

С. С. НОВИКОВ, С. И. ХРОМОВ и В. В. СЕВОСТЬЯНОВА

КОНТАКТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛ- И БУТИЛЦИКЛОПЕНТАНА В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 24 III 1954)

В нашей предыдущей работе ⁽¹⁾ были изучены контактные превращения этилзамещенных пяти- и шестичленных циклических углеводородов и было найдено, что эти углеводороды в присутствии никель-глиноземного катализатора при 350° деалкилируются. При этом оказалось, что этилциклогексан деалкилируется легче, чем этилбензол, а последний легче, чем этилциклопентан. В случае этилциклопентана деалкилирование с сохранением пятичленного цикла происходило лишь при повышении температуры до 400° и давления водорода до 7 атм. В другой работе ⁽²⁾ нами было показано, что при катализе бутилзамещенных бензола и циклогексана также происходит деалкилирование с образованием значительных количеств толуола. В задачу настоящего исследования входило изучение контактных превращений этил- и бутилциклопентана при воздействии на них окисно-металлических катализаторов и повышенных температуры и давления водорода. При проведении этой работы предполагалось выяснить влияние на характер превращений углеводородов ряда факторов: состава катализаторов, давления водорода и величины боковой цепи углеводородов.

Катализ проводился в установке проточной системы, рассчитанной на давление до 150 атм. и позволяющей проводить опыты в строго контролируемых условиях подачи сырья. Анализ катализаторов осуществлялся путем их хроматографирования, тщательной фракционированной перегонки с последующей идентификацией полученных фракций по их константам и, в случае анализа ароматических углеводородов, по свойствам продуктов их окисления.

Свойства исходных углеводородов следующие. Этилциклопентан: т. кип. 103—103,4°, n_D^{20} 1,4200, d_4^{20} 0,7662; бутилциклопентан: т. кип. 156—156,6°, n_D^{20} 1,4315, d_4^{20} 0,7452.

Для опытов были использованы платиновый и никелевый катализаторы, приготовленные пропитыванием продажной окиси алюминия или промышленного шарикового алюмосиликатного катализатора растворами платинохлористоводородной кислоты или азотнокислого никеля с последующим восстановлением до металлов при повышенной температуре в токе водорода. Содержание восстановленных металлов в катализаторах составляло, соответственно, 4 и 30%. Гидро- и дегидрогенизационная активность катализаторов предварительно определялась по реакции гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана. При этом оказалось, что изученные катализаторы проводили обе эти реакции на 86—95%. Для опытов в реактор бралось по 100 мл

катализатора, углеводороды проводились с объемной скоростью 0,3 при температуре 450° и давлении водорода 20 атм.

Катализ этилциклопентана. Применение никель-глиноземного катализатора привело к превращению большей части этилциклопентана в сложную смесь углеводородов. Приводим данные типичного опыта. В опыт взято 75,7 г этилциклопентана, получено 63,1 г жидкого катализата с n_D^{20} 1,4670. В конденсате содержалось 62% ароматических углеводородов. Из части соединенного от нескольких опытов катализата были выделены ароматические углеводороды в количестве 46,8 г. При фракционировании этих углеводородов на колонке эффективностью в 32 теоретические тарелки было выделено 23,1 г (49,4%) толуола (n_D^{20} 1,4965, d_4^{20} 0,8662) и 4,8 г (8,3%) вышекипящих углеводородов (n_D^{20} 1,4940), среди которых были идентифицированы путем окисления по Ульману (3) и разделения окисленных продуктов по Молдавскому (4) орто-, мета- и пара-ксилолы. Выделенная орто-фталевая кислота имела т. пл. 190°. Из изофталевой и терефталевой кислот были получены метиловые эфиры с температурой плавления, соответственно, 62,5 и 139°.

Нафтенно-парафиновая часть катализата разгонялась на колонке. Для разгонки взято 37 г нафтенной фракции. Кроме неизмененного этилциклопентана, была выделена в количестве 6,1 г фракция, выкипающая в пределах 45—98,5°, имеющая n_D^{20} 1,4095, d_4^{20} 0,7676. Анилиновая точка 46°. Расчет показывает, что в этой фракции содержится 31% парафиновых углеводородов.

