

УДК 547.21 + 547.59 : 542.952.527 : 541.124

ХИМИЯ

М. И. РОЗЕНГАРТ, В. Л. ПОЛИНИН, В. Г. БРЮХАНОВ,  
академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ГЕКСАДИЕНА-1,5 В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

В связи с исследованием механизма дегидроциклизации *n*-парафинов на окисных катализаторах (<sup>1-3</sup>) представляло интерес изучить поведение диенов — промежуточных продуктов реакции в присутствии наиболее распространенного носителя — окиси алюминия. Опыты, проведенные в микрокаталитической установке в импульсном режиме в токе гелия при 520°, показали, что гексадиен-1,5 претерпевает в присутствии окиси алюминия как без добавок, так и с добавками  $H_3PO_4$  или  $K_2O$  сложные превращения. В катализатах, полученных на двух образцах  $Al_2O_3$ , обладающей, как известно, кислотными центрами, а также на окиси алюминия, подкисленной  $H_3PO_4$ , были идентифицированы циклические углеводороды: бензол до 5%, циклогексен до 7%, метилциклопентены до 10%, метилциклопентадиены до 5%. В катализатах также содержались в небольших количествах продукты гидрирования цикленов — метилциклопентан и циклогексан. На подщелочных  $K_2O$  образцах получался в основном бензол (6 — 14%) и небольшие количества других циклических углеводородов. Следует отметить, что в присутствии окиси алюминия, как было показано (<sup>4</sup>), гексен-1 циклизуется в токе водорода при 545° с образованием 4,6% метилциклопентана и следов циклогексана, однако бензол при этом не был обнаружен.

В указанных выше превращениях гексадиена-1,5 окись алюминия действует как катализатор: при пропускании исходного диена в тех же условиях над кварцем степень превращения исходного диена не превышала 1%. По-видимому, в присутствии кварца имеют место только термические реакции.

Как показали опыты, кислотность окиси алюминия существенным образом влияет на соотношение между реакциями образования цикленов и циклодиенов, с одной стороны, и бензола — с другой.

Действительно, с уменьшением кислотности, т. е. с переходом от подкисленного к подщелоченным образцам, выход бензола возрастает, выход же остальных циклических продуктов, главным образом цикленов, резко падает (см. табл. 1). Это дает основание предполагать, что в присутствии подкисленной и непромотированной окиси алюминия циклены образуются, по-видимому, на кислых активных центрах по карбоний-ионному механизму (<sup>5, 6</sup>). Пути образования бензола на изученных нами образцах окиси алюминия требуют дальнейшего выяснения.

Другим интересным превращением гексадиена-1,5 являются реакции перемещения двойных связей, которые протекают в исследованных условиях с большой легкостью: выход нормальных гексадиенов, главным образом 2,4- и 1,3-изомеров, на чистой окиси алюминия составлял 18%, на подкисленном образце 53,8% и на подщелоченном 63—81%. Следовательно, окись алюминия с добавкой  $H_3PO_4$  или с добавкой  $K_2O$  проводит изомеризацию исходного гексадиена-1,5 в гораздо большей степени, чем препарат

$Al_2O_3$  без добавок. Механизм перемещения двойных связей для подкисленной и подщелоченной окиси алюминия, по-видимому, различен.

Опыты проводились при  $520^\circ$  в импульсном режиме в токе гелия в микрокаталитической установке (7) с 200 мг катализатора зернением 0,25—0,5 мм, а остальной объем реактора был заполнен 12—14 г кварца зернением 0,5—1,0 мм. В настоящей работе было использовано 5 образцов катализатора: 1) продажный препарат  $\gamma-Al_2O_3$ , 2) препарат  $\gamma-Al_2O_3$  высокой степени чистоты, приготовленный из изопропилата алюминия, 3) препарат продажной окиси алюминия, на которую нанесено 5 вес. %  $K_2O$ , 4) продажная окись алюминия, на которую нанесено 3,8 вес. %  $H_3PO_4$ , т. е. количество, эквивалентное 5 вес. %  $K_2O$ , и, наконец, 5) продажная  $\gamma-Al_2O_3$ , на ко-

