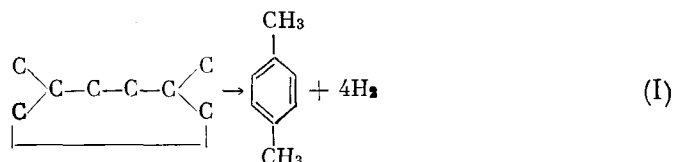


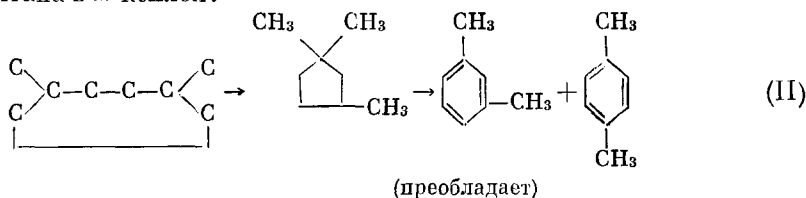
В. Г. ВЛАСОВ, Е. П. БАРКАРЬ, Ю. В. ФОМИЧЕВ,
академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

АРОМАТИЗАЦИЯ 2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Казанским и Либерманом с сотрудниками было показано (¹), что при ароматизации 2,5-диметилгексана в присутствии платинированного угля (20% Pt) при 310° получаются ароматические углеводороды, состоящие на 95% из *n*-ксилола и на 5% из *m*-ксилола. Из этого был сделан вывод, что реакция идет почти исключительно путем C_6 -дегидроциклизации парафина



и только в незначительной степени путем его C_5 -дегидроциклизации с последующей дегидроизомеризацией образующегося при этом 1,1,3-триметилциклопентана в *m*-ксилол:



Однако позднее нами показано (²⁻⁴), что при ароматизации ряда октанов, а именно, *n*-октана, 2-метилгептана и 2,4-диметилгексана в присутствии алюмоплатинового катализатора (0,6% Pt на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в импульсном микрокаталитическом режиме при 320—540° весьма существенную роль играют реакции C_5 - и C_6 -дегидроциклизации, протекающие параллельно. С особенной ясностью это обнаружилось в присутствии катализатора того же состава с добавкой 0,8% Na_2O , который в сильной степени утрачивал способность к дегидроизомеризации образующихся гомологов циклопентана; при этом выход ароматических углеводородов заметно уменьшался, а циклопентановых — увеличивался, т. е. ароматизация октанов происходила преимущественно за счет C_6 -, а не за счет C_5 -дегидроциклизации. Эти наблюдения побудили нас выяснить, в какой степени сделанный вывод справедлив и по отношению к 2,5-диметилгексану, если его ароматизацию проводить в условиях импульсного микрокаталитического режима на алюмоплатиновом катализаторе. Оказалось, что в присутствии «кислого» (без добавок Na_2O) и «щелочного» (с добавкой Na_2O) катализатора в интервале температур 360—520° в токе водорода с очень близкими выходами при одинаковых температурах образуется лишь *n*-ксилол (табл. 1). Другие ароматические углеводороды состава C_8 даже на «кислом» катализаторе обнаружены лишь в очень незначительных количествах; образова-

Таблица 1

Влияние температуры на выход продуктов превращения 2,5-диметилгексана (масс. %) (количество катализатора 80 мг; величина импульса 20 мкл; скорость H_2 90 см³/сек)

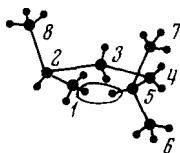
Продукты превращения	360°	400°	440°	480°	520°
В присутствии кислого катализатора					
Продукты крекинга состава $C_1 - C_7$	0,3	0,5	0,7	0,9	1,7
Продукты изомеризации C_3	0,4	1,0	1,6	2,1	2,8
2,5-Диметилгексан	96,5	85,7	74,4	61,8	50,8
Бензол	—	—	0,2	0,5	1,8
Толуол	0,2	1,3	1,8	2,4	6,2
<i>n</i> -Ксилол*	2,6	11,2	19,7	28,4	30,4
«Коке» + потери	—	0,3	1,6	3,9	6,3
	100	100	100	100	100
В присутствии щелочного катализатора					
Продукты крекинга $C_1 - C_7$	0,2	0,4	0,4	0,5	0,7
Изооктены**	0,5	1,0	1,9	4,2	6,3
2,5-Диметилгексан	97,6	88,6	76,8	66,0	53,8
Бензол	—	—	—	0,1	0,7
Толуол	—	0,5	0,8	1,3	3,3
<i>n</i> -Ксилол	1,7	9,4	19,8	26,8	33,0
«Коке» + потери	—	0,1	0,3	1,1	2,2
	100	100	100	100	100

* При 500—520° обнаружены следы этилбензола и *o*- и *m*-ксилолов.

