

А. Ф. ПЛАТЭ и Л. В. ТАРАСОВА

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
ВОДОРОДА**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 XII 1952)

Н. Д. Зелинский впервые наблюдал изомеризацию этилциклопентана в метилциклогексан при действии бромистого алюминия (1). М. Б. Турова-Поляк детально изучила изомеризацию гомологов циклопентана в присутствии хлористого алюминия (2).

При низких температурах равновесие в реакции циклогексан \rightleftharpoons метилциклопентан значительно сдвинуто в сторону циклогексана (3): равновесная смесь содержит при 25° 12,5%, а при 77,4° 25,6% метилциклопентана. С повышением температуры содержание в смеси метилциклопентана увеличивается (при 140° оно равно 48% (4)), однако одновременно резко возрастает и крекинг углеводородов. Результаты, аналогичные получаемым с хлористым алюминием, наблюдаются также при высоких температурах и давлениях и в присутствии других катализаторов, например двусернистого молибдена (5).

М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ и А. Е. Гаврилова (6) изучали влияние давления азота и водорода до 660 ат на процесс изомеризации метилциклопентана в циклогексан при 80° в присутствии хлористого алюминия и показали, что этот процесс включает в одной из своих стадий дегидрогенизацию с выделением водорода.

Целью настоящего исследования было изучение изомеризации циклогексана в присутствии хлористого алюминия при повышенных температурах и выяснение влияния давления водорода на равновесие изомеризации и на выход побочных продуктов.

Опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали емкостью 150 мл, вращающемся со скоростью 40 об/мин. Исходный циклогексан имел следующие свойства: т. кип. 80,2°/751 мм; n_D^{20} 1,4263; d_4^{20} 0,7785. Константы, приведенные в литературе (7): т. кип. 80,738°/760 мм; n_D^{20} 1,42623; d_4^{20} 0,77855.

В автоклав загружалось 50 г циклогексана и 5 г технического хлористого алюминия. Далее подавался под давлением водород. Автоклав нагревался до температуры реакции, выдерживался при этой температуре определенное время; после чего быстро охлаждался погружением в смесь воды и льда и вскрывался. Катализатор после работы представлял собой вязкую темнокоричневую массу. Выгруженный жидкий продукт промывался раствором соды и водой и сушился хлористым кальцием. Поскольку наличие, наряду с продуктом изомеризации, небольшого количества продуктов крекинга и уплотнения не давало возможности производить расчет состава равновесной смеси по показателю

преломления, катализат разгонялся на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок, что позволяло выделять метилциклопентан и циклогексан в достаточно чистом виде. Фракция II (см. рис. 1) имела следующие константы: т. кип. 71,0—72,1°/760 мм; n_D^{20} 1,4096; d_4^{20} 0,7482. Метилциклопентан имеет следующие свойства (7): т. кип. 71,812°/760 мм; n_D^{20} 1,40969; a_4^{20} 0,74860. По кривым разгонки определялось количество головной фракции, фракции C_6H_{12} и высококипящего остатка. Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Опыты по изомеризации циклогексана

№ опыта	Т-ра °	Начальное давление в атм	Время в час.	Продукты реакции					
				выход жидких продуктов в вес. %	n_D^{20}	головная фракция в объемн. %	остаток в объемн. %	выход фракции C_6H_{12} в объемн. %	содерж. метилциклопентана по фракции C_6H_{12} в вес. %
1	150	25	5	86,5	1,4198	5,5	16,5	78,0	48,0
2	150	25	2	91,2	1,4182	5,0	5,4	89,6	42,4
9	150	120	4	88,6	1,4146	8,9	3,2	87,9	50,6
12	150	90*	4	87,6	1,4244	3,7	12,0	84,3	50,2
22	200	0	0,5	85,0	1,4220	3,8	23,6	72,6	55,2
20	200	35	0,5	85,8	1,4186	9,0	18,0	73,0	62,4
23	200	100	0,5	86,8	1,4131	10,2	14,2	75,6	62,5
7**	200	100	0,5	88,8	1,4145	9,3	16,8	73,9	61,8
10**	200	90*	0,5	86,4	1,4269	5,2	30,5	64,3	50,1
4	200	100	2	82,8	1,4170	9,0	19,0	72,0	60,6
6	200	90	1	88,0	1,4162	8,3	18,5	73,2	61,9
24	200	70	0,25	90,0	1,4130	5,0	11,5	83,5	63,5
26	200	0	0,25	85,6	1,4175	4,8	19,5	75,7	56,2
5	250	138	0,5	74,2	1,4245	10,0	23,0	67,0	60,7
25	250	100	0***	82,8	1,4172	9,7	18,0	72,3	63,6
27	250	110	8 мин.	82,2	1,4233	10,2	19,3	70,5	69,2

