

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН, Х. М. МИНАЧЕВ, Е. Д. ТУЛУПОВА
и Ю. П. ЕГОРОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ Ru- И Pd-КАТАЛИЗАТОРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

Поведение пятичленных цикланов в присутствии рутениевого катализатора не исследовано. Превращению углеводородов циклопентанового ряда в контакте с палладием посвящено всего лишь несколько работ. Так, Б. А. Казанский и сотр. ^(1, 2) показали, что циклопентан и этилциклопентан при проведении их над палладированным углем при 305—310° в токе водорода оставались без изменения. В работе Е. И. Марголис ⁽³⁾ с соавторами при проведении метил- и этилциклопентана в контакте с тремя образцами палладированного асбеста (содержание Pd от 10 до 20%) при 305—310° под обыкновенным давлением было показано, что даже после четырехкратного контактирования гидрогенолиз этих углеводородов не имел места. В последующей работе того же автора с сотр. ⁽⁴⁾ при проведении пропил- и бутилциклопентана над тем же палладированным асбестом также было констатировано отсутствие гидрогенолиза пятичленного цикла. Однако во всех случаях в катализатах было установлено присутствие ароматических углеводородов (от 7 до 21%). Образование ароматических углеводородов из гомологов циклопентана авторы объясняют изомеризацией пятичленного цикла в шестичленный с последующей дегидрогенизацией его до соответствующего ароматического углеводорода. Отсутствие изомеризирующих свойств у палладированного угля, примененного Б. А. Казанским и сотр. ^(1, 2) и наличие их у палладированного асбеста в работах Е. И. Марголис ^(3, 4), вероятно, объясняется особенностями палладированного асбеста и различием методов приготовления взятых для исследования катализаторов. Марголис и соавторы не дают объяснения наблюдаемым фактам, которые к тому же не являются неожиданными и, по нашему мнению, принимая во внимание условия эксперимента, не имеют существенного практического значения.

Б. А. Казанский и Е. М. Терентьева ⁽⁵⁾ при обработке циклопентана в автоклаве при различных давлениях и температурах в присутствии палладированного угля каких-либо изменений углеводорода не наблюдали.

В наших предыдущих сообщениях ^(6, 7) уже были изложены результаты, полученные при изучении превращений углеводородов в контакте с металлическими катализаторами с малым содержанием металла на носителе в реакциях гидро- и дегидрогенизации. Настоящее сообщение является продолжением работ по изучению специфических свойств металлических катализаторов в зависимости от их химической природы и особенностей носителя и дальнейшим развитием исследований по изучению превращений углеводородов в условиях повышенных температур и давлений водорода в проточной системе.

В настоящей работе исследовалось поведение этилциклопентана в контакте с $\text{Pd} - \text{SiO}_2$, $\text{Pd} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru} - \text{SiO}_2$ и $\text{Ru} - \text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторами. Содержание активного металла в катализаторах составляло всего лишь от 0,5 до 1,0%. Исходный этилциклопентан обладал следующими свойствами: т. кип. 103,2 (испр.), n_D^{20} 1,4192 и d_4^{20} 0,7661. Опыты проводились при 460°, 20 атм. давления водорода, с объемной скоростью проведения этилциклопентана 1,1 л/л катализатора в час при молярном отношении углеводорода к водороду 1:5 в установке проточного типа. Жидкие продукты катализа этилциклопентана анализировались с применением четкой ректификации, хроматографической адсорбции и при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Газообразные продукты катализа анализировались в аппарате Орса — Лунге.

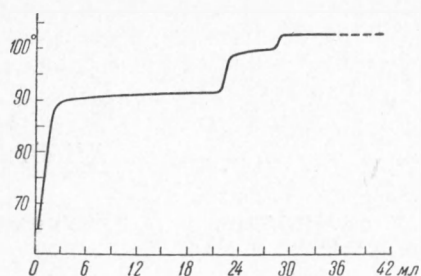


Рис. 1. Кривая разгонки нафтеновой части катализатора этилциклопентана, полученного на $\text{Ru} - \text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе

Свойства полученных катализаторов и другие опытные данные суммированы в табл. 1, 2 и 3, а результаты разгонки парафино-нафтеновой части катализатора (для одного катализатора) представлены на рис. 1.

