

УДК 547.216+547.526+541.128.13+542.952.1

ХИМИЯ

З. ПААЛ (Z. PAAL), П. ТЕТЕНИ (P. TETENYI)

**АРОМАТИЗАЦИЯ, ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И С₅-ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ
n-ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 1 VI 1971)

Известно, что в присутствии катализатора Pt/C различные парафиновые углеводороды могут превращаться в ароматические и циклопентановые путем С₆- и С₅-дегидроциклизации соответственно (1-4). Казанский с сотрудниками показали, что при некоторых условиях ароматизация может протекать и через промежуточные продукты с пятичленными циклами (5, 6). Парафиновые углеводороды, кроме того, могут изомеризоваться в присутствии катализаторов, содержащих металлы (4, 7-9), причем условия не позволяют объяснить эту реакцию влиянием кислотных центров.

В предыдущих работах авторов (10, 11) было найдено, что в присутствии платиновой и никелевой черней n-гексан ароматизуется через гексены и гексадиены, как и в случае алюмохромокалиевого катализатора (12-14), а не через циклогексаны. В работах (10, 11) метилциклопентан не был обнаружен, однако при описанных в этих работах условиях не достигалось полного хроматографического разделения n-гексенов и метилциклопентана. Поэтому представлялось желательным исследовать превращения

Таблица 1

Состав продуктов реакции при превращении n-гексана в присутствии гелия и водорода
Катализатор 0,4 г Pt-черни, 360° С, скорость газа-носителя 60 мл/мин (п. т. д.), величина импульса 3 мл n-гексана

№ импульса гексана	Состав катализата, вес. %					
	продукты крекинга	изогексаны	n-гексены	n-гексан	метилциклопентан	бензол
Газ-носитель гелий						
I	7,6	0,06	0,03	84,1	0,04	8,1
II	1,2	—	0,07	94,1	—	4,7
III	1,4	—	0,1	95,3	—	3,5
IV	0,8	—	0,1	96,3	—	2,8
V	0,6	—	0,15	97,2	—	2,1
VI	0,7	—	0,12	97,6	—	1,6
Газ-носитель водород						
I	2,9	2,5	—	92,8	1,1	0,7
II	3,8	2,9	—	91,7	1,0	0,5
III	2,6	2,85	—	93,2	0,9	0,5
IV	2,4	2,9	—	93,5	0,85	0,5
V	2,6	2,7	—	93,5	0,85	0,4
VI	2,2	2,2	—	94,2	0,9	0,4

n-гексана в присутствии платиновой черни более подробно, в частности выяснить возможность С₅-дегидроциклизации. При ароматизации n-гексенов по мере дезактивации катализаторов количество конечных продуктов реакции, т. е. бензола, уменьшалось, а изменение количества промежуточных продуктов — гексадиенов — проходило через максимум (15). В настоящей работе изучалось изменение содержания отдельных продуктов ре-

зависимости по мере дезактивации катализатора при дегидроциклизации *n*-гексана в опытах с использованием в качестве газа-носителя гелия и водорода (табл. 1).

В токе гелия количество бензола в катализате уменьшалось в последовательных опытах, в то время как доля *n*-гексана (пренебрежимо малая в первом опыте) постепенно повышалась. В других опытах удалось добиться такой дезактивации катализатора, что количество бензола стало уже меньше количества гексенов. За исключением самого первого опыта, метилциклопентан в продуктах реакции не обнаруживался. В токе водорода в катализате не обнаруживались *n*-гексены, но появился метилциклопентан, который наряду с изогексанами, наблюдавшимися и ранее ⁽¹⁰⁾, является одним из главных продуктов реакции. Дезактивация катализатора в присутствии водорода происходила значительно медленнее, чем в гелии. Во всех опытах наблюдалось образование продуктов крекинга.