* Опыт проведен под давлением азота.

** Исходным веществом был метилциклопентан.

*** Автоклав охлаждался, как только температура достигала 250°; повидимому, как в этом опыте, так и в опыте 27 не удалось достигнуть равновесия.

Как видно из этих данных, с увеличением давления водорода увеличивается количество головной фракции и уменьшается количество высококипящего остатка. В опытах, проведенных под давлением азота (оп. 12,

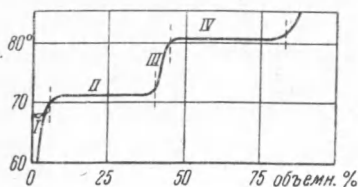


Рис. 1. Кривая разгонки изомеризата циклогексана (начальное давление водорода 25 атм., температура 150°, длительность опыта 5 час.)

10) или под давлением собственных паров (оп. 22, 26), увеличивается количество головной фракции и особенно количество высококипящего остатка. Наилучшие результаты достигнуты при 200°, особенно при недлительных опытах. При 250°, даже в присутствии водорода, в значительной степени протекает крекинг и уменьшается как относительное количество фракции C_6H_{12} , так и вообще выход жидкого конденсата.

В. В. Коробов и А. В. Фрост (8) предложили приближенное уравнение, выражающее зависимость константы равновесия изомеризации циклогексана в метилциклопентан в жидкой фазе от температуры. Вычисленное на основании этого уравнения содержание метилциклопентана в равновесной смеси равно 42% при 150° и 53% при 200°. Экспериментально нами

достигнуто содержание метилциклопентана и фракции C_6H_{12} 50,6% при 150° и 63,5% при 200° , а в катализате, соответственно, 44,5 и 52,9%.

Головные фракции (до 70°), полученные в различных опытах, были соединены вместе и вновь разогнаны на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок. Как видно из кривой разгонки (рис. 2) и физических свойств фракций, приведенных в табл. 2, головная фракция состоит преимущественно из гомологов гексана и в ней отсутствует циклопентан (т. кип. $49,26^\circ$), который мог бы образоваться в результате отщепления метильной группы от метилциклопентана.

С целью исследовать продукты, образовавшиеся в результате реакции и имеющие более высокую температуру кипения, чем циклогексан, все остатки от разгонки изомеризатов были соединены вместе и также подвергнуты повторной разгонке на той же колонке. На основании физических констант и особенно анилиновых точек узких фракций можно с уверенностью утверждать (см. рис. 3 и табл. 2), что более высококипящие продукты в основном представляют собой циклические углеводороды. Фракция III отвечает углеводородам C_7H_{14} , а фракция V углеводородам C_8H_{16} . Чтобы определить относительное количество циклогексановых и циклопентановых углеводородов, фракции III—VI были соединены вместе (фракция I была отброшена, так как она представляет собой циклогексан) и подвергнуты дегидрогенизационному катализу над платиново-железным катализатором ⁽⁹⁾ при 300° и объемной скорости 0,9.

