Доклады Академии наук СССР
1971. Том 199, № 1

УДК 547.216

ХИМИЯ

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

ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ *н*-ГЕКСАНА НА АЛЮМОМОЛИБДЕНОКАЛИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

В настоящее время дегидроциклизация парафиновых углеводородов довольно подробно изучена на окиснохромовых катализаторах. Исследования этой реакции, проведенные в импульсном режиме ([1–4]), позволили установить механизм реакции дегидроциклизации на алюмохромокалиевом катализаторе. Значительно меньше сведений имеется о течении этой реакции на окисномолибденовых катализаторах. Поэтому представляло интерес выяснить пути превращения углеводородов в этом случае, используя оправдавшую себя методику работы в импульсном режиме.

Проведенные в микрокаталитической установке опыты показали (см. табл. 1), что с повышением температуры реакции от 350 до 550° выход бензола из *н*-гексана возрастал монотонно, выход же гексенов проходил через максимум (при 500°), что может иметь место, если реакция образования бензола протекает через олефины. Более показательно для суждения о путях превращения углеводородов взаимное расположение кривых зависимости выходов ароматики и непредельных от времени контакта ([5]). Как следует из рис. 1, и в этой серии опытов с увеличением времени контакта выход бензола непрерывно возрастал, а выход гексенов проходил через максимум, причем в области относительно малых времен контакта выход олефинов превосходил выход бензола. Такое же взаимное расположение кривых выходов ароматики и олефинов при дегидроциклизации *н*-гептана на алюмомолибденовом катализаторе наблюдалось в проточной установке ([6]). Следует отметить, что площадь, ограниченная кривыми выходов бензола и олефинов до их пересечения, по данным, полученным в проточной установке ([6]), значительно больше, чем по результатам опытов в импульсном режиме, описанном в настоящей работе. Такие же зависимости наблюдались при дегидроциклизации парафинов на алюмохромокалиевом катализаторе в проточной и импульсной установках ([5]). Олефины на алюмомолибденокалиевом катализаторе, как следует из данных табл. 2, значительно быстрее превращаются в ароматику, чем парафины, аналогично тому, что наблюдается и на окиснохромовых катализаторах ([5, 7]).

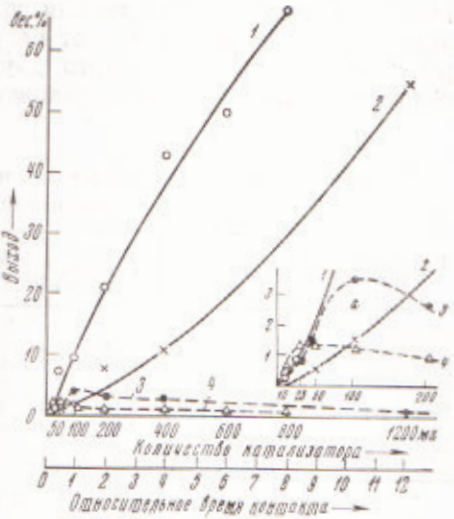

Рис. 1. Влияние количества катализатора (относительного времени контакта) на дегидроциклизацию *н*-гексана. *1* — бензол 550°, *2* — бензол 500°, *3* — олефины 500°, *4* — олефины 550°. *а* — график вблизи начала координат в увеличенном масштабе

Для выяснения механизма реакции существенно было установить, не образуются ли при дегидроциклизации парафинов на алюмомолибденовых катализаторах цикланы. Поскольку, однако, времена выхода циклических углеводородов часто совпадают или очень близки к временам выхода непредельных (на неподвижных фазах дибутирате триэтиленгликоля

Таблица 1

Влияние температуры на выход углеводородов в процентах на пропущенный *н*-гексан (алюмомолибденокалиевый катализатор, 200 мг)

Т-ра, °С	Углеводороды $C_1 - C_5$	*н*-Гексан	Гексены	Бензол	Т-ра, °С	Углеводороды $C_1 - C_5$	*н*-Гексан	Гексены	Бензол
350	Следы	98,0	0,5	0,0	500	1,1	82,6	2,8	7,2
450	0,2	91,5	0,7	4,0	550	1,0	74,1	1,0	21,0

