

УДК 542.971.3+547.216+546.97+621.039.85

ХИМИЯ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, Г. В. ИСАГУЛЯНЦ,
И. В. ГОСТУНСКАЯ, В. С. ГЛАДКОВ, Л. И. КОВАЛЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЗАЦИИ ГЕКСАНА НА АЛЮМОРОДИЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРЕ МЕТОДОМ МЕЧЕНЫХ МОЛЕКУЛ

Метод меченых молекул ⁽¹⁾, позволяющий получать непосредственную информацию о промежуточных продуктах в консекутивных реакциях, был применен в работе ⁽²⁾ для исследования реакции ароматизации *n*-гексана в присутствии никелевого и платинового катализаторов. Авторы проследили последовательное дегидрирование гексана до гексатриена, но не пришли к четкому выводу о том, на какой стадии происходит циклизация. В работе ⁽³⁾ этим же методом было показано, что в присутствии окисных катализаторов дегидроциклизация гексана идет единственным путем по схеме

гексан → гексен → гексадиен → гексатриен → циклогексадиен → бензол, причем стадии дегидрирования — каталитические, а замыкание гексатриена в циклогексадиен может протекать без участия катализатора. Таким образом, окисный катализатор дегидроциклизации должен обладать лишь дегидрирующей способностью и от него не требуется каких-либо специфических циклизующих функций.

Таблица 1

Содержание бензола (вес.%)
в катализатах различных углеводородов: 500° С, 60 мг катализатора

Исходный углеводород	В токе водорода	В токе гелия
<i>n</i> -Гексан	2,1	4,2
Гексен-1	3,2	7,9
Циклогексан	32,3	58,2

Представляло интерес изучить механизм реакции ароматизации в присутствии бифункционального алюмородиевого катализатора, который проявляет активность в реакции C_6 -дегидроциклизации *n*-гексана, как это было показано ранее ⁽⁴⁾.

Опыты, проведенные в импульсной микрокаталитической установке (табл. 1), показали, что в присутствии Rh/Al_2O_3 из циклогексана и гексена-1 образуется больше бензола, чем из *n*-гексана; следовательно, и циклогексан и гексен-1 могут быть промежуточными продуктами реакции.

По какому пути идет ароматизация, можно было определить, исследовав превращения смесей гексена-1 и циклогексана с гексаном ($1 - C^{14}$). После пропуска каждой из этих смесей над катализатором в промежуточном продукте (циклогексане или гексене) следовало бы ожидать появления радиоактивности.

Состав исходных смесей и их катализаторов приведены в табл. 2. Мерой радиоактивности исходных компонентов и продуктов реакции служила величина α — молярная радиоактивность, отнесенная к молярной радиоактивности исходного углеводорода, взятой за 100%.

Как видно из данных табл. 2, гексены, содержащиеся в катализатах, были радиоактивными, в то время как при пропускании смесей гексана ($1 - C^{14}$) с циклогексаном и гексена-1 ($1 - C^{14}$) с циклогексаном метка в циклогексан не попадала ни в токе водорода, ни в токе гелия.

Таблица 2

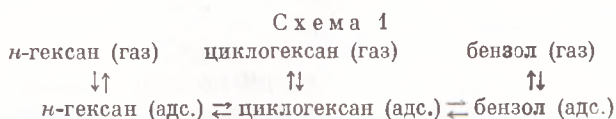
Состав и радиоактивность исходных смесей и их катализаторов *; 500° С, 60 мг катализатора

Газ-носитель	Продукты крекинга		н-Гексан		Гексены		Циклогексан		Бензол		Толуол	
	мол. %	α	мол. %	α	мол. %	α	мол. %	α	мол. %	α	мол. %	α
He	—	—	88	100	12 **	0	—	—	—	—	—	—
	19,3	19,0	63,6	88,0	2,1	58,0	—	—	12,1	65,5	2,9	88,0
He	—	—	78	100	—	—	22	0	—	—	—	—
	18,7	19,4	48,0	100	1,3	57	15,8	0	13,7	75,0	2,5	144,4
H ₂	—	—	64	100	—	—	36	0	—	—	—	—
	93,6	15,2	3,5	100	—	—	1,6	0	1,3	11,1	—	—
He	—	—	—	—	77 **	100	23	0	—	—	—	—
	24	60,0	8,7	100	26	100	15,3	0	19,3	160	6,7	150,0

* Цифры над чертой — исходная смесь, под чертой — катализат.

** Гексен-1.

Так как мы не располагали сведениями о соотношении скоростей установления адсорбционного равновесия для промежуточного продукта (схема 1) и его дальнейших превращениях, то этот результат мог быть истолкован двояко: 1) циклогексан действительно не образуется на катализаторе; 2) циклизация гексана или гексена в циклогексан возможна, но последний превращается в бензол без десорбции в газовую фазу.



