

УДК 541.127

ХИМИЯ

О. В. БРАГИН, А. В. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ, Е. Г. ХЕЛКОВСКАЯ-СЕРГЕЕВА,
А. Л. ЛИБЕРМАН, академик **Б. А. КАЗАНСКИЙ**

О РОЛИ ОЛЕФИНОВ В МЕХАНИЗМЕ C_5 -ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ И АЛКИЛБЕНЗОЛОВ НА Pt/C

В последнее время механизм реакций дегидроциклизации парафиновых углеводородов снова подвергается широкому обсуждению в литературе (¹⁻¹¹). При изучении механизма ароматизации алканов в присутствии Pt- и Pd-катализаторов сравнительно недавно было показано (^{1, 2}), что реакция может проходить по консеквативной схеме через стадии образования непредельных углеводородов. Кроме того, из работ (²⁻⁴) следует, что в присутствии различных Pt- и Pd-катализаторов образование ароматических углеводородов протекает также через C_5 -дегидроциклизацию алканов. Роль непредельных углеводородов в C_5 -дегидроциклизации оставалась неясной, хотя результаты работы (²) показывают, что в присутствии Pt / Al_2O_3 из гексена-1 и гексадиена-1,5 образуется несколько больше метилциклопентана и продуктов его дегидрирования, чем из *n*-гексана. Наконец, значительно ранее на примере 3,3-диметилгексана на Pt / C при 300° С установлено (⁵), что ароматизация может проходить через промежуточное образование циклогексановых углеводородов. В пользу этого говорят и новые экспериментальные данные (⁶).

Таким образом, на металлических катализаторах принципиально возможны, по крайней мере, три пути образования ароматических углеводородов: а) консеквативная схема с образованием олефинов, диенов и т. д., б) C_5 -дегидроциклизация алканов в циклопентаны с их последующей дегидроциклоизомеризацией и в) промежуточное образование циклогексанов. По-видимому, в реальных условиях эксперимента все три пути могут осуществляться в той или иной степени. При этом не исключено, что от природы катализатора, температуры опыта, газа-носителя, строения исходного углеводорода или других параметров будет зависеть, какое из этих направлений окажется преобладающим.

Следует подчеркнуть, что в большинстве цитированных работ (¹⁻⁶) основное внимание уделялось механизму C_5 -дегидроциклизации. Механизм C_5 -дегидроциклизации также исследовался довольно подробно (⁷⁻¹¹), однако роль олефинов как потенциальных промежуточных соединений в этой реакции изучена пока слишком мало, в частности на Pt / C при относительно низких температурах. Этому вопросу посвящено настоящее исследование.

Чтобы по возможности исключить влияние побочных и вторичных процессов, роль ненасыщенных углеводородов (олефины, алкенилбензолы) при C_5 -дегидроциклизации алканов и алкилбензолов исследовалась в настоящей работе в достаточно мягких условиях (310°, атмосферное давление, Pt / C как катализатор). В качестве исходных использовали такие углеводороды, строение которых допускает образование только пятичленных циклов и исключает прямую C_5 -дегидроциклизацию, а именно 3-этилпентан, 3-этилпентен-2, изобутилбензол и 2-метил-3-фенилпропен-1.

Синтез, очистка и свойства использованных препаратов 3-этилпентана, 3-этилпентена-2, изобутилбензола, 2-метил-3-фенилпропена-1 и 2,2,4-триметилпентана описаны ранее (^{12, 13}), их физические свойства практически совпадают с наиболее надежными литературными данными. Катализатор

Pt/C (Pt 20 вес.%) приготовлен по (14). Активность катализатора была достаточно высокой: выход 1,1,3-триметилциклопентана из 2,2,4-триметилпентана на стабилизированном катализаторе (15) в описанных ниже условиях составлял 25%.