Далее были проведены опыты катализа этилциклопентана в присутствии платино-глиноземного катализатора. Из 76,8 г этилциклопентана в результате катализа было получено 42,3 г конденсата с n_D^{20} 1,4258, содержащего 12% ароматических углеводородов. Выделенные хроматографическим методом ароматические углеводороды вы-

Таблица 1

Давление в атм.	Взято в опыт углеводорода в мл	Получено кон- денсата в мл	n_D^{20} конденсата	% ароматич.
20	76,8	69,0	1,4535	61
50	76,7	68,8	1,4327	28,5
70	76,8	67,6	1,4210	9,5
100	76,6	63,0	1,4190	7

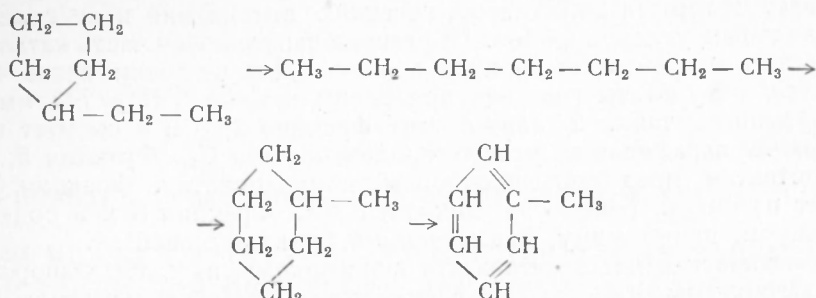
кипали при 108—115° и имели n_D^{20} 1,4965, d_4^{20} 0,8664, что указывает на то, что эта часть катализата состоит, главным образом, из толуола. При разгонке нафтенно-парафиновой части катализата, кроме неизмененного исходного углеводорода, выделено 6,8 г смеси углеводородов, имеющей n_D^{20} 1,4000, d_4^{20} 0,7152, анилиновую точку 60,5°. Эти константы указывают на то, что во фракции содержится 60,5% парафиновых углеводородов.

После этих опытов был проведен катализ этилциклопентана в присутствии платино-алюмосиликатного катализатора. При катализе в принятых условиях из 76,8 г этилциклопентана получено 69 г (88%) конденсата (n_D^{20} 1,4535, иодное число 9,7, ароматических углеводородов 61%). Нафтенно-парафиновая часть его содержит 18% углеводородов, перегоняющихся при 85—98° и имеющих n_D^{20} 1,4082, d_4^{20} 0,7360, анилиновую точку 52°. Ароматическая часть катализата состоит почти исключительно из толуола. Приведенные данные показывают, что при 450° и 20 атм. на испытанных катализаторах основными реакциями являются ароматизация и деструкция исходного углеводорода.

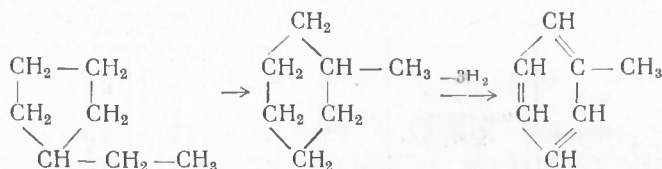
Далее был проведен катализ этилциклопентана при давлениях 50, 70 и 100 атм. Результаты этих опытов в сравнении с опытами при 20 атм. приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что с повышением давления резко уменьшается ароматизация этилциклопентана.

Можно представить себе два пути образования толуола из этилциклопентана в принятых нами условиях:

1) через промежуточное образование парафиновых углеводородов и последующее замыкание их:



2) Через изомеризацию пятичленного цикла в шестичленный с последующей дегидрогенизацией метилциклогексана:



По всей вероятности, ароматизация происходит, главным образом, по второй схеме и уменьшение количества ароматических углеводородов с повышением давления водорода объясняется тем, что давление водорода тормозит реакцию изомеризации пятичленных цикланов.