Таблица 2

Результаты разгонки головной фракции (А) и остатков (Б) изомеризатов

№ фракции	Т.кип. в° при 760 мм	Объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в°
А. 1	28,0—	53,2	4,913640	—	—
2	53,2—	59,3	6,613733	0,6649	—
3	59,3—	62,7	14,713728	0,6570	69,8
4	62,7—	63,6	7,613749	0,6617	69,0
5	63,6—	70,0	7,613842	—	—
6	70,0—	71,0	8,314001	—	41,9
7	71,0—	71,7	50,214090	—	—
Б. I	79,0—	82,6	12,214256	0,7769	—
II	82,6—	100,6	7,214157	—	—
III	100,6—	102,8	11,514220	0,7664	40,0
IV	102,8—	120,0	8,314189	—	—
V	120,0—	123,6	15,114239	0,7655	49,8
VI	123,6—	200,0	10,314408	—	—
VII	200,0—	211,0	5,014585	—	—
VIII	211,0—	212,0	3,914654	0,9724	—
	> 212		26,4	—	—

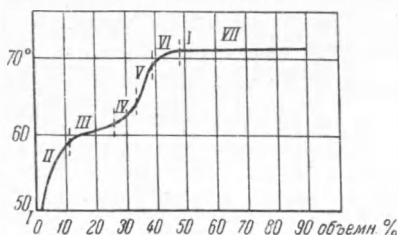


Рис. 2. Кривая разгонки головных фракций изомеризата

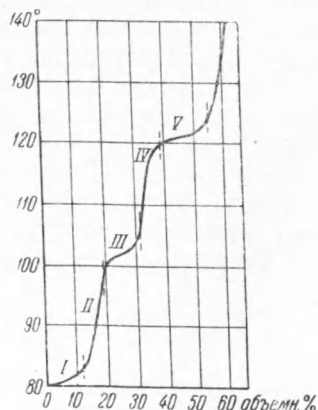


Рис. 3. Кривая разгонки высококипящей части изомеризата

Содержание ароматических углеводородов в катализате оказалось равным 21,6%. Таким образом, углеводороды C_7H_{14} и C_8H_{16} в высококипящем остатке состоят преимущественно из циклопентановых, а не циклогексановых углеводородов и представляют собой продукты алкилирования метилциклопентана и циклогексана осколками, образующимися в результате крекинга.

Опыты по изомеризации циклогексана, проведенные в тех же условиях под давлением водорода, но в присутствии таких катализаторов, как синтетический алюмосиликат, асканит (природный алюмосиликат), хлористый цинк и безводное хлорное железо, при температурах до 300° не дали положительных результатов.

Таким образом, настоящее исследование показало, что если изомеризацию циклогексана в присутствии хлористого алюминия проводить при температуре 150—250° под давлением водорода, то можно свести к минимуму крекинг и достигнуть значительных выходов метилциклопентана, составляющего при 200° 48% на взятый в реакцию и 69% на прореагировавший циклогексан. Показано также, что наряду с метилциклопентаном одновременно в небольших количествах образуются и более высокомолекулярные углеводороды, причем фракции, отвечающие углеводородам с 7 и 8 атомами углерода, представляют собой смесь гомологов циклопентана и циклогексана в отношении 4 : 1.

Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский, И. Паппе, ЖРХО, **37**, 625 (1905). ² М. Б. Турова-Поляк, ДАН, **60**, 807 (1948). ³ A. L. Glasebrook, W. E. Lovell, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1717 (1939). ⁴ G. C. Schuit, H. Hoog, J. Verheus, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **59**, 793 (1940). ⁵ П. В. Пучков, А. Ф. Николаева, ЖОХ, **8**, 1153 (1938); А. Ф. Николаева, ЖОХ, **12**, 240 (1942); Г. Н. Маслянский, ЖОХ, **13**, 540 (1943). ⁶ М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ, А. Е. Гаврилова, ДАН, **83**, 81 (1952). ⁷ A. F. Forziati, A. R. Glasgow jr., Ch. B. Willingham, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., **36**, 129 (1946). ⁸ В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, 1949, стр. 137. ⁹ Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 100 (1951).