Для исследования служил вертикальный стеклянный реактор (длина нагреваемой части трубки 25 см, внутренний диаметр 1 см). Опыты проводили в проточной системе без газа-носителя при 310° и объемной скорости подачи углеводорода 0,4 час⁻¹ на 2 см³ Pt/C; выход жидкого катализата составлял 57–80% без учета продуктов крекинга. Катализатор перед каждым опытом прогревали 1,5 часа в токе H₂. Продолжительность каждого опыта в серии А (поочередное пропускание над катализатором 3-этилпентана и 3-этилпентена-2, рис. 1) составляла 3 часа; продолжительность опытов Б и В (рис. 2) 6 и 7 час. соответственно. В непрерывном шестичасовом опыте Б над Pt/C сначала (1-й час) пропускали 3-этилпентан, затем — 3-этилпентен-2 (2-й и 4-й часы), далее опять 3-этилпентан* (5-й — 6-й часы). В опыте В вначале (1-й час) также пропускали индивидуальный 3-этилпентан, далее (2-й — 5-й часы) — смесь 68,8% 3-этилпентана и 31,2% 3-этилпентена-2 (нисходящий участок кривой II), затем опять алкан* (участок III). Остальные детали методики описаны в (12). Для анализа продуктов реакции служил капиллярный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и медными капиллярами внутреннего диаметра 0,25 мм и длиной 70 м со скваланом и 50 м с дибутиратом триэтиленгликоля.

Опыты с 2-метил-3-фенилпропеном-1, проведенные в тех же условиях, дали катализат с константами, заметно отличающимися от констант исходного алкенилбензола за счет миграции двойной связи в боковой цепи с образованием 2-метил-1-фенилпропена-1 (свойства: исходный 2-метил-3-фенилпропен-1 d_4^{20} 0,8825, n_D^{20} 1,5081; катализат d_4^{20} 0,8860, n_D^{20} 1,5188). Гидрирование полученного катализата на Pd/C (20 вес.% Pd) в стеклянной утке при атмосферном давлении дало индивидуальный изобутилбензол.

Обсуждение результатов. В серии А опытов с 3-этилпентаном и 3-этилпентеном-2 эти углеводороды поочередно пропускались над одной и той же порцией Pt/C (рис. 1). При замене алкана алкеном выходы циклопентанов резко падали (опыты 2 и 4) и снова значительно возрастали (опыты 3 и 5) при повторном пропускании алкана. Близкие результаты получены в опытах Б и В. В ходе шестичасового опыта Б (рис. 2) исходный 3-этилпентан заменили 3-этилпентеном-2, что привело к резкому падению выхода циклопентанового углеводорода (2–4 часы). Последующее повторное пропускание 3-этилпентана привело к повышению выхода циклического углеводорода (5–6 часы) почти до первоначального уровня. В течение семичасового опыта В (рис. 2) продемонстрировано монотонное убывание активности катализатора при замене 3-этилпентана (участок I) смесью последнего с 3-этилпентеном-2 (участок кривой II) и заметный рост активности после возвращения к индивидуальному 3-этилпентану (участок III). Из всех этих данных следует, что образование олефинов не является промежуточной стадией реакции C₅-дегидроциклизации парафинов на Pt/C в изученных условиях. Вероятно, обычно наблюдаемое при

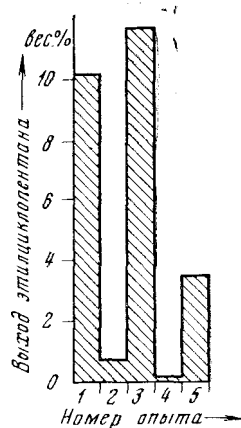


Рис. 1. Выходы этилциклопентана при поочередном пропускании 3-этилпентана (опыты 1, 3 и 5) и 3-этилпентена-2 (опыты 2 и 4) на Pt/C при 310° (серия А)

* Перед повторным пропусканием 3-этилпентана катализатор 15 мин. продували водородом.

C_5 -дегидроциклизации парафинов образование небольших количеств олефинов является лишь побочной реакцией. Более того, возможно, что именно образующиеся олефины вызывают в ходе C_5 -дегидроциклизации хорошо известное ⁽¹⁵⁾ постепенное необратимое отравление Pt/C, особенно в первые часы работы.

