

Е. А. ТИМОФЕЕВА, С. С. НОВИКОВ и Н. И. ШУЙКИН

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ *n*-ПЕНТАНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 9 VII 1953)

Разработка методов превращения *n*-пентана в продукты высшей химической ценности является своевременной и актуальной задачей. Довольно полно изучены реакции изомеризации *n*-пентана (1) и деструктивного алкилирования (2), в меньшей степени изучена реакция дегидрогенизации. В настоящей работе приводятся результаты исследования реакции дегидрогенизации *n*-пентана в присутствии катализаторов различного состава. Для работы были использованы следующие катализаторы: № 1 — Cr₂O₃, Al₂O₃ и MgO (45:30:25 мол. %); № 2 — Cr₂O₃, Al₂O₃, MgO + K₂CO₃ (44:29:24:3 мол. %); № 3 — Cr₂O₃, Al₂O₃, MgO + KOH (44:29:24:3 мол. %); № 4 — Cr₂O₃, Al₂O₃ (60:40 мол. %).

Все катализаторы готовились осаждением гидратов окислов металлов из растворов соответствующих азотнокислых солей раствором едкого кали и последующим восстановлением.

Для ориентировочного определения степени дегидрогенизации мы пользовались иодными числами катализаторов, определяемых по Маргошесу. Этот метод был проверен нами на искусственных смесях пентана и пентена-2 (18% пентена и 82—80% пентана).

Для исследования был применен *n*-пентан, имеющий т. кип. 36,1°, n_D^{20} 1,3580, d_4^{20} 0,6264. Было изучено влияние объемной скорости и разбавления азотом на глубину дегидрогенизации *n*-пентана в присутствии катализатора № 1. Результаты типичных опытов показаны в табл. 1. Пентан в каждом опыте пропусклся порциями по 50 мл (31,3 г) над 50 мл катализатора.

Т а б л и ц а 1

Разбавитель	Объемная скорость пропускания	Выход катализата		n_D^{20}	Иодное число катализата	Содержание пентенов в %*
		г	%			
Без разбавления	0,24	25,3	80,5	1,3670	80,5	22
Азот	0,24	23,0	73,3	1,3670	78,1	21
Без разбавления	1,0	27,8	88,6	1,3665	79,5	22
» »	1,2	28,9	92,0	1,3670	77,9	21
» »	1,5	29,8	95,0	1,3670	53,3	15

* Как показал анализ (см. ниже), образующиеся в катализате непредельные в основном состоят из пентенов; содержание пентадиенов меньше 1%.

Как видно из табл. 1, увеличение объемной скорости пропускания от 0,24 до 1,2 существенно не влияет на глубину дегидрогенизации *n*-пентана, но повышает выход катализата. Дальнейшее же увеличение объемной скорости до 1,5 ведет к резкому уменьшению содержания непредельных углеводородов в катализате. Разбавление азотом (молярное отношение 1 : 1) уменьшает выход катализата и не сказывается существенно на глубине дегидрогенизации.

Затем были проведены сравнительные опыты контактирования *n*-пентана с катализаторами №№ 1, 2, 3 и 4 при 500° и объемной скорости 1,2. Результаты типичных опытов приведены в табл. 2.

После каждого опыта катализатор регенерировался воздухом. Из табл. 2 видно, что наибольшая глубина дегидрогенизации *n*-пентана достигается в присутствии катализатора № 1. Добавление

Таблица 2

№ катализатора	Колич. катализатора		Колич. пропущ. пентана в г	Выход катализата		n_D^{20}	Иодное число	Содержание пентенов в %
	мл	г		г	%			
1	50,0	48,9	31,3	26,6	91,0	1,3670	77,5	21
2	30,0	28,5	18,8	18,1	95,8	1,3620	32,7	9
3	30,0	28,0	18,8	17,6	93,5	1,3650	55,6	15
4	35,0	32,7	21,9	20,0	91,3	1,3640	54,6	15

окси магния окисям хрома и алюминия сказывается положительно на реакции дегидрогенизации *n*-пентана, а поташа и едкого кали отрицательно.

