Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

ХИМИЯ

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

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ Rh- И Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

В предыдущем нашем сообщении (1) были приведены результаты, полученные при изучении превращений этилциклопентана в контакте с Ru и Pd, отложенными на окисях алюминия и кремния. В этой работе было показано, что этилциклопентан в присутствии этих металлов, отложенных на окиси алюминия, претерпевает превращение с образованием до 40—44% толуола. В тех же условиях на катализаторе $Pd - SiO_2$ образуется всего лишь около 5% толуола; на $Ru - SiO_2$ толуол вообще не образуется.

В катализате этилциклопентана после отделения образовавшихся ароматических углеводородов в опытах с $Ru - Al_2O_3$ и $Pd - SiO_2$, были найдены 1,2- и 1,3-диметилциклопентаны и небольшое количество метилциклогексана. Размыкание пятичленного цикла с образованием *н*-гептана наблюдалось только в присутствии $Ru - SiO_2$.

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные, полученные при катализе этилциклопентана на $Rh - Al_2O_3$, $Pt - Al_2O_3$ и $Pt - SiO_2$ в условиях, описанных в предыдущей работе (1).

Поведение углеводородов пентаметиленового ряда на родиевом катализаторе до сих пор не изучено. Превращения пятичленных циклланов в контакте с платиновым катализатором в условиях дегидрогенизационного катализа исследованы Н. Д. Зелинским, Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ (2) и более детально Б. А. Казанским с сотр. (3). Эти работы показали, что пятичленные цикланы в контакте с платиновым катализатором под обыкновенным давлением в токе водорода при 300—305° претерпевают гидрогенолиз с раскрытием цикла и образованием алканов.

При исследовании превращений циклопентана в автоклаве при различных давлениях водорода и температурах в присутствии платинированного угля Казанский и Терентьева (3) нашли, что в этих условиях имеет место разрыв С — С-связей кольца с образованием *н*-пентана, однако с повышением давления глубина превращения понижается.

Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков (4) исследовали каталитические превращения циклопентана и метилциклопентана в присутствии 5% платинированного глинозема при 460°, 15—20 атм. давления водорода и объемной скорости проведения углеводородов 0,43 л/л катализатора в час в проточной системе. В катализате циклопентана было найдено 7,2% ароматических углеводородов, 34,5% *н*-пентана и 10% 2-метилбутана. Среди продуктов превращений метилциклопентана в тех же условиях были найдены следующие углеводороды: 29,5% ароматических углеводородов, 23,5% изоалканов (в том числе 18,2% с третичным атомом углерода) и небольшое количество (1,3%) *н*-пентана.

В связи с этим представляло принципиальный интерес выявить специфические особенности Rh, отложенного на глиноземе, и Pt на SiO_2 в превращениях этилциклопентана и сопоставить их с результатами наших предыдущих исследований.

Экспериментальная часть

Катализаторы. Способ приготовления катализаторов и их свойства описаны в нашей предыдущей работе (1).

Проведение опытов. Опыты каталитических превращений этилциклопентана проводились при 460° и 20 атм. давления водорода с объемной скоростью пропускания исходного углеводорода 1,1 л/л катализатора в час при молярном отношении углеводорода к водороду 1 : 5 в установке проточного типа.

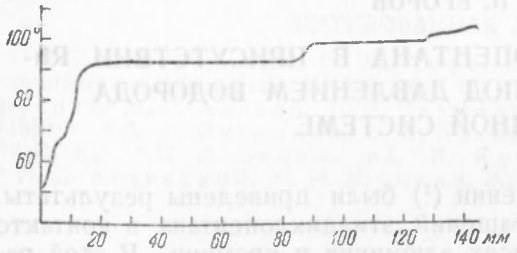


Рис. 1. Кривая разгонки нафтено-парафиновой части катализата этилциклопентана, полученного на $Pt—SiO_2$

Этилциклопентан был синтезирован действием Mg-бромэтила на циклопентанон и дегидратацией образующегося при этом третичного спирта с последующим каталитическим гидрированием 1-этилциклопентена-1; он обладал следующими свойствами: т. кип. 103,2° (испр.); n_D^{20} 1,4192 и d_4^{20} 0,7661. Найдено MR_D 32,40; C_7H_{14}. Вычислено 32,33.

