

УДК 542.973+547.316

ХИМИЯ

В. С. ФАДЕЕВ, И. В. ГОСТУНСКАЯ, академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

**ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ ГЕКСАТРИЕНА-1,3,5 В ПРИСУТСТВИИ
АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА**

Пааль и Тетени⁽¹⁾ предложили консекитивную стадийную схему ароматизации *n*-гексана в присутствии платины, сходную со схемой Розенгарта, Мортикова и Казанского⁽²⁾, выдвинутой ими для окисных катализаторов. Согласно этой схеме последней стадией дегидрирования *n*-гексана или *n*-гептана является триен, легко циклизующийся в соответствующий циклогексадиен, который в присутствии катализатора целиком переходит в ароматический углеводород.

Мы уже указывали⁽³⁾, что и в присутствии алюмопалладиевого катализатора возможна такая же стадийная схема дегидроциклизации *n*-гексана; поэтому в настоящей работе мы исследовали последнюю ее стадию — поведение гексатриена-1, 3, 5 в присутствии 0,6% Pd на γ -Al₂O₃ в импульсной микрокаталитической установке. Опыты проводились в токе водорода

Т а б л и ц а 1

Выход продуктов превращения (вес. %)* гексатриена-1,3,5 в присутствии 0,6% Pd/Al₂O₃ (скорость подачи водорода и гелия 50 мл/мин; количество катализатора 30 мг, величина импульса 0,35 мкл)

Продукты превращения	Температура, °С				
	300	350	400	450	500
Продукты крекинга	—	—	—	1,2	3,3
	1,8	2,6	2,6	2,6	1,5
Изогексаны	—	—	—	2,5	3,2
	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Гексан	94,5	88,4	59,3	37,9	12,4
	12,0	2,4	—	—	—
Гексены**	—	—	3,0	5,7	5,6
	7,8	15,1	6,0	1,3	Сл.
Гексадиены-1,4 и -1,3	—	—	—	—	—
	6,7	5,9	3,0	—	—
Гексадиен-2,4	—	—	—	—	—
	23,8	17,7	16,1	7,3	Сл.
Метилциклопентан, метилциклопентены и метилциклопентадиены	1,5	1,1	2,7	3,7	3,2
	1,2	2,4	2,1	1,6	—
Бензол	2,0	3,5	24,0	31,0	47,3
	36,8	39,4	47,7	64,6	73,5
Продукты уплотнения	2	7	10	18	25
	5	10	16	20	25
Степень превращения, %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	95,1	95,5	93,5	97,4	100,0

* Числа над чертой в токе H₂, под чертой — в токе He.

** Возм. ожно присутствие гексадиена-1,5.

и гелия в интервале температур 300—500° при атмосферном давлении. Результаты опытов приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что гексатриен-1, 3, 5 чрезвычайно легко превращается в бензол, хотя в атмосфере водорода и гелия реакция идет по-разному. В водороде при низких температурах (300—350°) происходит почти полное гидрирование его до гексана. В гелии степень гидрирования гексатриена (очевидно, за счет водорода, адсорбированного Pd или образующегося при реакции) значительно меньше, причем основная часть продуктов гидрирования — гексадиены и гексены.

Выходы бензола в токе гелия при всех температурах выше, чем в токе водорода, причем различие в выходах бензола велико при низких температурах и уменьшается при высоких. Так, при 300° в токе гелия бензола образуется в 18 раз больше, чем в токе водорода, при 400° — примерно в 2 раза, при 500° — в 1,6 раза больше, причем при этой температуре жидкий катализатор почти целиком состоит из бензола.

Поскольку количество *n*-гексана в токе водорода с повышением температуры уменьшается с 94,5 до 12,4%, очевидно, что на выход бензола из гексатриена влияет реакция гидрирования. При низких температурах, когда равновесие реакции гидрирования \rightleftharpoons дегидрирование смещено влево, создаются неблагоприятные условия для циклизации гексатриена. При высоких температурах (450—500°), когда равновесие этой реакции смещается в сторону дегидрирования, «тормозящее» действие водорода на реакцию циклизации гексатриена сказывается гораздо меньше, чем при низких температурах. Вследствие этого выходы бензола в токе обоих газов сближаются.

Кроме реакции C_6 -дегидроциклизации гексатриена в присутствии Pd/Al₂O₃ наблюдается также и его C_5 -дегидроциклизация, хотя и в меньшей степени, чем для *n*-гексана (4). Последнее, очевидно, связано со строением гексатриена, более благоприятствующим замыканию в шестичленный цикл. Продукты C_5 -дегидроциклизации гексатриена в зависимости от природы газа различны: в токе водорода образуется преимущественно метилциклопентан, в токе гелия — метилциклопентадиены. Для того чтобы выяснить, не образовались ли метилциклопентадиены дегидрированием метилциклопентана, были поставлены в токе гелия опыты с метилциклопентаном, показавшие, что дегидрирование метилциклопентана в этих условиях протекает незначительно лишь до метилциклопентенов (см. табл. 2). Таким образом, в токе гелия происходит прямая C_5 -дегидроциклизация гексатриена с образованием метилциклопентадиенов. Появление же непредельных пятичленных циклов в продуктах превращений *n*-гексана в токе водорода при высоких температурах (4, 5) следует объяснить вторичными реакциями дегидрирования метилциклопентана, протекающими в этих условиях достаточно глубоко.

Микрочемическая установка со связанным с ней капиллярным хроматографом описана ранее (3, 4). Катализатор готовился пропиткой γ -Al₂O₃ раствором хлористого палладия из расчета 0,6% металла на носитель. Восстановление катализатора проводилось водородом при 200—500°

Таблица 2
Выход продуктов превращения (вес. %) метилциклопентан в токе гелия (условия те же, что и в табл. 1)

Продукты превращений	Температура, °C			
	350	400	450	500
Продукты крекинга (C ₁ —C ₅)	—	Сл.	0,5	1,1
Продукты гидрогенолиза состава C ₆	4,0	6,4	4,6	1,9
Метилциклопентены	2,4	4,0	1,4	—
Бензол	Сл.	2,4	9,2	11,1
Продукты уплотнения	3,0	5,0	8,0	10,0
Степень превращения, %	9,4	17,8	23,8	24,1

в течение 2 час. В опытах с гелем катализатор продувался затем 30 мин. этим газом. В течение опытов катализатор сохранял постоянную активность. Для точного определения содержания циклопентановых углеводов в катализате непределенные углеводороды при необходимости гидрировались на выходе из реактора на Pd/SiO₂ при 130°.

Выражаем благодарность М. И. Розенгарту и его сотрудникам Т. Я. Кримонд и Э. А. Ращупкиной за любезно предоставленный нам гексаприен.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Z. Paal, P. Tetenyi, Acta chim. Acad. sci. hung., 58, 105 (1968). ² М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, 158, 911 (1964); 166, 619 (1966). ³ В. С. Фадеев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 4. ⁴ В. С. Фадеев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ДАН, 189, 728 (1969). ⁵ Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1112.