(ДБТЭГ) и сквалане совпадали времена выхода метилциклопентана и цис-2-гексена, а на ДБТЭГ время выхода циклогексана близко ко времени выхода гексадиена-1,4), то для выяснения вопроса об образовании цикланов следовало избавиться от непредельных, содержащихся в продуктах реакции. Это было достигнуто двумя путями: 1) гидрированием непредельных на палладиевом катализаторе при проведении дегидроциклиза-

Таблица 2

Сравнение выходов* углеводородов из *н*-гексана и гексена-1 (алюмомолибденокалиевый катализатор)

Исходный углеводород	Т-ра, °С	Количество катализатора, мг	Углеводороды C_1–C_5	*н*-Гексан	Гексены	Гексадиены	Бензол
Гексан	500	50	0,4	93,5	1,3	Следы	0,5
Гексен-1	500	50	0,7	Следы	53,1	14,5	27,1
Гексан	500	200	0,7	82,6	2,8	Следы	7,2
Гексен-1	500	200	1,1	Следы	17,3	8,5	70,7
Гексан	450	200	0,2	91,5	0,7	Следы	4,0
Гексен-1	450	200	0,5	Следы	58,2	16,3	24,2

*В процентах на пропущенный исходный углеводород.

ции гексана в токе водорода и 2) удалением их из реакционной смеси в токе гелия серной кислотой. В обоих случаях, кроме алканов и бензола, были обнаружены лишь следы (не более 0,1 вес.%) циклогексана и метилциклопентана, причем последний был найден в количестве, которое содержалось в исходном гексане.

Таким образом, из результатов настоящей работы и сопоставления их с данными, полученными с алюмохромовыми катализаторами ([1, 2, 5, 7]), следует, что дегидроциклизация парафиновых углеводородов в импульсном режиме на алюмомолибденокалиевом катализаторе также протекает через олефины.

Опыты проводились в микрокаталитической импульсной установке ([8]) в токе гелия, скорость которого составляла 30 мл в 1 мин. Установка была снабжена катарометром и медной капиллярной колонкой (внутренний диаметр 1 мм, длина 60 м), внутренние стенки которой покрыты ДБТЭГ. В отдельных случаях анализ продуктов реакции проводился на приборе «Хром-3», с медной капиллярной колонкой (внутренний диаметр 0,25 мм, длина 40 м, неподвижная фаза ДБТЭГ) и пламенно-ионизационным детектором.

В настоящей работе был использован размельченный алюмомолибденовый катализатор, содержащий 10 вес.% MoO_3 с величиной зерна — 0,25—0,5 мм, на который было нанесено пропиткой водным раствором поташа 2,2 вес.% K_2O (³). Высушенный катализатор нагревали в течение часа в токе воздуха при 560°, восстанавливали 1 час при 560° и затем охлаждали в токе водорода. Применявшийся в работе *н*-гексан, содержавший по газо-жидкостному хроматографическому анализу 99,9% основного вещества и следы (менее 0,1%) изогексанов и метилциклопентана, был

