

УДК 547.21

ХИМИЯ

М. П. РОЗЕНГАРТ, Т. Я. КРИМОНД, академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

**О МЕХАНИЗМЕ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ НА АЛЮМОМОЛИБДЕНОКАЛИЕВОМ
КАТАЛИЗАТОРЕ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ**

Механизм реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов на окисных катализаторах был детально установлен на примере алюмохромокалиевого катализатора (¹⁻³). Между тем имеются данные (^{4, 5}), что по действию на углеводороды алюмохромовый и алюмомолибденовый катализаторы несколько различаются. Поэтому можно было ожидать, что и механизмы реакции дегидроциклизации на них будут не идентичны. Поскольку было показано, что первая стадия реакции дегидроциклизации парафинов на этих двух окисных катализаторах одинакова (реакция идет через промежуточное образование олефинов, см., например, (⁶)), то для понимания механизма реакции дегидроциклизации на алюмомолибденокалиевом катализаторе важно было выяснить прежде всего, как протекает на нем ароматизация олефинов.

Опыты по дегидроциклизации гексена-1 на алюмомолибденокалиевом катализаторе в импульсном режиме показали, что при изменении относительного времени контакта (рис. 1) выход бензола непрерывно возрастал, а выход гексадиенов, образующихся дегидрированием исходного гексена-1, проходил через максимум, причем при небольших временах контакта выход гексадиенов превосходил выход бензола. Следовательно, в опытах с гексеном-1 кривые, выражающие зависимость выходов бензо-

Таблица 1

Влияние температуры на выход углеводородов (в процентах от пропущенного алифатического углеводорода). Алюмомолибденокалиевый катализатор 25 мг, скорость гелия 30 мл/мин, импульс 0,4—0,5 мг

Т-ра, °C	Углеводороды C ₁ —C ₄	n-Гексан	Сумма гексенов	Сумма гексадиенов	Гекса- триены	Бензол	Неидентифицированные в-ва
Гексен-1							
350	0,2	—	96,3	2,5	—	0,1	0,0
400	0,2	—	90,8	7,3	—	0,8	Следы
450	2,2	—	75,8	15,0	—	4,8	0,5
500	1,3	—	65,0	18,8	—	13,1	0,2
550	9,7	—	47,9	16,6	—	19,7	0,5
Гексадиен-1,3							
350	0,2	0,2	0,2	91,2	1,6	0,6	0,0
400	0,3	0,4	0,1	95,5	0,5	1,7	0,0
450	0,2	0,2	0,2	83,0	0,3	9,5	0,1
500	1,2	Следы	0,1	66,1	0,0	18,2	0,4
550	3,5	1,2	0,7	51,6	0,0	32,5	1,1

ла от относительного времени контакта, и кривые выходов гексадиена расположены аналогично тому, что наблюдалось для выходов бензола и гексена в опытах с *n*-гексаном ⁽⁶⁾ на этом же катализаторе.

Ранее было найдено ⁽⁶⁾, что при дегидроциклизации гексана или гексена-1 на алюмомолибденокалиевом катализаторе цикланов или цикленов не образуется. Все это позволяет высказать предположение, что второй стадией в реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов на алюмомолибденокалиевом катализаторе является дегидрирование промежуточных олефинов до диенов.

Гексадиен, как и следовало ожидать, превращается в бензол значительно быстрее, чем гексен (ср. данные табл. 1). Так, например, на 25 мг катализатора при 550° выход бензола из гексадиена-1,3 составил 32 вес.%, из гексена-1 в тех же условиях — всего 20%. Наряду с бензолом в продуктах реакции гексадиена содержались гексатриены (до 1,6%). Из данных рис. 2 следует, что с увеличением отно-