Из данных табл. 1 следует, что Pd и Ru , в зависимости от химической природы носителя, ведут себя совершенно различно. На Pd и Ru , отложенных на Al_2O_3 , из этилциклопентана в принятых условиях образуется

Таблица 1

Свойства катализаторов этилциклопентана, полученных в опытах с различными катализаторами

Катализатор	n_D^{20}	d_4^{20}	Содерж. ароматич. углеводородов в объемн. %	Взято вещества в г	Получено катализатора в г	Состав газа в %		Газ и по-тери в %
						H_2	$\text{C}_{12}\text{H}_{2n+2}$	
$\text{Pd} - \text{Al}_2\text{O}_3$	1,4486	0,8012	40	114,8	106,4	100	—	7,3
$\text{Ru} - \text{Al}_2\text{O}_3$	1,4531	0,8112	44	176,0	146,0	100	—	17
$\text{Pd} - \text{SiO}_2$	1,4280	0,7732	5,8	107	89	100	—	16,8
$\text{Ru} - \text{SiO}_2$	1,4180	0,7561	0	122	82,6	0	100	32

значительное количество ароматических углеводородов, тогда как в присутствии тех же металлов, отложенных на SiO_2 , образование ароматических углеводородов или совершенно не наблюдается или они составляют в катализате лишь небольшой процент.

Рутений, отложенный на SiO_2 оказался более агрессивным в отношении расщепления пятичленного цикла.

Фракционный состав и свойства ароматических углеводородов после выделения их хроматографической адсорбцией на силикагеле представлены в табл. 2. Фракционирование углеводородов проводилось на колонке эффективностью в 33 теоретических тарелки. Из данных табл. 2 видно, что основным ароматическим углеводородом в продуктах превращения этилциклопентана в принятых условиях является толуол.

Оптический анализ отдельных фракций, выделенных в результате разгонки парафино-нафтеных частей катализата этилциклопентана. Установление строения углеводородов, входящих в состав парафиново-нафтеных фракций, обычными химическими методами наталкивается на ряд трудностей, связанных с близостью физико-химических свойств изопара-

Таблица 2

Свойства ароматических углеводородов, выделенных из катализаторов этилциклопентана

Катализатор	Колич. вещества, взятого для разгонки, в г	№ фракции	Пределы выкип. в °C	Колич. в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %		
							на катализатор	на исходн. этилциклопентан	на взятую для разгонки смесь
Pd—Al ₂ O ₃	28,5	1	до 109,5	0,4	1,4930	—	37,4	34,8	99,0
		2	109,5—110,2	22,2	1,4962	0,8664			
		3	110,2—112	5,6	1,4966	0,8667			
		Потери	—	0,3	—	—			
Ru—Al ₂ O ₃	36,5	1	до 108	0,6	1,4925	—	44,4	31,2	98,6
		2	108—110,5	29,7	1,4956	0,8657			
		3	110,5—113	5,8	1,4958	0,8660			
		Потери	—	0,4	—	—			
Pd—SiO ₂	4,6	1	106—113,5	4,3	1,4955	0,8650	4,8	4,5	93,5
		Потери	—	0,3	—	—	—	—	—

Таблица 3

Фракционный состав и свойства нафтено-парафиновой части углеводородов катализатора этилциклопентана