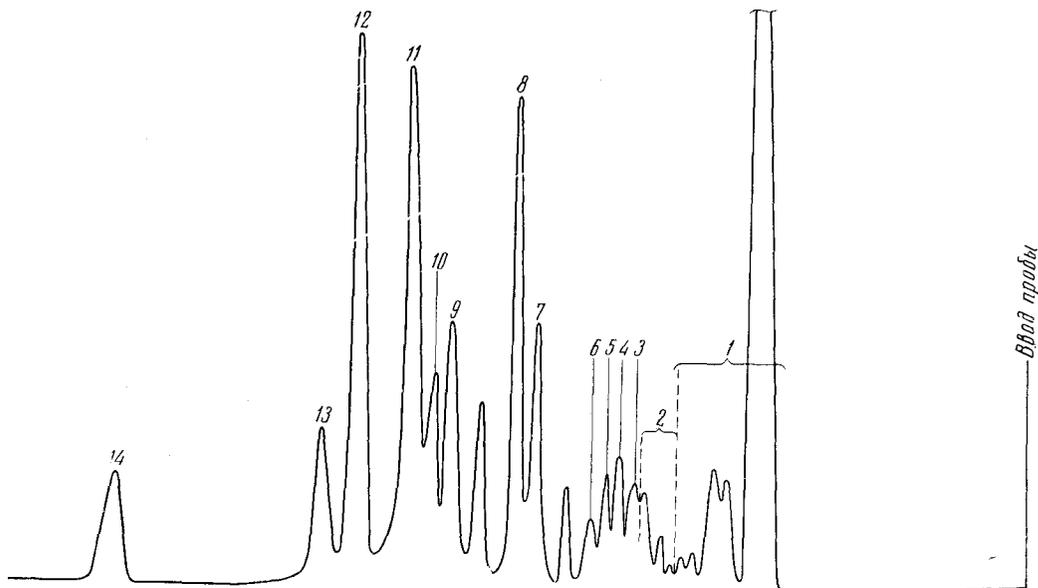


Рис. 1. Хроматограмма продуктов реакции циклизации гексадиена-1,5 при  $520^\circ$  в импульсном режиме в токе гелия в присутствии окиси алюминия (изопропилатная). 1 — продукты крекинга, 2 — гексан-гексеновая часть катализатора, 3 — гексадиен-1,5 + метилциклопентан, 4 — 2- и 3-метилциклопентены, 5 — гексадиен-1,4 (транс), 6 — гексадиен-1,4 (цис) + циклогексан, 7 — 1-метилциклопентен, 8 — гексадиен-1,3 (цис-транс), 9 — циклогексен, 10 — 3-метилциклопентадиен, 11 — гексадиен-2,4 (транс-транс) + 2-метилциклопентадиен, 12 — гексадиен-2,4 (транс-цис), 13 — гексадиен-2,4 (цис-цис), 14 — бензол

торую нанесено 30 вес. %  $K_2O$ . Для каждого опыта брался свежий образец катализатора. В опытах по изучению термических превращений гексадиена-1,5 весь реактор был заполнен кварцем (фракция 0,5—1,0 мм). Перед опытом все катализаторы выдерживались в токе гелия (90 мл/мин) в течение 1 часа при  $520^\circ$ , а затем в ток гелия (90 мл/мин) вводился исходный углеводород импульсами по 0,6—0,8  $\mu$ л. Применявшийся в работе гексадиен-1,5, константы которого (т. кип.  $59,7^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4042,  $d_4^{20}$  0,6909) хорошо согласуются с данными (8), по анализу на капиллярном хроматографе эффективностью 30 000 т.т. примесей не содержал. Анализ продуктов реакции проводился на том же капиллярном приборе. Идентификация продуктов реакции осуществлялась хроматографически (см. рис. 1). В ряде опытов для удаления из катализатора предельных и непредельных алифатических углеводородов, что упрощало идентификацию цикланов и цикленов, был использован цеолит CaA (9). Адсорбер с цеолитом, помещенный в кипящую

Таблица 1

Выходы продуктов реакции циклизации гексадиена-1,5 520° в присутствии окиси алюминия без добавок и с добавками  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{K}_2\text{O}$

Выходы на пропущенный гексадиен-1,5, вес.%	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3,8\% \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ изопропилатная	$\text{Al}_2\text{O}_3$ техническая	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{K}_2\text{O}$	Кварц
Бензол	2,4	4,5	4,9	6,3	13,9	0,07
Цикланы + циклены + циклодиены	24,9	21,7	20,0	0,3	0,2	0,37
В том числе:						
метилциклопентены	6,8	9,8	7,7	0,1	0,2	0,02
3-метилциклопентадиен	5,0	4,0	3,8	0,0	0,0	0,02
циклогексен	6,8	4,1	4,5	0,1	0,0	0,01
циклогексадиен-1,3	0,3	0,3	0,3	Следы	Следы	0,3
Гексадиены, изомерные исходному	53,8	18,3	17,7	81,2	62,8	0,06
В том числе:						
гексадиен-1,4 (транс)	2,1	0,6	0,7	3,1	2,7	
гексадиен-1,4 (цис)	1,2	0,6	0,7	1,9	1,5	
гексадиен-1,3	12,1	3,7	4,2	20,2	15,6	
гексадиен-2,4 (транс-транс)	15,1	4,5	4,6	20,7	16,2	
гексадиен-2,4 (транс-цис)	18,2	7,4	6,0	25,9	20,3	
гексадиен-2,4 (цис-цис)	5,1	1,5	1,5	9,4	6,5	
Продукты крекинга	13,6	34,8	34,3	1,5	1,4	0,92
Суммарный выход углеводов	97,0	86,0	81,0	92,0	87,0	99,0
Кокс + потери	3,0	14,0	19,0	8,0	13,0	1,0

водяную баню, присоединялся между реактором и аналитической колонкой к микрокаталитической установке. Средние результаты 3—5 параллельных опытов приведены в табл. 1.

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

Поступило  
6 VIII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, 166, 619 (1966). <sup>2</sup> М. И. Розенгарт, В. Л. Полинин и др., ДАН, 187, 585 (1969). <sup>3</sup> М. И. Розенгарт, В. Л. Полинин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2561. <sup>4</sup> Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ДАН, 177, 138 (1967). <sup>5</sup> H. Pines, G. Venou, J. Am. Chem. Soc., 82, 2483 (1960). <sup>6</sup> J. H. Sinfelt, J. C. Rohrer, J. Chem. and Eng. Soc., 8, 109 (1963). <sup>7</sup> Е. С. Мортиков, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 99. <sup>8</sup> F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953. <sup>9</sup> Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1112.