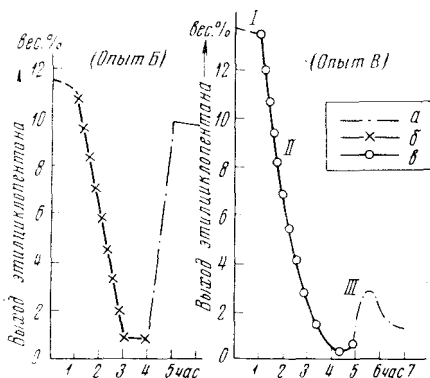


Рис. 2. Зависимость выхода этилциклопентана от исходного углеводорода при его C_5 -дегидроциклизации: а — 3-этилпентан, б — 3-этилпентен-2, в — смесь 3-этилпентан + 3-этилпентен-2

Сходные результаты получены при исследовании циклизации изобутилбензола и 2-метил-3-фенилпропена-1. Оказалось, что в условиях, в которых изобутилбензол успешно претерпевал C_5 -дегидроциклизацию, образуя β -метилиндан, циклизация 2-метил-3-фенилпропена-1 не происходит и он лишь частично превращается в изомерный 2-метил-1-фенилпропен-1. Полученный при этом катализатор состоял лишь из двух изомерных алкенилбензолов и в условиях селективного гидрирования двойной связи (Pd/C, 25°) превратился в индивидуальный изобутилбензол. Следовательно, и алкенилбензолы, подобно алканам, в указанных выше условиях

не являются промежуточными соединениями в реакции C_5 -дегидроциклизации углеводородов.

Таким образом, все приведенные выше данные показывают, что реакция C_5 -дегидроциклизации на Pt/C в изученных нами условиях протекает путем прямого замыкания цепочки углеродных атомов исходных алканов или алкилбензолов в пятичленный цикл по схеме алкан $\rightarrow$ циклан или алкилбензол $\rightarrow$ индан, минуя стадию олефинообразования. Это хорошо согласуется с ранее развитыми нами представлениями ^(7, 9). Естественно, что в других условиях, например при существенно более высоких температурах, ином содержании платины, или в присутствии бифункциональных катализаторов, реакция C_5 -дегидроциклизации может идти в той или иной степени и по другому механизму. Этот вопрос заслуживает самостоятельного изучения.

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

Поступило
4 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Z. Paal, P. Tetenyi, Acta chim. Acad. sci. Hung., **54**, 175 (1967); **55**, 273 (1968); **58**, 105 (1968).
- ² Б. А. Казанский, В. С. Фадеев, И. В. Гостунская, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 677.
- ³ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, **128**, 1188 (1959).
- ⁴ G. R. Lester, J. Catalysis, **13**, 187 (1969).
- ⁵ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, ДАН, **61**, 67 (1948).
- ⁶ V. H. Davis, J. Catalysis, **23**, 340, 365 (1971).
- ⁷ А. Л. Либерман, Кинетика и катализ, **5**, 128 (1964).
- ⁸ F. E. Sheppard, I. I. Rooney, J. Catalysis, **3**, 129 (1964).
- ⁹ Т. Г. Олферьева, О. В. Брагин, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1517.
- ¹⁰ I. R. Anderson, R. I. Macdonald, J. Shimoyama, J. Catalysis, **20**, 147 (1971).
- ¹¹ I. M. Muller, F. G. Gault, J. Catalysis, **24**, 361 (1972).
- ¹² О. В. Брагин, А. Л. Либерман, ДАН, **148**, 338 (1963).
- ¹³ В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерини др., Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1437.
- ¹⁴ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Собр. Тр. акад. Н. Д. Зелинского, **3**, 271, 375 (1955).
- ¹⁵ А. Л. Либерман, Т. В. Лапшина, Б. А. Казанский, ДАН, **105**, 727 (1955).