

Л. М. РОЗЕНБЕРГ

## ЦИКЛИЗАЦИЯ *n*-ДЕКАНА НА ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 8 VI 1950)

В ранее опубликованной нами работе (1) был изучен процесс циклизации *n*-бутилбензола и *n*-бутилциклогексана на хромовом катализаторе при температуре 500°, а также показан механизм образования нафталина из этих углеводородов. В связи с этим представляло большой теоретический и практический интерес исследование каталитической циклизации высококипящих индивидуальных углеводородов с открытой цепью, содержащих 10 и 12 углеродных атомов в молекуле, и освещение механизма образования из них бициклических углеводородов типа нафталина.

В данной работе было изучено превращение *n*-декана на алюмохромовом катализаторе при различных температурах и дан механизм превращения его в бициклические углеводороды.

Из исследований в области изучения циклизации *n*-декана следует упомянуть о работах В. И. Каржева, М. Г. Северьяновой и А. И. Сиовой (2) с хромомеднофосфорным катализатором и Комаревского и Риш (3) с никелем, отложенным на окиси алюминия. В обеих работах авторы дают общие результаты группового химического состава полученных продуктов. Других работ в области циклизации *n*-декана в литературе не имеется.

Как нами было показано в работе с *n*-бутилбензолом и бутилциклогексаном, циклизация их может идти только в направлении замыкания второго цикла с образованием нафталина. Следовательно, алифатические углеводороды, способные в условиях каталитической циклизации образовать *n*-бутилбензол, дадут за счет его дальнейшего превращения нафталин. Последовательно циклизация *n*-декана в нафталин была исследована автором в данной работе.

### Экспериментальная часть

*n*-декан был синтезирован по Вюрцу путем воздействия металлического натрия на бромистый амил с последующей обработкой полученного декана пятихлористой сурьмой для удаления возможных следов изо-декана.

Полученный углеводород кипел при 172—173° (760 мм);  $d_4^{20} = 0,7295$ ;  $n_D^{20} = 1,4119$ ;  $MR$  найденная 48,80; вычисленная для  $C_{10}H_{22}$  48,38.

Опыты по каталитической циклизации *n*-декана проводились при температурах 450, 470, 500° и постоянной объемной скорости 0,25, в присутствии алюмохромового катализатора, в проточной системе, в аппаратуре, описанной нами ранее (1).

В табл. 1 даны физико-химические константы полученных катализаторов, выход жидких продуктов, газа и кокса, а также показано влияние температуры на степень превращения *n*-декана и образования ароматических углеводородов.

Т-ра опыта в °С	Колич. пропу-щенного <i>n</i> -декана		Колич. полу-ченного катализата		Выход катализата в вес. %	Кокс в вес. %	Исследо		
	мл	г	мл	г			$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	иодное число
450	58,8	43,0	49,0	38,2	88,90	2,44	1,4434	0,7784	22,3
470	79,0	57,8	58,04	47,10	81,50	3,02	1,4636	0,8114	31,2
500	84,7	62,1	51,4	44,2	71,20	8,24	1,4973	0,8604	36,6

Катализаты, полученные при одинаковых температурах, соединены были вместе и после разгонки на узкие фракции подвергались подробному химическому исследованию.

С целью установления характера ароматических углеводородов (одно- или двузамещенные) каждая фракция подвергалась нитрованию (4), либо окислению (5).

Нами выделены через соответствующие производные следующие ароматические углеводороды: бензол, толуол, этилбензол, *o*-ксилол, *n*-пропилбензол, *o*-этилтолуол и *n*-бутилбензол, смесь диэтилбензола и *o*-пропилтолуола и нафталин (табл. 2).