В опытах в токе гелия (т. е. в отсутствие водорода в газовой фазе) главной реакцией является ароматизация, проходящая через *n*-гексен как промежуточный продукт. В отличие от этого, в присутствии избытка водорода главными реакциями становятся изомеризация гексанов и образование метилциклопентана; при этом роль ароматизации становится второстепенной *. Подавление ароматизации нельзя объяснить тем, что присутствие водорода в газовой фазе тормозит образование ароматического кольца, поскольку известно ⁽¹⁷⁾, что дегидрирование циклогексановых углеводородов происходит в токе водорода быстрее, чем в токе инертных газов (по нашим данным при 360°С на 0,4 г Pt бензола из циклогексана образуется 89,9% в токе He и 93,0% в токе H₂). Таким образом, в присутствии водорода проявляется новая функция катализатора — проводить изомеризацию и C₅-дегидроциклизацию *n*-гексана. Для определения генетической взаимосвязи этих функций проводилась серия опытов, представленная в табл. 2.

Опыты А и Б проводились на активном катализаторе в токе водорода и гелия соответственно. После этого катализатор был дезактивирован путем многократного пропуска *n*-гексана до уровня, наблюдаемого в опыте В. Опыт Г проводился в токе водорода на дезактивированном катали-

Таблица 2

Влияние дезактивации платинового катализатора на его селективность (390°С, 0,51 г Pt, величина импульса 2 μ л *n*-гексана, 60 мл/мин)

Опыт	Газ-носитель	Содержание продуктов, вес. %			Изогексан + МЦП
		изогексаны	метилциклопентан (МЦП)	бензол	бензол
А	H ₂	4,5	2,7	2,9	2,5
Б	He	—	—	9,5	—
В	He	—	—	0,5	—
Г	H ₂	4,0	2,3	0,3	11,0
Д	H ₂	1,1	2,8	0,35	11,1
Е	H ₂	2,2	4,0	0,7	8,9

заторе. Видно, что уменьшение ароматизирующей активности катализатора было примерно одинаковым как в гелии, так и в водороде:

$$(C_6H_6)_Г / (C_6H_6)_А \approx (C_5H_6)_В / (C_6H_6)_Е.$$

В то же время активность катализатора в реакциях изомеризации и C₅-дегидроциклизации снижалась в значительно меньшей степени. Если бы все

* Известно ⁽¹⁶⁾, что поверхность металла после обработки водородом задерживает значительное его количество. Образование метилциклопентана и изогексанов из первого импульса *n*-гексана в токе гелия мы объясняем присутствием водорода, задержанного металлом в ходе регенерации.

Превращение *n*-гексана и метилциклопентана в атмосфере водорода
(360° С, катализатор 0,4 г Pt-черни)

Углеводород	Состав катализатора, вес. % (среднее из 10 параллельных опытов)						2-Метилпентан 3-Метилпентан
	продукты крекинга	2-метил- пентан	3-метил- пентан	<i>n</i> -гексан	метилцик- лопентан	бензол	
<i>n</i> -Гексан	2,53	1,70	0,29	93,47	0,92	0,45	1,85
Метилцик- лопентан	3,60	26,37	14,48	4,29	50,66	0,57	1,82

эти реакции протекали на одних и тех же активных центрах, ведущих себя по-разному в присутствии водорода и гелия, следовало бы ожидать одинаковой дезактивации по отношению ко всем перечисленным реакциям.

Известно, что способность платиновой черни к ароматизации не зависит от активности этого катализатора в отношении других реакций: в присутствии водорода (одновременно наблюдаются изомеризация и C₅-дегидроциклизация); при активации дезактивированной платины водородом (табл. 2, опыты Г—Е) количество метилциклопентана и изогексанов возрастает параллельно.

