

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАНА ПОД ПОВЫШЕННЫМ ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Проведенными за последние годы работами ⁽¹⁻⁵⁾ установлены закономерности, которым подчиняется каталитическое гидрирование циклопентана и его одно- и многозамещенных гомологов с раскрытием пятичленного кольца в присутствии водорода под атмосферным давлением и катализаторов платины, палладия и никеля.

Представляло интерес выяснить, как на эту реакцию влияет повышение давления водорода в присутствии тех же катализаторов. В литературе имеется несколько указаний на то, как действует водород под повышенным давлением на метилциклопентан в присутствии таких катализаторов, как сернистый молибден, трехокись молибдена, сернистый кобальт, в условиях деструктивной гидрогенизации, т. е. при 450—500° ⁽⁶⁾. При этом были ⁽⁶⁾ отмечены сложные превращения метилциклопентана, в результате которых возникали парафины с тем же числом атомов углерода (*n*-гексан, 2-метилпентан, 3-метилпентан), часть метилциклопентана изомеризовалась в циклогексан, который далее превращался в бензол, часть подвергалась деструкции с образованием газообразных парафиновых углеводородов меньшего молекулярного веса.

В 1949 г. А. И. Мусаев ⁽⁷⁾ описал гидрирование метилциклопентана под давлением водорода в присутствии никеля, нанесенного на окись алюминия. Автор интересовался выяснением вопроса о влиянии давления водорода и температуры на превращения пятичленного кольца и нашел, что при рабочих давлениях водорода от 35 до 370 атм. и температурах ниже 400° метилциклопентан не претерпевает изменений. Только выше 400° начинается расщепление пятичленного кольца с образованием *n*-пентана, 2-метилпентана, 3-метилпентана и небольших количеств ароматических углеводородов, с одной стороны, а с другой, — газообразных продуктов, в которых преобладает метан. Из приведенных в статье экспериментальных данных следует, что размыкание пятичленного кольца метилциклопентана происходит при 400—405° и рабочем давлении 250—300 атм. Дальнейшее повышение рабочего давления (до 340—370 атм.) при той же температуре ведет к глубокому распаду молекул циклопентана: свыше 56% его превращается в газообразные продукты.

Приводимые в настоящем кратком сообщении результаты проведенных нами в 1947—1948 гг. опытов с циклопентаном позволяют сделать иные выводы, а именно: в присутствии платинового или никелевого катализатора расщепление C—C-связей циклопентанового кольца требует тем более высокой температуры, чем выше давление водорода. Последний как бы отравляет поверхность катализатора по отношению к этой реакции. В присутствии платинированного угля этот разрыв происходит столь же селективно, т. е. с образованием одного лишь *n*-пентана, как и при атмосферном давлении водорода в присутствии того же катализа-

тора. В присутствии никеля одновременно имеет место глубокая де-струкция с образованием метана.

Для опытов брался циклопентан с т. кип. $48,5-49,0^\circ$ (760 мм). Он имел $d_4^{20} = 1,4070$; $n_D^{20} = 0,7449$; $MR_D = 23,11$ (вычислено для C_5H_{10} 23,09).

Гидрирование велось во вращающемся автоклаве емкостью около 150 мл, снабженном манометром с делениями на 2 атм. Температура

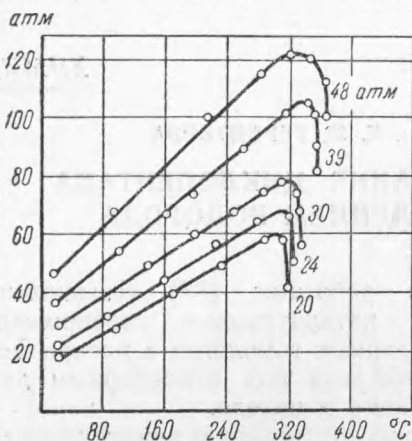


Рис. 1

внутри автоклава могла поддерживаться постоянной с колебаниями $\pm 0,5^\circ$ в течение 1—2 часов. В каждом опыте в автоклав загружалось по 10 г циклопентана и 2 г измельченного в порошок платинированного угля, заранее приготовленного по Зелинскому⁽⁸⁾ в количестве, достаточном для многих серий опытов. Наблюдение за ходом реакции велось с помощью измерения давления в автоклаве по манометру через каждые 10—15 мин.

После окончания опыта газ анализировался, а жидкие катализаты, собранные в нескольких опытах, в которых выход *n*-пентана, определенный по показателю преломления смеси, был близок, разгонялись на

колонке в 40 теоретических тарелок. Оказалось, что катализат состоял только из *n*-пентана и циклопентана. Небольшой остаток в колбе имел показатель преломления несколько выше, чем циклопентан, и более подробно не исследовался. Анализы газа после опытов указывали, что газ состоял почти целиком из водорода.

