

С. Р. РАФИКОВ, Б. В. СУВОРОВ и Л. К. ТУТУРОВА

## ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ И НЕОБРАТИМЫЙ КАТАЛИЗ ДИПЕНТЕНА НА ОКИСЛАХ ВАНАДИЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 13 XI 1953)

Каталитические превращения терпеновых углеводородов давно привлекали внимание ученых. В их изучении особую роль сыграли работы русских и советских ученых Н. Д. Зелинского, Е. Е. Вагнера, С. С. Наметкина, А. Е. Арбузова, Б. А. Казанского, Г. А. Рудакова и др.

Еще в 1924 г. Н. Д. Зелинский <sup>(1)</sup> обнаружил, что при пропускании лимонена над палладированным асбестом при температуре 180—185° в слабом токе углекислого газа образуется смесь *n*-цимола и ментана в соотношении 2 : 1 без выделения водорода. Такое практически необратимое перераспределение водорода было им названо необратимым катализом. Этой реакции, как показал Зелинский, подвержены многие циклоолефины. Так, терпинен в аналогичных условиях дает смесь *n*-цимола и ментана, а необратимый катализ терпинолена может быть осуществлен и над палладированным углем <sup>(2)</sup>. Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский нашли <sup>(3)</sup>, что при пропускании туйена над палладированным асбестом основным направлением реакции также является необратимый катализ с образованием *n*-цимола и туйана. Позднее было показано <sup>(4)</sup>, что необратимый катализ терпеновых углеводородов протекает на медно-никелевых катализаторах, на активированном угле и над активированной глиной.

Каталитические превращения терпенов на ванадиевых катализаторах изучены мало, хотя имеется большое число работ, посвященных изучению превращений гидроароматических углеводородов на этих катализаторах. Так например, А. Ф. Платэ указывает <sup>(5)</sup>, что при пропускании паров циклогексана над окислами ванадия, нанесенными на окись алюминия протекает необратимый катализ с образованием бензола и циклогексана. Н. Д. Зелинский и Ю. А. Арбузов <sup>(6)</sup> считают, что на трехокиси ванадия без носителя циклогексен подвергается лишь дегидрированию, а процесс необратимого катализа не имеет места.

Целью настоящей работы являлось изучение каталитических превращений дипентена на окислах ванадия без носителя. В качестве исходного сырья был взят дипентен, выделенный из соответствующей фракции сибирского скипидара. Он имел следующие константы: *t*. кип. 169—170°/690 мм;  $d_4^{20}$  0,8414;  $n_D^{20}$  1,4746. Все опыты проводились в обычной трубчатой печи; реакционная трубка — фарфоровая (длина 600 мм, диаметр 20 мм); скорость подачи сырья 8—10 мл/час.

Определение содержания непредельных, *n*-цимола и ментана в катализате производилось по методу С. С. Наметкина и Е. А. Робинзон <sup>(7)</sup>, пригодность которого для данного случая была проверена на искусственных смесях. Индивидуальные углеводороды (ментан, *n*-изопропенилтолуол, *n*-цимол) были выделены в чистом виде и идентифицированы по физико-химическим показателям и получением соответствующих производных. Побочные продукты реакции (изопрен, бензол, толуол, ацетон и *n*-толилметилкетон) идентифицировались обычными способами.

Первая серия опытов проводилась на восстановленном катализаторе в отсутствие кислорода при температурах 300—550° с интервалом в 25°. Полученные результаты изображены графически на рис. 1. Как видно из рисунка, при температурах 300—350° наблюдается постепенное снижение содержания непредельных (с 80 до 37%) и одновременно с дегидрогенизацией (о чем можно судить по выделению водорода) происходит образование *n*-цимола. Образование последнего можно рассматривать как частичный необратимый катализ благодаря чрезвычайно легкому гидрированию боковой цепи углеводорода за счет водорода, выделяющегося при дегидрировании шестичленного ненасыщенного цикла. С повышением температуры процессы дегидрогенизации и необратимого катализа протекают более энергично и наряду с повышением выхода *n*-цимола (до 80% на взятый дипентен) в катализате появляется ментан. Выше 475° преобладает процесс дегидрирования: выход *n*-цимола снижается, ментан в катализате отсутствует и резко повышается выход *n*-изопропенилтолуола и водорода.

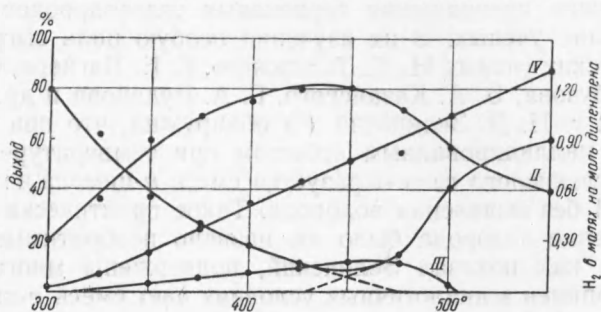
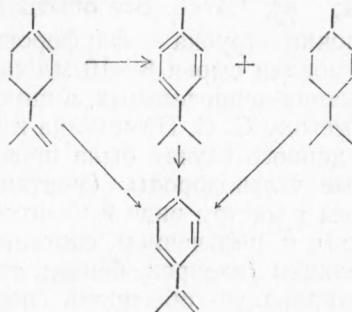


Рис. 1. Состав катализата, полученного при пропуске дипентена без кислорода. I — непредельные; II — *n*-цимол; III — ментан; IV — водород в молях на моль дипентена

Очевидно, при температурах выше 500° протекает как непосредственное дегидрирование дипентена до *n*-изопропенилтолуола, так и дегидрирование образующегося на первой стадии *n*-цимола. Действительно, при пропуске чистого *n*-цимола над тем же катализатором при 500 и 550° выход *n*-изопропенилтолуола составляет, соответственно, 13,3 и 33,3%. Катализат, полученный при 550°, содержит небольшие примеси изопрена, бензола и толуола, а в газах, полученных при этих условиях, содержатся следы предельных и непредельных углеводородов, что свидетельствует о частичном крекинге.