Таблица 2

№ фракции	Пределы выкипания в °C	n_D^{20}	Выход фракции		
			в г	в % от нафтено-парафин. части	в % от исходн. бутилциклопентана
1	30,0—49,5	1,3880	4,1	8,28	3,92
2	49,5—60,5	1,3812	2,8	5,66	2,69
3	60,5—70,0	1,3870	3,8	7,68	3,64
4	70,0—71,5	1,4080	4,8	9,70	4,60
5	71,5—135,0	1,4110	3,8	7,68	3,64
6	135,0—144,0	1,4288	9,8	19,80	9,37
7	144,0—152,0	1,4360	8,2	16,57	7,85
8	152,0—161,0	1,4440	3,2	6,42	3,21
Остаток	—	1,4450	1,6	3,24	1,53

Факт торможения изомеризации метилциклопентана в циклогексан при помощи повышения давления водорода был отмечен в недавней работе (5), в которой была изучена эта реакция при каталитическом воздействии хлористого алюминия. То обстоятельство, что ароматизация этилциклопентана тормозится именно на одной из начальных своих стадий изомеризации, а не на стадии дегидрирования возникающего гексаметиленового углеводорода, видно из термодинамических данных, согласно которым дегидрогенизация метилциклогексана при 100 атм. и 450° должна привести к образованию 82% толуола.

Катализ бутилциклопентана. 104,4 г бутилциклопентана было пропущено над платино-алюмосиликатным катализатором с объемом

ной скоростью 0,3. Опыт проводился при температуре 450° и давлении водорода 50 атм. Было получено 81,5 г конденсата с n_D^{20} 1,4537. Катализат содержал 28,5% ароматических соединений и не содержал непредельных углеводородов. Нафтенно-парафиновая часть катализата разгонялась на ректификационной колонке. Для разгонки взято 49,5 г вещества. Результаты разгонки приведены в табл. 2 ($P = 747$ мм).

Из данных табл. 2 видно, что фракции 2, 3 и 4 состоят почти целиком из парафиновых углеводородов состава C_6 . Фракция 5, судя по константам, представляет собой метилциклопентан. Фракции 6 и 7 состоят из смеси гомологов циклопентана. Фракции 8 и 9 содержат в основном, повидимому, неизмененный бутилциклопентан.

Ароматическая часть катализата перегонялась из колбы Фаворского. Для разгонки было взято 21,3 г вещества. Результаты разгонки приведены в табл. 3 ($P = 757$ мм).

Таблица 3

№№ фракций	Пределы выкипания в °C	n_D^{20}	Выход фракции		
			в г	в % от ароматич. части	в % от исходн. бутилциклопентана
1	125—150	1,4860	3,9	18,3	3,7
2	150—159	1,4950	7,0	32,8	6,7
3	159—170	1,4970	5,8	27,2	5,5
Остаток	—	1,5075	4,8	22,5	4,6

Из данных табл. 3 видно, что фракция 1 представляет собой смесь этилбензола и ксилолов, фракция 2 состоит из пропил- и изопропилбензола и фракция 3 — из гомологов бензола более высокого молекулярного веса, чем исходный углеводород. Из анализа катализата ясно, что бутилциклопентан в условиях повышенных температуры и давления в присутствии платино-алюмосиликатного катализатора претерпевает сложные превращения. В значительной степени имеют место реакции деструкции и гидрогенолиза исходного углеводорода с образованием парафиновых и нафтенных углеводородов меньшего молекулярного веса, чем исходный. Ароматические углеводороды, образовавшиеся за счет расширения пятичленного цикла, имеют в основном состав C_7 — C_9 . Наряду с этими углеводородами в заметном количестве образовались продукты алкилирования бензола, имеющие более высокий молекулярный вес, чем исходный углеводород.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Хромов, С. С. Новиков, Н. А. Раджабли, Н. Д. Зелинский, ДАН, 85, № 5, 1053 (1952). ² С. И. Хромов, С. С. Новиков, И. Л. Расулова, Н. Д. Зелинский, ДАН, 87, № 4, 613 (1952). ³ F. Ullman, Ber., 36, 1798 (1903). ⁴ Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, М. В. Кобыльская, ЖОХ, 169 (1937). ⁵ М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ, А. Е. Гаврилова, ДАН, 83, № 1, 81 (1952).