Одновременность изомеризации и C₅-дегидроциклизации указывает на то, что они являются генетически связанными реакциями: в условиях наших опытов изомерные гексаны образовались путем C₅-дегидроциклизации и гидрогенолиза пятичленного цикла. Это — одна из двух возможностей изомеризации углеводородов на металлах, описанная в литературе⁽⁹⁾. Указанное предположение подтверждается тем, что продуктами изомеризации *n*-гексана являются почти исключительно 2- и 3-метилпентаны, причем их соотношение было близко к статистической вероятности образования при расщеплении кольца метилциклопентана (табл. 3). Полученные результаты согласуются с литературными данными⁽¹⁸⁾. В то же время в токе гелия была обнаружена ароматизация метилциклопентана без алифатических продуктов, что указывает на то, что в зависимости от условий может действовать и другой механизм перестройки углеродного скелета⁽⁹⁾.

Из полученных данных следует, что в условиях опытов в токе гелия над Pt-чернью реакция C₅-дегидроциклизации не играет заметной роли при образовании бензола из *n*-гексана. В то же время, исходя из соотношения степеней превращения в ароматику *n*-гексана и метилциклопентана, нельзя исключить возможности того, что в токе водорода бензол может образовываться из *n*-гексана и через промежуточное образование метилциклопентана (табл. 3).

Таким образом, нашими опытами показано, что разные каталитические функции платинового катализатора без носителя, описанные в литературе, зависят от присутствия или отсутствия водорода в газовой фазе во время реакции. В присутствии водорода реакция изомеризации успешно конкурирует с ароматизацией, причем главным путем изомеризации является C₅-дегидроциклизация с последующим гидрогенолизом пятичленного кольца. Насколько нам известно, такое влияние водорода на активность и селективность платины в этих реакциях до сих пор не описывалось.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в установке импульсного типа, описанной ранее⁽¹⁰⁾. Скорость газа-носителя была 60 мл/мин (н.т.д.). Разделение продуктов осуществлялось при помощи колонки длиной 170 см при 40° С, твердый носитель — хромсорб W (45—60 меш), неподвижная жидкая фаза — сквалан (15%). В качестве детектора использовался катарометр.

позволяющие определять количество углеводорода с точностью до 0,2 мг, что соответствовало 0,01% величины импульса. Углеводороды использовались фирмы «Merck», марки «Bezugssubstanz für die Gas — Chromatographie», не содержащие обнаруживаемых количеств примесей. Платиновый катализатор был приготовлен восстановлением H_2PtCl_6 при помощи КОН и HCHO по методике (19). Величина кристаллитов была примерно 120 Å, удельная поверхность — около 0,7 м²/г.

Институт изотопов
Академии наук ВНР
Будапешт

Поступило
28 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Казанский, А. Ф. Плате, Бер., 69, 1862 (1936). ² Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, 95, 281 (1954). ³ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, 85, 77 (1954). ⁴ А. Л. Либерман, Г. В. Лоза и др., ДАН, 120, 789 (1958). ⁵ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, 128, 1188 (1959). ⁶ Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1112. ⁷ Ю. К. Юрьев, П. Я. Павлов, ЖОХ, 7, 97 (1937). ⁸ J. R. Anderson, N. R. Avery, J. Catalysis, 5, 445 (1966). ⁹ Y. Barron, G. Maïre et al., J. Catalysis, 2, 152 (1963); 5, 428 (1966). ¹⁰ Z. Paál, P. Tétényi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 54, 175 (1967). ¹¹ Z. Paál, P. Tétényi, Acta Chim. Sci. Hung., 55, 273 (1968). ¹² М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, 158, 911 (1964). ¹³ М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, 166, 619 (1966). ¹⁴ Г. В. Исагулянц, М. И. Розенгарт и др., ДАН, 191, 600 (1970). ¹⁵ Z. Paál, P. Tétényi, Acta Chim. Sci. Hung., 53, 193 (1967). ¹⁶ G. F. Taylor, S. J. Thomson, G. Webb, J. Catalysis, 12, 191 (1968). ¹⁷ А. А. Баландин, В. Х. Матюшенко, ЖФХ, 37, 125 (1963). ¹⁸ А. Л. Либерман, О. В. Брагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1737. ¹⁹ А. И. Кукина, А. А. Баландин, Практикум по органическому катализу, МГУ, 1966.