Чтобы сделать вывод однозначным, надо было показать, что циклогексан в условиях опытов десорбируется с поверхности катализатора. С этой целью проведено исследование тритий-водородного обмена исходной углеводородной смеси в тех же условиях. Предварительно установили, что при пропускании смеси гексана с циклогексаном в токе водорода, содержащего тритий, в отсутствие катализатора обмен не идет. Над Rh/Al₂O₃ гексан и циклогексан обменивали водород на тритий в одинаковой степени (табл. 3).

Это свидетельствует о том, что в условиях проведения реакции десорбция циклогексана с поверхности алюмородиевого катализатора имеет место.

Вторым доказательством того, что циклогексан десорбируется с каталитической поверхности, являются результаты опытов, проведенных со смесью гексана (1 — C¹⁴) с циклогексеном при 400° С в токе водорода.

Таблица 3

Обмен водорода на тритий в гексане и циклогексане; 500° С; 60 мг катализатора

Продукты крекинга		н-Гексан		Циклогексан		Бензол	
мол. %	% обмена	мол. %	% обмена	мол. %	% обмена	мол. %	% обмена
81,3	7,2	12,1	7,1	1,7	7,5	4,9	73,8

Превращения *n*-гексана, циклогексена и их смесей в токе водорода;
400° С; 10 мг катализатора

Исходная смесь или катализат	Продукты крекинга		<i>n</i> -Гексан		Циклогексан		Циклогексен		Бензол	
	мол. %	α	мол. %	α	мол. %	α	мол. %	α	мол. %	α
<i>n</i> -Гексан	—	—	100	0	—	—	—	—	—	—
Катализат	80,0	—	19,4	—	—	—	—	—	0,6	—
Исходная смесь	—	—	83,0	100	—	—	17,0	0	—	—
Катализат	62,1	3,8	25,1	100	0,7	0	0	0	11,9	5,3
Исходная смесь	—	—	52,0	100	—	—	48,0	0	—	—
Катализат	49,2	4,6	24,9	100	1,6	0	0	0	24,3	1,7
Циклогексан	—	—	—	—	—	—	100	0	—	—
Катализат	49,6	—	—	—	3,0	—	0	—	47,4	—

В этих условиях циклогексен одновременно гидрируется до циклогексана и дегидрируется до бензола, выступая как бы донором циклогексана на поверхности катализатора. Как видно из табл. 4, в этом случае метка в циклогексан также не попадала.

Эти результаты позволяют сделать вывод, что ни *n*-гексан, ни гексен-1 непосредственно в цикл не замыкаются. Остается предположить, что циклизация алифатического углеводорода в присутствии Rh/Al₂O₃ протекает на более поздних стадиях реакции.

Опыты проводили в микрокаталитической установке, соединенной с хроматографом⁽⁵⁾ в токе гелия и водорода. Катализатор содержал 0,6 вес. % Rh, нанесенного на γ -Al₂O₃, обработанную NaNO₃ из расчета 0,8 вес. % на Na₂O. Размер зерен катализатора 0,25–0,5 мм. Опыты проводили при 400–500°, с навесками катализатора 10–60 мг. Объем подаваемой углеводородной смеси составлял 4 мл.

Радиоактивность измеряли жидкостным сцинтилляционным счетчиком «Isoscap-300» с точностью 1%. Углеводороды по мере выхода из хроматографической колонки отбирались в кюветы с сцинтилляционной жидкостью.

Использованные в работе циклогексан, циклогексен и *n*-гексан были продажными препаратами, перегнанными на ректификационной колонке эффективностью 80 т.т. и в условиях хроматографического анализа примесей не содержали.

Гексен-1 (1 – C¹⁴) был получен по методике, описанной в работе⁽⁶⁾. Гексан (1 – C¹⁴) получали гидрированием продуктов дегидратации (смесь гексенов) метил-C¹⁴-бутилкарбинола, синтезированного по реакции Гриньяра из *n*-валерианового альдегида и меченного радиоуглеродом CH₃J.

Удельная радиоактивность водорода, меченного тритием, была найдена по удельной радиоактивности воды, полученной при сжигании его над CuO при 700° С.

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

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. И. Дербенцев, Г. В. Исагулянц, Усп. хим., 38, 1597 (1969). ² Z. Raai, P. Tetenyi, Acta chim. Acad. sci. hung., 54, 175 (1967); 55, 273 (1968); 58, 105 (1968).
³ Б. А. Казанский, Г. В. Исагулянц и др., Докл. на V Международн. конгрессе по катализу, Палм-Бич, США, август 1972, Препринт № 95. ⁴ И. В. Гостунская, Н. С. Горячев и др., ДАН, 203, 103 (1972). ⁵ Б. А. Казанский, Г. В. Исагулянц и др., ДАН, 191, 600 (1970). ⁶ Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт и др., ДАН, 197, 1085 (1971).