Полученные результаты показывают, что на окислах ванадия без носителя дипентен подвергается не только дегидрогенизации, но и частичному и полному необратимому катализу. Основные направления каталитических превращений дипентена на ванадиевом катализаторе могут быть изображены следующей схемой:



Представляло интерес изучить характер каталитических превращений дипентена на этом катализаторе в присутствии небольших количеств воздуха, так как в этих условиях можно было ожидать подавления процесса необратимого катализа вследствие облегчения реакции дегидрирования. С этой целью были проведены две серии опытов в сравнимых условиях в токе воздуха. В первой из этих серий воздуха взято столько, чтобы весь водород выделяющийся при дегидрировании дипентена до *n*-изопропенилтолуола, мог быть связан в виде воды, а во второй серии брался двухкратный против этого избыток. Результаты первой серии опытов приводятся на рис. 2. Как видно из рисунка, присутствие кислорода полностью подавляет образование ментана и значительно снижает выход *n*-цимола (до 59 вместо 80% в опытах без воздуха).

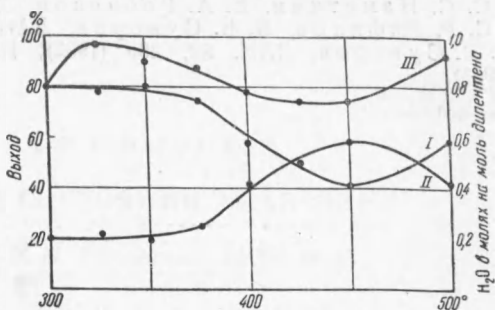


Рис. 2. Состав катализатора, полученного при пропускании дипентена с теоретическим количеством кислорода. I — непредельные; II — *n*-цимол; III — вода в молях на моль дипентена

Однако количество образовавшейся воды значительно меньше теоретического, что объясняется тем, что при малых концентрациях кислорода и углекислого (и, соответственно, водорода) не весь водород связывался в воду. Действительно, в газах были обнаружены соответствующие количества свободного водорода. Кроме того, в катализаторах, полученных при температурах 450—500°, были обнаружены небольшие количества продуктов неполного окисления *n*-цимола — ацетон и *n*-толилметилкетон, возможность образования которых была показана нами ранее (8).

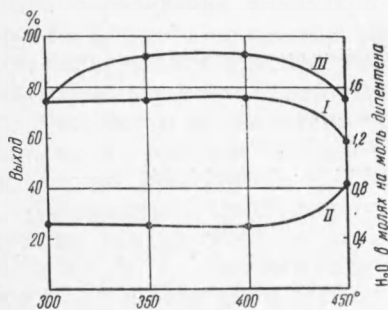


Рис. 3. Состав катализатора, полученного при пропускании дипентена с двукратным против теоретического количеством кислорода. I — непредельные; II — *n*-цимол; III — вода в молях на моль дипентена

При двукратном избытке воздуха (см. рис. 3) выход цимола при соответствующих температурах еще меньше, а выделяющийся при дегидрогенизации дипентена водород полностью связывается с кислородом. Количество продуктов неполного окисления также повышается.

Таким образом, присутствие кислорода подавляет процессы необратимого катализа терпеновых углеводородов и способствует преимущественному протеканию процесса дегидрогенизации. Этот факт находится в полном согласии с высказанными нами (9) предположениями о том, что первой стадией превращений терпеновых углеводородов в условиях каталитического окисления в паровой фазе является их дегидрогенизация до соответствующих ароматических углеводородов.

Институт химических наук  
Академии наук Каз.ССР

Поступило  
10 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Д. Зелинский, Вег., 57, 2058 (1924). <sup>2</sup> Н. Д. Зелинский, Р. Я. Левина, там же, 62, 339 (1929). <sup>3</sup> Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, там же, 60, 1096 (1927). <sup>4</sup> Р. Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов. Изд. МГУ, 1949, стр. 29; Г. А. Рудаков, ЖОХ, 10, 1673

(1940); Г. А. Рудаков, Г. А. Артамонов, ЖОХ, 15, 75 (1945); Г. А. Рудаков и др., ЖПХ, 22, 180 (1949); К. С. Курьиндин, ЖПХ, 21, 273 (1948).<sup>5</sup> А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, изд. АН СССР, 1948, стр. 134. <sup>6</sup> Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, ДАН, 30, 712 (1941). <sup>7</sup> С. С. Наметкин, Е. А. Робинзон, Химия твердого топлива, 9, 76 (1938). <sup>8</sup> С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, ДАН, 82, 415 (1952). <sup>9</sup> С. Р. Рафиков, Б. В. Суворов, ДАН, 82, 265 (1952); Изв. АН Каз.ССР, сер. хим., в. 5, 85 (1953).

