компонентов легких моторных топлив, М., 1943, стр. 4, 6. ¹⁰ П. А. Бажулин, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 13 (1941).