

С. И. ХРОМОВ, С. С. НОВИКОВ, Н. А. РАДЖАБЛИ и
академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В работах одного из нас с сотрудниками ⁽¹⁾ установлено, что пяти- и шестичленные цикланы при повышенных температурах (300—400°) в присутствии металлического никеля, нанесенного на окись алюминия, претерпевают разнообразные превращения. Пентаметиленовые углеводороды переходят в парафиновые ⁽²⁾, а шестичленные цикланы дают ароматические углеводороды. Параллельно с этими процессами в случае шестичленных цикланов происходит более глубокое разрушение гексаметиленового цикла с образованием метана и продуктов метилирования бензола и циклогексана.

Контактные превращения парафиновых углеводородов различного строения над никелевыми катализаторами изучены рядом авторов. В частности, в последние годы были опубликованы результаты ⁽³⁾ изучения поведения ряда изоалканов в присутствии никелевых катализаторов.

В этих работах было показано, что при катализе различных изоалканов, содержащих этильную группу, происходит селективное деме-тилирование за счет отрыва метильного радикала этой группы. Метильные же радикалы, связанные с третичными и четвертичными атомами углерода, оказываются более стабильными.

Нам представлялось интересным выяснить устойчивость углерод-углеродной связи в этильной группе этилзамещенных циклопентана, циклогексана и бензола.

В результате серии предварительных опытов было установлено, что специальным образом приготовленный никелевый катализатор, в котором в качестве носителя применена окись алюминия, оказался наиболее активным и устойчивым в избранных нами условиях опытов. Гидрирующие и дегидрирующие свойства этого катализатора предварительно определялись по превращению бензола при 180° и циклогексана при 300°. Степень превращения этих углеводородов устанавливалась рефрактометрически ⁽⁴⁾. При этом оказалось, что бензол на 100% переходит в циклогексан, а циклогексан при 300° на 98% превращается в бензол. Эти данные указывают на то, что примененный нами катализатор обладает высокой гидрирующей и дегидрирующей способностью.

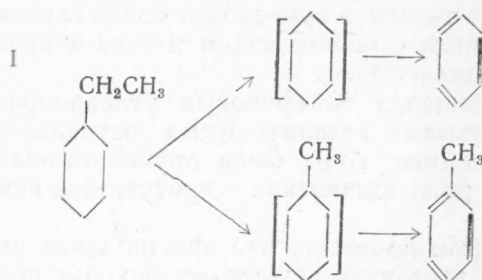
Превращения этилциклогексана. Этилциклогексан (70 г) с т. кип. 131,5° (758 мм), n_D^{20} 1,4325, d_4^{20} 0,7874 подвергался катализу при 350° с объемной скоростью 0,3 в токе водорода при молярном соотношении водорода и этилциклогексана, равном 4:1. Получено 52 г жидкого катализата с n_D^{20} 1,4945. Катализат был подвергнут аналитиче-

скому фракционированию на колонке в 30 теоретических тарелок. Результаты фракционирования приведены в табл. 1.

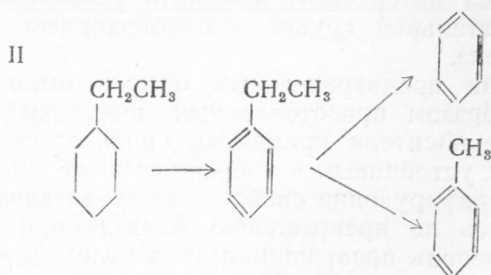
Таблица 1

Фракции	Пределы выкипания в °	Выход		n_D^{20}	d_4^{20}
		в г	в %		
I	79,5—80,2	4,7	9,0	1,4995	0,8775
II	80,2—109,5	0,9	1,7	1,4980	0,8732
III	109,5—110,6	27,0	48,0	1,4960	0,8671
IV	100,1—135,4	1,5	2,8	1,4961	—
	135,4—136,2	18,2	35,0	1,4963	0,8668
	Остаток и потери	—	3,5	—	—

Из рассмотренных данных фракционирования видно, что катализатор этилциклогексана содержит 35,0% этилбензола, 48% толуола и 9% бензола. Следовательно, при катализе этого циклана происходит дегидрогенизация и полное или частичное деалкилирование с образованием бензола и толуола. Можно представить два пути образования этих ароматических углеводородов: I — непосредственное деалкилирование исходного этилциклогексана в циклогексан и метилциклогексан с последующей дегидрогенизацией их в бензол и толуол:



и II — дегидрирование этилциклогексана до этилбензола с последующим полным или частичным деалкилированием его:



Некоторую ясность в разрешение этого вопроса должно было внести изучение контактных превращений этилбензола в тех же условиях: если бы этилбензол дал катализатор того же состава, что и этилциклогексан, то это значило бы, что превращения этилциклогексана протекают по схеме II.

С целью выяснения этого вопроса были поставлены соответствующие опыты с этилбензолом.