Таблица 2

Т-ра опыта в °С	Т-ра кип. фракции в °С	Метод определения	Охарактеризовано через производное	Выход катализата		Т. пл. в °С		
				г	%			
450	105—115 130—150	Нитров. Окисл.	2,4-динитротолуол бензойная к-та	—	—	70	Толуол Этилбензол <i>o</i> -ксилол	
				0,388	43,1	121—121,6		
	150—170 175—185	"	" "	<i>o</i> -фталевая "	0,50	56,2	190*	Пропилбензол <i>o</i> -этилтолуол <i>n</i> -бутилбензол
				бензойная "	1,15	46,0	121—121,5	
				<i>o</i> -фталевая "	1,35	53,8	190*	
			бензойная "	0,4	40,0	120,5—121	Диэтилбензол <i>o</i> -пропилтолуол	
			<i>o</i> -фталевая "	0,6	60,0	190		
470	105—115 130—150	Нитров. Окисл.	2,4-динитротолуол бензойная к-та	—	—	70,1	Толуол Этилбензол <i>o</i> -ксилол	
				0,36	45,0	121—121,2		
	150—170 170—185	"	" "	<i>o</i> -фталевая "	0,44	55,0	190	Пропилбензол <i>o</i> -этилтолуол Бутилбензол
				бензойная "	0,79	41,2	121	
				<i>o</i> -фталевая "	1,12	58,8	190,1	
			бензойная "	1,23	45,0	120—121,5	Диэтилбензол <i>o</i> -пропилтолуол	
			<i>o</i> -фталевая "	1,26	55,0	190		
500	75—85	Комп. соед.	[Ni(CN) <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ]	Следы			Бензол	
	105—115 130—150	Нитр. Окисл.	2,4-динитротолуол бензойная к-та	—	—	70	Толуол Этилбензол <i>o</i> -ксилол	
				0,84	42,0	121		
	150—170 170—185	"	" "	<i>o</i> -фталевая "	1,16	58,0	190,2	Пропилбензол <i>o</i> -этилтолуол Бутилбензол
				бензойная "	0,46	40,2	121—121,6	
<i>o</i> -фталевая "				0,70	59,8	190,3		
			бензойная "	0,82	40,0	121—121,3	Диэтилбензол <i>o</i> -пропилтолуол	
			<i>o</i> -фталевая "	0,48	60,0	190—191		

\* Температура плавления определялась в запаянном капилляре.

Результаты анализов образцов газов, полученных при разных температурах, пересчитанные на углеводородную часть, приведены в табл. 3.

Как видно, выделившийся в процессе ароматизации газ в основном состоит из водорода, хотя с повышением температуры количество

Таблица 1

вание катализата			% аромат.	Анилин. точка	Превращен. декан в вес. %	Непрер- рашен. декан в вес. %
% непре- дельн. угле- водоро- дов	Поглощено смеси Катвинкеля					
	объемн.	вес. %				
10,4	41,23	26,75	30,83	77,3	37,85	62,15
14,7	51,5	34,05	36,8	77,2	52,55	47,45
17,2	77,5	47,45	60,3	77,0	76,28	23,72

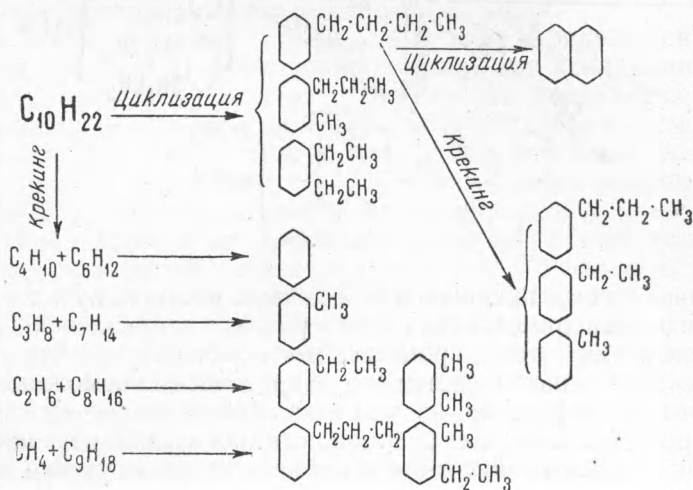
метановых углеводородов увеличивается. Последнее связано с возрастающей деструкцией.

Теоретически можно представить, что процесс превращения *n*-декана протекает по следующей схеме (см. схему 1).

Из схемы 1 видно, что, наряду с циклизацией *n*-декана в ароматические углеводороды с тем же числом углеродных атомов в молекуле (бутилбензол, *o*-пропилтолуол, диэтилбензол и нафталин), могут быть получены ароматические углеводороды с меньшим числом углеродных атомов в молекуле, чем исходный углеводород (бензол, толуол, ксилол, этилбензол, *o*-этилтолуол, пропилбензол).