С целью накопления и изучения состава катализата дальнейшие опыты проводились в присутствии катализатора № 1 при 500° с объемной скоростью 1,2. Всего было получено 415,5 г

катализата. Свойства его следующие: n_D^{20} 1,3665; d_4^{20} 0,6347; иодное число 76,5, что соответствует содержанию 21% пентенов; формолитовая проба положительна, что указывает на наличие в катализате ароматических углеводородов.

При контактировании 50 мл пентана с катализатором выделяется 5,4–5,6 л газа, состоящего из водорода 79,6%, непредельных 1,2% и парафиновых углеводородов 19,2%. Часть соединенного катализата (263,3 г) была подвергнута фракционированию на колонке эффективно в 70 теоретических тарелок. Количества и свойства полученных фракций и кривая разгонки представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Исследование фракции I. Взято для бромирования 3,5 г. Прибавление брома проводилось постепенно при –6–7° в течение 30 мин., при этом поглотилось 0,38 г брома. Разгонка продуктов бромирования дала следующие результаты:

Фракция 1, т. кип. 27,5–33,0°; 0,3 г; n_D^{20} 1,3555; судя по свойствам, она в основной массе состоит из изопентана.

Фракция 2, т. кип. 33,0–40,0°; 0,25 г; n_D^{20} 1,3585; повидимому, состоит преимущественно из *n*-пентана.

Фракция 3, т. кип. 64,0–68,0° (при 13–15 мм рт. ст.); 6,4 г; n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 1,6760. На основании этих данных можно считать, что эта фракция состоит из дибромпентанов (см. ниже), что указывает на присутствие в катализате пентенов.

Из закристаллизовавшегося остатка (1,5 г) путем двукратной перекристаллизации из спирта было выделено белое кристаллическое

Таблица 3

№№ фракций	Пределы выкипания в ° (нтд)	Колич. в г	n_D^{20}
I	26,1–29,1	3,8	1,3660
II	29,1–41,0	248,7	1,3680
III	41,0–50,0	2,5	1,3685
Остаток		2,3	1,5015

вещество с т. пл. $87,0^{\circ}$. Повидимому, это вещество представляет собой тетрабромпентан: по литературным данным 1, 2, 4, 5-тетрабромпентан имеет т. пл. $86-87^{\circ}$ (3). Таким образом, не исключено, что в наших условиях образуется небольшое количество пентадиена.

Исследование фракции II. Для бромирования было взято 79,2 г. При разгонке продуктов бромирования получены следующие фракции:

а) Пентановая с т. кип. $34,0-36,5^{\circ}$; 55,0 г; n_D^{20} 1,3585; d_4^{20} 0,6266.

б) Фракция с т. кип. $68,0-75,0^{\circ}$ (при 22 мм рт. ст.) в количестве 58,3 г; n_D^{20} 1,5095; d_4^{20} 1,6763. В литературе имеются данные для 1,2-дибромпентана: т. кип. 85° (при 30 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 1,674 (4); для 2,3-дибромпентана: т. кип. $65-70^{\circ}$ (при 15 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,5087; d_4^{20} 1,6782 (5).

Найдено %: Br 69,62; 69,67
Вычислено для дибромпентана %: Br 69,54

На основании полученных данных можно считать, что эта фракция состоит из дибромпентанов.*

в) Фракция с т. кип. $75,0-105,0^{\circ}$ (при 22 мм рт. ст.); 2,7 г; n_D^{20} 1,5255; d_4^{20} 1,6770.

Найдено %: Br 70,76; 70,61

Содержание брома во фракции приблизительно на 1,14% больше чем нужно для дибромпентанов, что указывает на наличие в ней небольшого количества полибромпентанов.

Из этих анализов следует, что во фракции II содержится 23% пентанов (в пересчете на весь катализатор 22%).

Из остатка (0,5 г) путем двукратной перекристаллизации из спирта выделено белое кристаллическое вещество с т. пл. $114,5^{\circ}$, что соответствует 1, 2, 3, 4-тетрабромпентану, для которого в литературе приводится т. пл. $114,5^{\circ}$ (6).