** Положение двойной связи не установлено.

ние бензола и толуола можно объяснить гидродеалкилированием *n*-ксилола, что подтверждается соответствующими опытами.

Таким образом, и в принятых в настоящей работе условиях поведение 2,5-диметилгексана сильно отличается от поведения ранее исследованных нами октанов: его ароматизация протекает путем реакции C_6 -дегидроциклизации, поскольку, если бы имела место в сколь-нибудь заметной степени реакция C_5 -дегидроциклизации, ее можно было обнаружить по составу ароматической части катализата. Действительно, как видно из данных табл. 2, единственный возможный продукт этой реакции — 1,1,3-триметилциклопентан в присутствии кислого катализатора сравнительно легко дегидроизомеризуется в *m*- и *n*-ксилолы, общий выход которых достигает 22—23%, причем *m*-ксилола образуется в 2—3 раза больше, чем *n*-ксилола. Поскольку ни в одном из катализатов при ароматизации 2,5-диметилгексана *m*-ксилол не был обнаружен, можно считать, что реакция C_5 -дегидроциклизации при этом не имела места. Таким образом, на алюмоплатиновом катализаторе в импульсном микрокаталитическом режиме ароматизация 2,5-диметилгексана протекает столь же селективно, если не более, как и на платинированном угле, путем реакции C_6 -дегидроциклизации (I). По-видимому, это можно объяснить пространственными затруднениями, возникающими при образовании пятичленного цикла на поверхности катализатора, в связи с чем C_5 -дегидроциклизация если и протекает, то в очень незначительной степени. Действительно, образование пятичленного цикла должно происходить за счет образования новой C—C-связи между 1 (или 8) и 5 углеродными атомами.



Влияние температуры на выход продуктов превращения (масс.%)
1,1,3-триметилциклопентана в присутствии кислого катализатора (количество катализатора 80 мг; величина импульса 20 мд; скорость H_2 90 см³/сек)

Продукты превращения	360°	400°	440°	480°	520°
Продукты крекинга состава $C_4 - C_7$	0,3	0,7	1,4	2,6	4,9
1,1-Диметилциклопентан	2,3	3,1	3,8	3,4	1,6
Изооктаны *	1,2	3,3	5,2	4,9	3,4
2,2,4-Триметилпентан	11,9	9,0	6,7	5,5	4,7
1,1,3-Триметилциклопентан	79,7	67,2	55,2	45,6	39,0
Алкилциклопентены состава C_3^{**}	—	—	—	0,1	0,1
Бензол	—	0,1	0,4	1,1	1,8
Толуол	—	0,8	1,9	3,5	7,5
n-Ксилол	1,0	3,4	5,3	6,5	6,8
m-Ксилол	3,1	10,1	14,8	16,7	15,3
o-Ксилол	—	—	0,4	1,1	1,5
«Кокс» + потери	0,5	2,3	4,9	9,0	13,4
	100	100	100	100	100

* Продукты гидрогенолиза 1,1,3-триметилциклопентана. В том числе 2,5- и 2,2-диметилциклопексаны.

** Продукты дегидрирования 1,1,3-триметилциклопентана. Положение двойной связи не установлено.

Как видно из приведенной схемы, для любого водородного атома, связанного с 1 или 8 атомами углерода, поверхность катализатора сравнительно доступна, в то время как единственный атом водорода, связанный с 5 атомом углерода, не может приблизиться к ней, поскольку этому препятствуют две метильные группы (6 и 7 атомы углерода).

2,5-Диметилгексан был синтезирован из магнийбромизоамила и ацетона по Гриньяру через диметилизоамилкарбинол. 1,1,3-Триметилциклопентан был получен циклизацией 2,2,4-триметилпентана в присутствии платинированного угля по методике (³). Полученный катализатор разгонялся на колонке четкой ректификации эффективностью в 56 т.т. Исходные 2,5-диметилгексан и 1,1,3-триметилциклопентан в принятых условиях хроматографического анализа вели себя как индивидуальные вещества и их константы совпадали с данными (⁶).

Методика приготовления катализаторов и проведения опытов в импульсной микрокаталитической установке описаны нами ранее (²). Исследование состава продуктов превращения, выходящих из микрореактора, проводили на капиллярном хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Длина капиллярной колонки 75 м, неподвижная жидкая фаза — сквалан, температура колонки 50°.

Куйбышевский политехнический институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
17 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, 128, 1188 (1959). ² В. Г. Власов, Ю. В. Фомичев, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 64.
³ В. Г. Власов, Ю. В. Фомичев, Б. А. Казанский, Нефтехимия, 10, № 6, 821 (1970). ⁴ В. Г. Власов, Ю. В. Фомичев, Б. А. Казанский, Нефтехимия, 11, № 4, 510 (1971). ⁵ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. В. Лапина, ДАН, 105, 727 (1955). ⁶ Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. В. М. Татевского, М., 1960.