Катализатор	Колич. вещества, взятого для разгонки, в г	№ фракции	Пределы выкип. в °C	Колич. в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %		
							на катализатор	на исходн. этилциклопентан	на взятую смесь углеводородов
Pd—Al ₂ O ₃	39,1	1	64—102,5	2,6	1,4178	0,7638	2,4	2,3	6,7
		2	102,5—103,0	30,0	1,4196	0,7660	28,3	26,0	77,0
		3	103—103,8	5,6	1,4202	0,7658	7,6	4,8	14,3
		Потери	—	0,9	—	—	1,2	0,7	2,0
Ru—Al ₂ O ₃	41,9	1	65,5—90	2,2	1,4010	0,7274	3,9	1,3	5,2
		2	90—93,5	21,5	1,4121	0,7504	38,0	12,2	51,2
		3	93,5—101,5	6,5	1,4218	0,7672	11,5	3,7	15,5
		4	101,5—103	4,7	1,4200	0,7658	8,3	2,7	11,2
		5	103—103,5	5,2	1,4202	0,7656	9,2	3,0	12,4
		Потери	—	0,8	—	—	1,4	0,4	1,9
Pd—SiO ₂	50,3	1	79,5—87,5	0,6	1,4090	—	1,4	0,6	1,2
		2	87,5—97,5	0,2	1,4160	—	0,4	0,2	0,2
		3	97,5—103	44,0	1,4208	0,7672	77,6	41,1	88,0
		4	103—103,8	3,9	1,4210	0,7670	6,9	3,6	7,8
		Потери	—	1,6	—	—	3,0	1,5	3,2
Ru—SiO ₂	82,6	1	96—100	7,7	1,3908	0,7063	9,3	6,0	9,3
		2	100—102,8	65,5	1,4199	0,7656	79	53,7	79,0
		3	102,8—103,5	7,0	1,4205	0,7665	8,4	5,7	8,4
		Потери	—	1,7	—	—	2,0	1,4	2,0

финов и нафтен (особенно пятичленных). Поэтому для определения индивидуальности и структуры полученных углеводородов мы применили метод комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния снимались для ряда фракций. Полученные результаты сводятся к следующему:

1. Катализатор Pd—Al₂O₃. Исследованию были подвергнуты фракции № 2 (102,5—103°) и № 3 (103—103,8°). В этих фракциях обна-

ружен лишь один этилциклопентан, присутствие других углеводородов констатировать не удалось.

2. Катализатор $\text{Ru} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Фракция № 2 (90—93,5°) состояла на 85—90% из транс-1,2-диметилциклопентана, а остальная часть этой фракции — из транс-1,3-диметилциклопентана. Фракция № 3 (93,5—101,5°) содержала 75% метилциклогексана и 25% цис-1,2-диметилциклопентана. Фракции №№ 4 и 5 состояли в основном из неизмененного этилциклопентана.

3. Катализатор $\text{Pd} - \text{SiO}_2$. Фракции №№ 1 и 2 из-за малых количеств исследованию не подвергались. Фракции №№ 3 и 4 состояли главным образом из этилциклопентана, однако основная фракция (№ 3), кроме этилциклопентана, содержала еще около 10% цис-1,2-диметилциклопентана.

4. Катализатор $\text{Ru} - \text{SiO}_2$. Фракция № 1 состояла из *n*-гептана. Фракции №№ 2 и 3 включали в себя неизмененный этилциклопентан.

Таким образом, на основании физико-химического исследования продуктов контактно-каталитических превращений этилциклопентана установлено, что этот углеводород претерпевает в основном следующие глубокие изменения: 1) изомеризацию с расширением пятичленного кольца в шестичленное; 2) дегидрогенизацию образующегося при этом метилциклогексана в толуол; 3) гидрогенолиз с образованием *n*-гептана и 4) изомеризацию в 1,2- и 1,3-диметилциклопентаны. В продуктах этой изомеризации содержатся как транс-, так и цис-формы диметилциклопентана со значительным преобладанием первой.

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

Поступило
17 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, ДАН, **62**, 83 (1948). ² Б. А. Казанский, Х. И. Арешидзе, Сообщ. Груз. АН СССР, **3**, 887 (1942).
³ Е. И. Марголис, Э. Коневская, М. В. Люкшина, Уч. зап. МГУ, в. 151, 247 (1951). ⁴ Е. И. Марголис, З. И. Рогозовская, М. В. Шекина, Вестн. Моск. гос. ун-в., № 8, 125 (1953). ⁵ Б. А. Казанский, Е. М. Терентьева, ДАН, **72**, 511 (1950). ⁶ Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, А. М. Рубинштейн, ДАН, **79**, 89 (1951). ⁷ Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, И. Д. Рождественская, Изв. АН СССР, ОХН, № 2 (1954).