Анализ полученного вещества дал следующие результаты:

Найдено %: C 15,56; 15,41; H 2,15; 2,29
Вычислено для тетрабромпентана % C 15,49; H 2,08

Таким образом, доказано, что в катализате пентана содержится небольшое количество пентадиена-1,3.

Анализ фракции II методом комбинационного рассеяния света** показал, что пентены состоят на 80-95% из пентена-2 и небольшого количества пентена-1. Кроме того, по этим данным во фракции содержится немного пентадиена, что согласуется с результатами химического анализа.

Фракция III ввиду малого ее количества подробно не анализировалась. Однако на основании пределов выкипания этой фракции можно было предположить, что в ней содержится некоторое количество циклопентана. Для проверки этого предположения было проведено

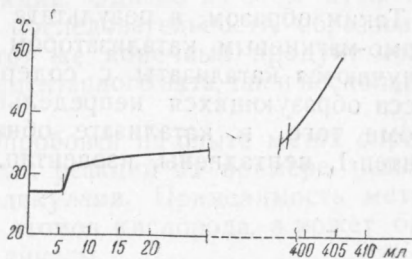


Рис. 1

* Анализы на бром, углерод и водород выполнены в микроаналитической лаборатории Института органической химии АН СССР.

** Анализ проведен Ю. П. Егоровым, за что приносим ему благодарность.

гидрирование 150 г соединенного катализата в жидкой фазе (при комнатной температуре) в присутствии платинированного угля с добавлением платинохлористоводородной кислоты. С целью удаления присутствовавших в нем ароматических углеводородов гидрогенизат был обработан концентрированной серной кислотой, после чего разогнан на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок (при 740,5 мм); при этом были получены следующие фракции:

а) Пентановая с т. кип. 33,0—37,5°; 146,0 г; n_D^{20} 1,3585; d_4^{20} 0,6265.

б) Фракция с т. кип. 37,5—50,0°; 1,5 г; n_D^{20} 1,3625; d_4^{20} 0,6360. Анилиновая точка фракции (в запаянной пробирке) 67,3. Анилиновая точка *n*-пентана 71,6, а циклопентана 18,0. Судя по свойствам этой фракции и по пониженному значению анилиновой точки, здесь следует заподозрить наличие циклопентана. Однако ввиду незначительного количества вещества выделить его не представлялось возможным.

Исследование остатка. Полученный из катализата *n*-пентана остаток был разогнан на фракции:

а) Фракция с т. кип. 65,0—95,0°; 0,48 г; n_D^{20} 1,4855; формолитовая проба положительна. Очевидно, она состоит в основном из бензола.

б) Фракция с т. кип. 95,0—140,0°; 0,80 г; n_D^{20} 1,5250. Путем окисления щелочным раствором перманганата удалось выделить изофталевую кислоту, которая далее была переведена в соответствующий диметиловый эфир, показавший т. пл. 64,0°.

Эти данные показывают, что в катализате *n*-пентана присутствуют бензол и *m*-ксилол.

Таким образом, в результате контактирования *n*-пентана с алюмохромо-магниевым катализатором при 500° с объемной скоростью 1,2 получают катализаты с содержанием 21—22% пентенов. Основная масса образующихся непредельных (до 95%) состоит из пентена-2. Кроме того, в катализате обнаружены в небольших количествах пентен-1, пентадиены, изопентан, бензол и *m*-ксилол.

Поступило
3 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. E. Seusel, A. R. Goldsby, Ind. Eng. Chem., 44, 2716 (1952); B. L. Evening, E. L. d'Ouville, A. P. Lien, R. C. Waugh, *ibid.*, 45, 583 (1953).
² Я. М. Паушкин, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, И. М. Толчинский, ДАН, 86, 321 (1952); 86, 741 (1952).
³ Н. Демьянов, ЖРФХО, 25, 665 (1893).
⁴ R. Wilkinson, J. Chem. Soc., 3057 (1931).
⁵ Н. А. Розанов, ЖРФХО, 48, 182 (1916); C. Harries, Ann., 395, 241 (1913).
⁶ A. W. Hofmann, Ber., 14, 659 (1881).