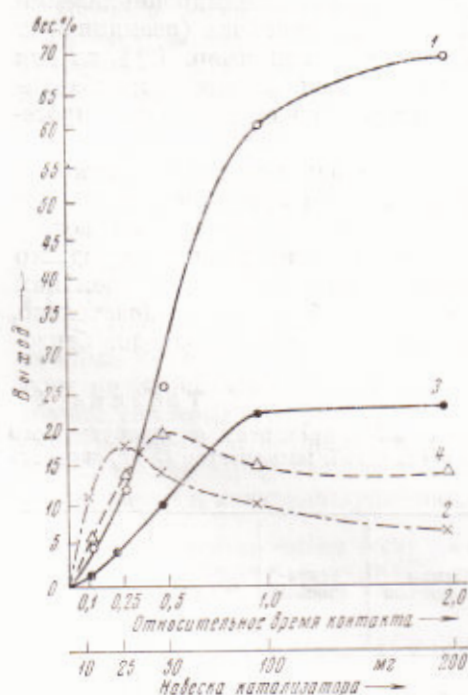


Рис. 1. Влияние относительного времени контакта ⁽⁶⁾ на дегидроциклизацию гексена-1. 1 — бензол, 500°; 2 — гексадиены, 500°; 3 — бензол, 450°; 4 — гексадиены, 450°

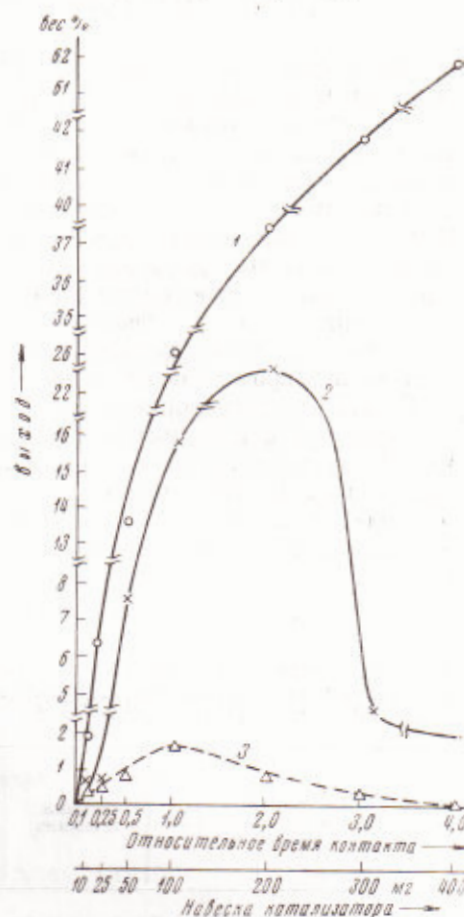
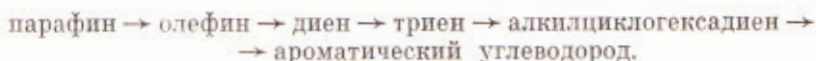


Рис. 2. Влияние относительного времени контакта на дегидроциклизацию гексадиена-1,3 при температуре 450°. 1 — бензол, 2 — гексены, 3 — гексатриены

сительного времени контакта при 450° выход бензола возрастал, а выход триенов проходил через максимум. Однако и при малых временах контакта выход триена был ниже, чем выход бензола. Опыты, в которых на реакционной смеси алифатические углеводороды удалялись с помощью молекулярных сит, показали, что при относительных временах контакта, равных 0,1—0,25, в катализате находилось 1,0—1,5% циклогексадиена-1,3. Содержание его с увеличением времени контакта быстро падает до следов при времени контакта, равном 0,5, и до нуля при 2,0.

Гексатриен-1,3,5 в реакторе, заполненном битым кварцем, при 450° почти количественно превратился в циклогексадиен (выход 1,3-изомера около 97 вес.%, 1,4-изомера 1%; последний, возможно, в смеси с бензолом). При замене части кварца на 10 мг алюмомолибденокалийского катализатора и при прочих равных условиях суммарный выход циклических продуктов остался практически тем же самым (96%). Однако при этом получился, кроме циклогексадиена (57%), бензол с выходом в 36%.