Исследование продуктов катализа и опытные данные. Жидкие продукты катализа этилциклопентана исследовались с применением четкой ректификации, хроматографической адсорбции и при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Газообразные продукты катализа анализировались в аппарате Орса — Лунге. Свойства полученных катализатов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства катализатов этилциклопентана, полученных в опытах с различными катализаторами

Катализатор	Взято вещества в г	Получено катализата в г	Выход катализата в вес. %	Свойства катализатов			Состав газа в %	
				n_D^{20}	d_4^{20}	Содерж. ароматич. углевод. в объемн. %	H_2	C_nH_{2n+2}
$Pt — Al_2O_3$	126,4	124,2	98,2	1,4487	0,8042	44,0	100	—
$Rh — Al_2O_3$	114,7	102,2	90,0	1,4445	0,7969	40,5	100	—
$Pt — SiO_2$	153,0	150,0	98,2	1,4177	0,7572	8,1	98,0	2,0

Полученные катализаты после определения их удельного веса, рефракции и содержания ароматических углеводородов были подвергнуты четкой ректификации с целью выделения углеводородов выкипающих до 40°. Только в катализате, полученном на $Pt — SiO_2$, была выделена фракция, выкипавшая в пределах 26,5—40,5°. Эта фракция (3,1 г) имела n_D^{20} 1,3598, d_4^{20} 0,6289 и по данным спектрального анализа состояла из 80—85% *н*-пентана. После отделения ароматических углеводородов от нафтено-парафиновых адсорбцией на силикагеле, полученная смесь подвергалась четкой ректификации. Свойства полученных узких фракций и кривая разгонки представлены в табл. 2 и 3 и на рис. 1.

Таблица 2

Свойства ароматических углеводородов, выделенных адсорбцией на силикагеле

Катализатор	Вещество, взят. для разгонки, в г	№ фракции	Пределы выкип. в °С при 752 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в вес. % на смесь, взятую для разгонки	Получено в г
Pt — Al_2O_3	36,2	1	до 108,5	1,4830	—		0,3
		2	108,5—110,6	1,4956	0,8667	87	29,0
		3	110,6—112	1,4960	0,8668		2,5
		4	112—141,5	1,4964	0,8671	8,8	3,2
			Потери				1,2
Rh — Al_2O_3	34,4	1	до 109,5	1,4860	—	—	1,1
		2	109,5—110	1,4960	0,8644	93,6	26,5
		3	110—110,5	1,4958	0,8640		5,8
			Потери	—	—	—	1,0
Pt — SiO_2	12,2	1	до 107,8	1,4930	—	—	0,6
		2	107,8—110	1,4958	0,8666	88,5	7,3
		3	110—111,5	1,4960	0,8670		3,5
			Потери	—		—	0,8

Как видно из данных табл. 2, основным ароматическим углеводородом является толуол; однако из катализата полученного на Pt — Al_2O_3, была выделена фракция, которая по температуре кипения и константам соответствовала ксилолам. После окисления ее и соответствующей

Таблица 3

Фракционный состав и свойства нафтено-парафиновой части углеводородов катализата этилциклопентана