Превращения этилбензола. Над свежей порцией катализатора, в тех же условиях, что и в опытах с этилциклогексаном, было

проведено 40 г этилбензола, имеющего т. кип. 136—136,5°, n_D^{20} 1,4935, d_4^{20} 0,8663. Жидкого катализата было собрано 33,5 г с n_D^{20} 1,4957. Катализат содержал незначительное количество непредельных (обесцвечивание раствора перманганата калия). После удаления непредельных обработкой 84% серной кислотой катализат был подвергнут аналитическому фракционированию на колонке. Результаты разгонки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фракции	Пределы выкипания в °	Выход		n_D^{20}	d_4^{20}
		в г	в %		
I	80—81	1,7	5,0	1,4993	0,8774
II	81—109,5	2,5	7,5	1,4978	0,8731
III	109,5—110	13,6	40,6	1,4964	0,8673
IV	110—136	0,8	2,5	1,4961	0,8672
V	136—136,6	13,2	39,7	1,4953	0,8670
VI	Остаток	1,0	3	1,4957	—
	Потери	0,7	2	—	—

Данные разгонки и сопоставление свойств полученных фракций со справочными константами для соответствующих углеводородов показывают, что в катализате содержится небольшое количество бензола, около 40% толуола и неизменный этилбензол. Эти результаты являются существенным основанием для предположения о том, что деалкилирование этилциклогексана происходит, главным образом, по второй схеме.

Преобразования этилциклопентана. Взятый для опытов этилциклопентан обладал следующими свойствами: т. кип. 103—103,3°, n_D^{20} 1,4198, d_4^{20} 0,7627. 60 г углеводорода при 350° проведены в стандартных условиях над свежей порцией катализатора. Получено 55 г конденсата с n_D^{20} 1,4215.

Методом Кауфмана—Гальперина было установлено, что в катализате содержится около 3% ненасыщенных. После удаления непредельных катализат был подвергнут фракционированию, при этом основная масса катализата являлась неизменным этилциклопентаном (n_D^{20} 1,4201), и лишь в головной фракции катализата (1 мл), судя по коэффициенту лучепреломления n_D^{20} 1,4190, содержалось некоторое количество продуктов деструкции исходного углеводорода. Очевидно, для того, чтобы вызвать деметилирование этилциклопентана, необходимо было повышение температуры контактирования. При этом, однако, возможно было более быстрое дезактивирование катализатора продуктами глубокого распада исходного углеводорода. Чтобы избежать этого явления, было решено проводить процесс при повышенном давлении. Реакция проводилась в специальной аппаратуре, обеспечивающей возможность весьма точного регулирования температуры реакции и скорости подачи сырья.

При 400° и 7,0 атм. с объемной скоростью 0,3 в токе водорода 155 мл этилциклопентана проводились над свежей порцией катализатора. Полученный катализат имел n_D^{20} 1,4250, он не содержал ненасыщенных углеводородов; при обработке его серной кислотой, содержащей 3% отгоняемого серного ангидрида, в кислотный слой перешло 8% смеси.

Деароматизированный катализат, имеющий n_D^{20} 1,4185, был подвергнут аналитическому фракционированию. На разгонку было взято 50 г. Данные разгонки показаны в табл. 3.

Таблица 3

Фракции	Пределы выкипания в °	Выход		n_D^{20}	d_4^{20}
		в г	в %		
I	35—53	2	5	1,3852	0,6981
II	53—69	2,5	6,2	1,3946	0,7243
III	69—72	3	7,4	1,4083	0,7481
IV	72—98	5	12,5	1,4162	—
V	98—103	25,3	63,3	1,4201	0,7631
	Остаток	3,7	3	—	—
	Потери	—	2,5	—	—

Из данных табл. 3 следует, что в условиях повышенных температур и давлений этилциклопентан в контакте с никелевым катализатором претерпевает изменения, образуя ложную смесь ароматических, парафиновых и циклопентановых углеводородов. На основании констант фракции I можно заключить, что в ней содержится циклопентан в смеси с пентаном, образованными за счет размыкания пентаметилевого цикла.

Фракция III состоит преимущественно из метилциклопентана; критическая температура растворения этой фракции в анилине оказалась равной 38,8°, что соответствует содержанию в ней около 90% метилциклопентана. Остальная часть катализатора представляет неизменный этилциклопентан.

Таким образом, сравнение поведения этилзамещенных бензола, циклогексана и циклопентана над никелевым катализатором показывает, что этилциклогексан деалкилируется легче, чем этилбензол, и последний легче, чем этилциклопентан.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Д. Зелинский, Избр. тр., 1 и 2, М., 1941. ² Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, 4, 168 (1934). ³ V. Hansel, V. Prati-
tief, Ind. Eng. Chem., 30, 1039 (1938); 38, 345 (1946); 39, 853 (1947). ⁴ Н. Д. Зе-
линский, Г. С. Павлов, Изв. Российск. Акад. Наук СССР, сер. VI, 17, 193 (1923).