

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 °C	Колич. пропущенного н-декана		Колич. полученного катализата		Выход катализата в вес. %	Кокс в вес. %	И с с л е д о		
	мл	г	мл	г			n_{D}^{20}	d_4^{20}	иное 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	0,8144	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 двухзамещенные) каждая фракция подвергалась нитрованию (⁴), либо окислению (⁵).

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

Таблица 2

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

% непредельн. углеводородов	Поглощено смеси Катвинкеля		% аромат.	Анилин. точка	Превращен. декан в вес. %	Непрервашен. декан в вес. %
	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.

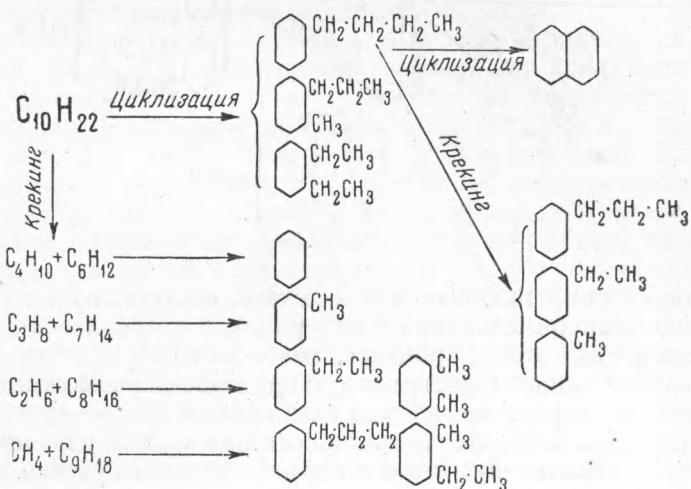
Теоретически можно представить, что процесс превращения *n*-декана протекает по следующей схеме (см. схему 1).

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, ксиол, этилбензол, *o*-этилтолуол, пропилбензол).

Таблица 3

Т-ра опыта C°	Состав газа в объемн. %			C _n H _{2n+2} +H
	C _n H _{2n}	H ₂	C _n H _{2n+2}	
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*-ксиол, 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-

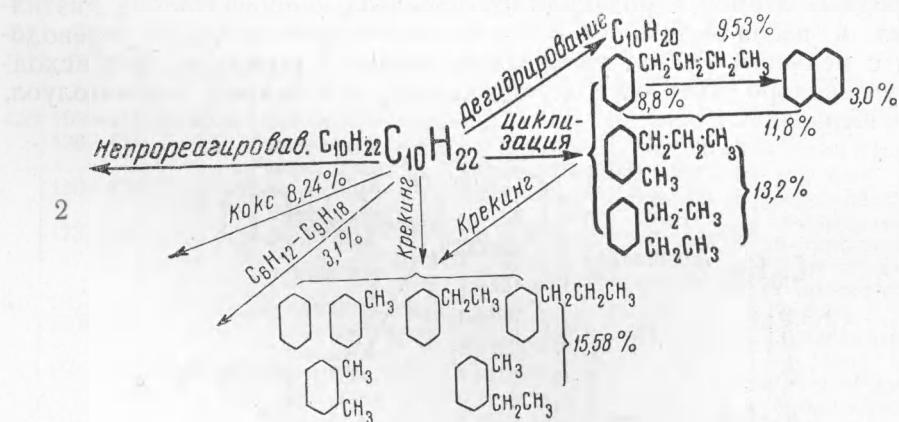
родного атома с первичным, это остается справедливым и в отношении *n*-декана.

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 возрастании 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. Komagiewsky and Z. H. Riesz, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 2524 (1939). ⁴ Beilstein and Kulberg, Lieb. App., 155, 13 (1870). ⁵ Uilmann и Uzbashian, Ber., 36, 1797 (1903). ⁶ Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ, 7, 1835 (1937).