Катализатор	Вещество, взят. для разгонки, в г	№ фракции	Пределы выкип. в °С при 751 мм	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в вес. %		
							на взятую смесь углеводородов	на катализат	на исходн. углеводород
Pt — Al_2O_3	67,8	1	46,5—80,0	0,68	1,4003	0,7342	1,0	0,5	0,5
		2	80—93,5	5,6	1,4098	0,7452	8,3	5,2	5,2
		3	93,5—98,5	2,5	1,4132	0,7505	3,7	2,0	1,9
		4	98,5—102,5	2,6	1,4180	0,7612	3,7	2,1	2,0
		5	102,5—103,5	57,7	1,4203	0,7662	85,1	46,1	45,7
			Потери	1,6	—	—	2,3	1,8	1,2
Rh — Al_2O_3	57,2	1	67—87,5	2,3	1,3986	0,7164	4,0	2,3	2,0
		2	87,5—93,5	6,7	1,4109	0,7444	11,8	6,6	5,8
		3	93,5—102,5	3,3	1,4176	0,7582	5,7	3,2	2,9
		4	102,5—103	45,4	1,4198	0,7660	79,0	44,4	38,7
			Потери	1,8	—	—	3,1	1,8	1,6
Pt — SiO_2	106,6	1	50,7—74,2	5,2	1,3760	1,6665	5,0	3,5	3,4
		2	74,2—84,2	0,7	1,3875	—	0,6	0,5	0,5
		3	84,2—91,0	5,4	1,3895	0,6886	5,1	3,6	3,5
		4	91,0—93,5	44,2	1,3945	0,6948	41,5	30,0	29,0
		5	93,5—100,4	32,5	1,3425	0,6995	30,5	21,4	21,2
		6	100,4—102,9	8,0	1,4168	0,7597	7,5	5,3	5,2
		7	102,9—104,2	2,5	1,4186	0,7628	2,1	1,7	1,6
			Потери	1,5	—	—	1,4	1,0	1,0

обработки продуктов окисления по способу, описанному Б. Л. Молдавским с сотр. ([5]), были выделены и идентифицированы следующие кислоты: бензойная (0,1282 г), фталевая (0,5794 г), изофталевая (0,2860 г) и терефталевая (0,1528).

Оптическое исследование отдельных фракций, выделенных в результате разгонки парафино-нафтеновых частей катализата этилциклопентана

1. Катализатор $Pt-Al_2O_3$. Фракция № 2 (80—93,5°) содержала 60% транс-1,2-диметилциклопентана, 25% транс-1,3-диметилциклопентана и 15% 2,4-диметилпентана. Фракции №№ 3 и 4 состояли на 25% из сложной смеси дизамещенных циклопентанов и 75% этилциклопентана.

2. Катализатор $Rh-Al_2O_3$. Фракция № 1 (67—87,5°) состояла из пятичленных цикланов, строение и процентный состав которых не установлены из-за недостатка вещества. Фракция № 2 (87,5—93,5°) содержала 30% транс-1,2-диметилциклопентана, 60% транс-1,3-диметилциклопентана и 10% цис-1,2-диметилциклопентана. Фракция № 3 (93,5—102,5°) состояла на 60% из цис-1,2-диметилциклопентана и на 40% из этилциклопентана.

3. Катализатор $Pt-SiO_2$. Фракция № 1 (50,7—74,2°) состояла из *н*-гексана и, возможно, 2-метилпентана. Фракция № 3 (84,2—91°) состояла на 75% из 3-метилпентана и на 25% из 3-этилпентана. Фракция № 4 (91,0—93,5°) содержала 60% 3-этилпентана и 40% 3-метилгексана. Фракция № 5 (93,5—100,4°) состояла на 75—80% из *н*-гептана и на 25—20% из этилциклопентана. Фракция № 6 (100,4—102,9°) состояла из смеси исходного этилциклопентана и *н*-гептана. Фракция № 7 (102,9—104,2°) в основной массе состояла из неизмененного этилциклопентана.

Физико-химический анализ продуктов контактно-каталититических превращений этилциклопентана показывает, что в контакте с $Rh-Al_2O_3$ этот углеводород изомеризуется с расширением цикла в шестичленный и далее дегидрируется в толуол. Часть углеводорода претерпевает изомеризацию в 1,2- и 1,3-диметилциклопентаны. Аналогичные результаты получаются с $Pt-Al_2O_3$, но здесь в небольшой степени наблюдается также гидрогенолиз пятичленного цикла. Весьма отличные данные получаются в случае применения платинированного силикагеля. В этом случае большая часть исходного этилциклопентана претерпевает гидрогенолиз с образованием алканов нормального и изо-строения.

В проведении синтеза этилциклопентана участвовала О. Н. Глушенкова.

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

Поступило
20 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова, Ю. П. Егоров, ДАН, **95**, 1211 (1954). [2] Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, ДАН, **3**, 168 (1934); Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Ber., **68**, 1869 (1935). [3] Б. А. Казанский, Усп. хим., **17**, 641 (1948). [4] Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 276 (1953). [5] Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, М. В. Кобыльская, ЖОХ, **7**, 169 (1937).