При постепенном нагревании автоклава давление в нем возрастает довольно медленно, пока не достигнет определенного максимума, после чего начинается быстрое понижение давления, указывающее на протекающую с заметной скоростью реакцию гидрогенолиза циклопентана. В зависимости от повышения начального давления водорода максимальное давление и последующий быстрый спад его наблюдаются при все более

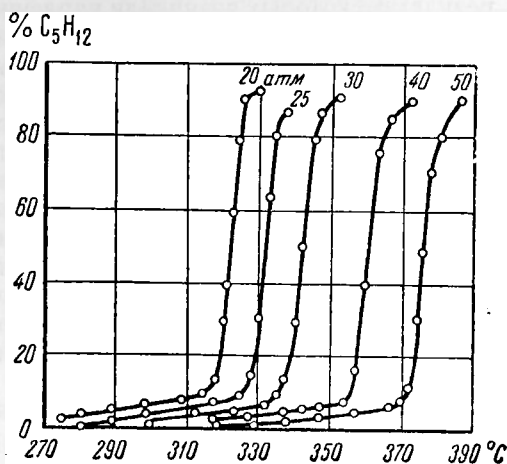


Рис. 2

высоких температурах, что ясно видно из кривых рис. 1, каждая из которых отвечает определенному начальному давлению.

После того как эта основная зависимость была установлена, мы провели большое количество опытов, целью которых было установить, с одной стороны, влияние на глубину гидрогенолиза циклопентана температуры при постоянном начальном давлении, с другой,— зависимость степени превращения циклопентана от давления при постоянной температуре.

В первой серии опытов при постоянных начальных давлениях прово-

дилось для каждого давления по 10—12 опытов при разных температурах. Каждый опыт при данной температуре длился 1 час, и по показателю преломления катализатора отмечалось количество образовавшегося *n*-пентана в вес. %. Результаты этой серии опытов выражаются кривыми рис. 2. Из них следует, что при данном начальном давлении водорода степень превращения циклопентана растет с температурой, но чем выше начальное давление водорода, тем выше должна быть температура для достижения определенного процента превращения.

Во второй серии опытов при постоянных температурах 320, 330, 340, 360 и 380° было проведено по 8—10 опытов при разных начальных давлениях водорода для каждой температуры. Продолжительность отдельного опыта также составляла 1 час.

Зависимость между глубиной превращения циклопентана и температурой при разных начальных (а следовательно, и рабочих) давлениях водорода выражается кривыми рис. 3. Из них следует, что при данной температуре выход *n*-пентана падает с повышением давления водорода и растет с понижением.

Опыты с никелем, нанесенным на кизельгур, привели к выводу, что для этого катализатора наблюдаются примерно такие же отношения между глубиной реакции, температурой и давлением водорода. Гидрогенолиз циклопентана осложняется значительным метанообразованием.

При начальном давлении водорода около 20 атм. и температурах ниже 260° циклопентан оставался неизменным, и анализ газа из автоклава после опыта показал, что газ почти целиком состоит из водорода. При 270—280° и том же начальном давлении жидкий катализат содержал уже 20—30% *n*-пентана, а в газе находилось 70—80% метана. При начальном давлении водорода в 50 атм. подобные же результаты удавалось получить при 340—350°. При 400° имело место почти полное превращение циклопентана в метан.

В присутствии палладированного угля циклопентан при разных давлениях и температурах практически не подвергался гидрогенолизу.

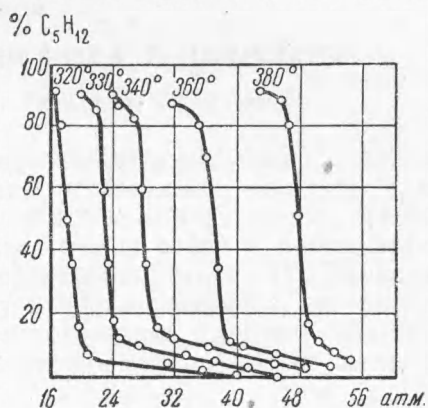


Рис. 3

Поступило
24 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, Усп. хим., **17**, 641 (1948). ² Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 29 (1947). ³ Б. А. Казанский и З. А. Румянцева, там же, **183**, 473 (1947). ⁴ Б. А. Казанский, Е. М. Терентьева и М. И. Батуев, там же, № 1, 60 (1949). ⁵ Б. А. Казанский, А. В. Коперина и М. И. Батуев, там же, № 5, 503 (1948). ⁶ Е. Н. Прокопец и А. Н. Филаретов, ЖПХ, **2**, 1631 (1938); П. В. Пучков и А. Ф. Николаева, ЖОХ, **8**, 1151, 1159 (1938). ⁷ А. И. Мусаев, ДАН, **66**, 397 (1949). ⁸ Избр. тр. акад. Н. Д. Зелинского, изд. АН СССР, М.—Л., 1941, **2**, стр. 150.