Таблица 3

Т-ра опыта С°	Состав газа в объемн. %			C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> + H
	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	
450	1,0	94,90	4,10	99,00
470	1,3	91,89	6,81	98,70
500	1,28	88,61	10,10	98,71



Нами выделены из продуктов непосредственной циклизации *n*-декана бутилбензол, нафталин и смесь пропилтолуола и диэтилбензола. Кроме них, выделены углеводороды с меньшим количеством углеродных атомов в молекуле, чем исходный углеводород: бензол, толуол, *o*-ксилол, этилбензол, пропилбензол, этилтолуол. Соотношение двузамещенных к однозамещенным 1,2—1,4:1. Это подтверждает высказанное рядом авторов положение, что каталитическая циклизация легче осуществляется в направлении взаимодействия двух вторичных атомов углерода, чем в направлении взаимодействия вторичного угле-

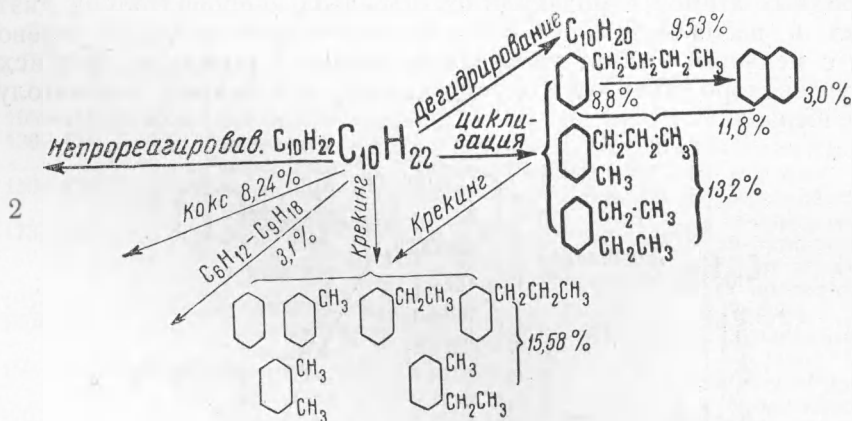
родного атома с первичным, это остается справедливым и в отношении *n*-декана.

Наряду с ароматическими углеводородами, обнаруженными во всех фракциях, установлено присутствие в них непредельных. При этом следует отметить, что наибольшее количество непредельных (по температурам кипения) соответствует децену, процентное содержание которого в катализатах, полученных при различных температурах, практически остается постоянным (10% при непрерывном возращании ароматических углеводородов).

Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская (6) и др. в работе по циклизации *n*-гептана показали, что содержание гептана при различном времени контактирования, за исключением опытов с очень малым временем контакта, остается постоянным, тогда как количество образовавшегося толуола непрерывно возрастает с увеличением времени контактирования.

Аналогичную картину мы наблюдаем в наших условиях при изменении другого параметра — температуры — с сохранением постоянной скорости контактирования.

Исходя из состава выделенных продуктов, мы предлагаем следующую схему (см. схему 2) превращения *n*-декана на алюмохромовом катализаторе. Данная схема, иллюстрирующая направление процесса, протекающего при 500° и объемной скорости 0,25, остается справедливой и для других температур при изменяющемся количественном соотношении образующихся продуктов.



Сравнивая схему превращения *n*-декана, построенную на основании полученного экспериментального материала, с теоретически возможными направлениями этого процесса, мы констатируем, что при циклизации *n*-декана осуществляются все теоретически возможные варианты.

Образование нафталина из *n*-декана протекает по дублетному механизму, предложенному для реакции дегидрогенизации на окиси хрома в две стадии: 1) образование *n*-бутилбензола, 2) последующая циклизация его в нафталин.

Механизм циклизации *n*-бутилбензола в нафталин описан нами ранее в работе по циклизации *n*-бутилбензола на хромовом катализаторе (1).

Поступило  
16 V 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 С. С. Наметкин, М. И. Хотимская и Л. М. Розенберг, Изв. АН СССР, ОТН, № 7 (1947). 2 В. И. Каржев, М. Г. Северьянова и А. И. Сиова, Журн. хим. св. топлива, 7, в. 3, 282 (1936). 3 V. J. Komarewsky and Z. H. Riesz, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 2524 (1939). 4 Beilstein and Kulberg, Lieb. Ann., 155, 13 (1870). 5 Ullmann и Uzbaschian, Ber., 36, 1797 (1903). 6 Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ, 7, 1835 (1937).