В результате проведенной работы выяснилось, что на алюмомолибденокалийском катализаторе зависимости выходов продуктов реакции из *n*-гексана, гексена-1, гексадиена-1,3 и гексатриена-1,3,5 от времени контакта такие же, какие были найдены ранее для углеводородов C₇ этих же классов на алюмохромокалийском катализаторе (¹, ²). Таким образом, можно с большой долей вероятности считать, что дегидроциклизация парафиновых углеводородов как на алюмомолибденокалийском, так и на алюмохромокалийском катализаторах протекает по общей схеме многостадийной консекутивной реакции, а именно:



Экспериментальная часть

Опыты проводились в микрокаталитической импульсной установке в токе гелия по методике, описанной ранее (⁶). Алюмомолибденокалийский катализатор (⁶) был приготовлен нанесением 2,2 вес.% K₂O на алюмомолибденовый катализатор, содержащий 10% MoO₃. В некоторых опытах для удаления алифатических углеводородов нормального строения из реакционной смеси была использована методика, описанная в (⁷). В этих случаях между реактором и аналитической колонкой устанавливали колонку из нержавеющей стали длиной 33 см, внутренний диаметр 3 мм, содержащую 500 мг цеолита CaA и подогреваемую до 48°.

Гексен-1 был получен ректификацией продажного препарата на колонке эффективностью в 100 т.т. и содержал по хроматографическому анализу лишь 0,1% примесей (нормальные гексены иного строения). Гексадиен-1,3 (смесь цис- и транс-изомеров) был синтезирован, исходя из акролеина и бромистого пропила, по методике, описанной для синтеза гексатриена (⁸), и содержал по хроматографическому анализу 0,5% примесей (нормальные гексадиены иного строения). Гексатриен-1,3,5 (смесь изомеров) был приготовлен по методике (⁸), исходя из акролеина и бромистого аллила. Углеводороды сохранялись в запаянных ампулах под азотом. Непосредственно перед каждым опытом их проверяли на отсутствие перекисей реакцией с водным раствором KI и крахмала (⁹).

В продуктах дегидроциклизации гексена-1 содержались, кроме бензола, изомерные гексены, гексадиены, следы гексана, продукты крекинга (см. табл. 1). В продуктах дегидроциклизации гексадиена-1,3, кроме бензола, содержались все другие изомерные гексадиены нормального строения, гексатриен, циклогексадиен-1,3, гексены, следы гексана, продукты крекинга.

В продуктах реакции, полученных при дегидроциклизации гексатриена-1,3,5 на алюмомолибденокалийском катализаторе, кроме бензола и циклогексадиена, содержались 3% циклогексена и следы (0,2%) циклогексана. Последние два углеводорода могли образоваться гидрированием циклогексадиена водородом, выделяющимся при получении бензола, или, частично, из циклогексадиена и циклогексена реакциями диспропорционирования водорода.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, 158, 911 (1964); 166, 619 (1966).
- ² М. И. Розенгарт, В. Г. Брюханов и др., Нефтехимия, 9, 693 (1969).
- ³ Г. В. Исагулянц, М. И. Розенгарт и др., ДАН, 191, 600 (1970).
- ⁴ Д. Г. Чапетта, М. Р. Добре, Р. В. Бейкер, В кн. Катализ в нефтехимич. и нефтеперераб. промышленности, кн. 2, М., 1961, стр. 464.
- ⁵ H. G. McGrath, Chim. et Ind., 80, 561 (1958).
- ⁶ Т. Я. Кримонд, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, ДАН, 199, № 1 (1971).
- ⁷ Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1112.
- ⁸ Синтезы органических препаратов, Сборн. 12, ИЛ, 1964, стр. 18.
- ⁹ Препаративная органическая химия, М., 1959, стр. 156.