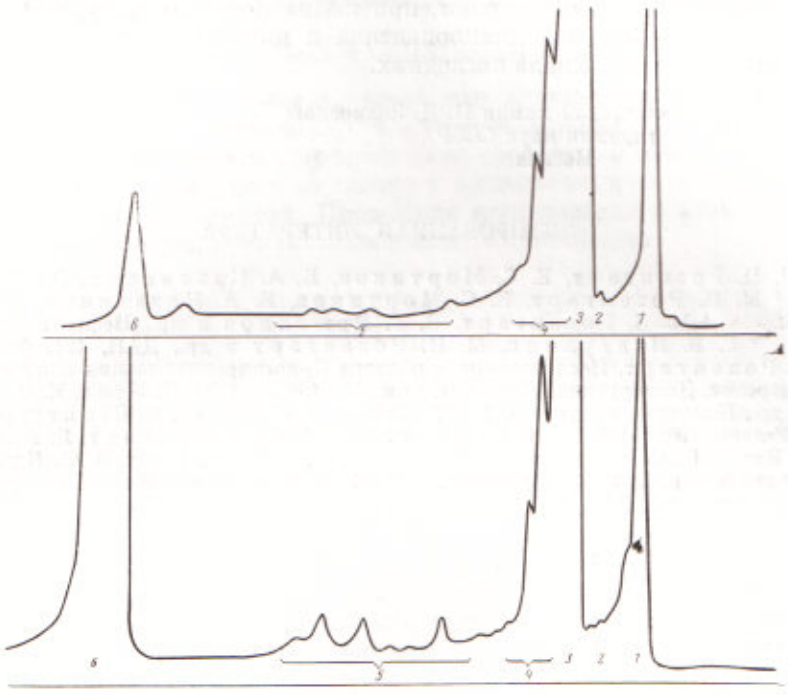

Рис. 2. Хроматограмма состава катализата превращения *н*-гексана (500°, 200 мг катализатора) на алюмомолибденокалиевом катализаторе (вверху) и на алюмохромокалиевом катализаторе. *1* — углеводороды C_1 — C_5, *2* — изогексаны, *3* — *н*-гексан, *4* — *н*-гексены, *5* — гексадиены, *6* — бензол

получен ректификацией продажного препарата на колонке эффективностью в 150 т. т. Гексан вводили в установку порциями по 0,4—0,5 мг.

Непосредственно перед каждым опытом в токе гелия через катализатор пропускали при 550° (независимо от температуры опыта) *н*-гексан порциями по 0,4—0,5 мг (1—3 порции в зависимости от количества катализатора). Опыты при 550° были проведены с навесками от 10 до 800 мг, при 500° — от 50 до 1200 мг при 450 и 350° — с 200 мг катализатора. В этих опытах условное время контакта изменяли количеством катализатора, загруженного в реактор. Если принять условное время контакта отвечающее 100 мг катализатора, за единицу, то при делении различных навесок катализатора на 100 мг, получаем безразмерные величины, которые можно назвать относительными временами контакта; эти величины, наряду с величинами навесок катализатора, отложены по оси абсцисс рис. 1.

Качественный состав продуктов реакции гексана на алюмомолибденокалиевом и алюмохромокалиевом катализаторах одинаков (см. рис. 2). В продуктах реакции, кроме бензола и гексенов, содержатся небольшие количества гексадиенов. В опытах с гидрированием непредельных углеводородов газом-носителем служил водород, пропускаемый с той же скоро-

стью что и гелий; температура опыта по дегидроциклизации 500°, количество катализатора 200 мг, температура гидрирующего катализатора (10% палладия на силикагеле ([10])) 100°, количество 70 мг.

При проведении опытов в токе гелия с поглощением непредельных между реактором (100 мг катализатора), и аналитической колонкой помещали медную трубку внутренним диаметром 3 мм, длиной 30 см, заполненную силикагелем (зерна 0,5—0,25 мм), пропитанным 90% H_2SO_4, которая поглощала непредельные углеводороды при комнатной температуре. Отдельными опытами показано, что при введении в установку (реактор, заполненный одним кварцем, при комнатной температуре) *н*-гексана с примесью 0,5—3% метилциклопентана и циклогексана серная кислота на силикагеле не поглощала последних.

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

Поступило
5 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, 158, 911 (1964). [2] М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, 166, 619 (1966). [3] М. И. Розенгарт, В. Г. Брюханов и др., Нефтехимия, 9, 693 (1969). [4] Г. В. Исагулянц, М. И. Розенгарт и др., ДАН, 191, 600 (1970). [5] М. И. Розенгарт, Исследование в области C_8-дегидроциклизации алифатических углеводородов, Диссертация, Инст. орг. хим., М., 1967. [6] Ю. Н. Усов, Е. В. Сквородцов и др., Кинетика и катализ, 7, 809 (1966). [7] M. Perre, B. Blourу, Bull. Soc. Chem. France, 1968, 4195. [8] Е. С. Мортиков, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 99. [9] М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, Кинетика и катализ, 3, 942 (1962). [10] Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ДАН, 177, 138 (1967).