

А. Д. ПЕТРОВ и М. А. ЧЕЛЬЦОВА

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НОРМАЛЬНЫХ ГЕКСЕНА И ОКТЕНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Е. Фаворским 20 II 1937)

В понятие изомеризации, представляющей большую практическую ценность для технологии моторных топлив высоких антидетонационных свойств, входит и передвижение двойной связи и изменение углеродного скелета. Возможность передвижения двойной связи в тех или иных условиях констатировалась неоднократно. Укажем здесь на исследования (1, 2, 3, 4) и др.

Что же касается изменения углеродного скелета, то оно наблюдалось главным образом при реакциях дегидратации спиртов, проводившихся над $ZnCl_2$.

Было показано (5), что, в то время как при дегидратации метилэтилкарбинола над Al_2O_3 образуется только бутилен-2, при дегидратации его над $ZnCl_2$ получается уже смесь бутилена-2 с изобутиленом. Равным образом при дегидратации изобутилового спирта получается так называемый диизобутилен Malbot и Gentil, который, как показали А. Д. Петров, Л. И. Анцус и Д. Н. Андреев (6), представляет собой смесь 2.2.4-триметилпентена с 2.2.3-триметилпентеном.

Примером немногочисленных еще работ по каталитической изомеризации углеводородов олефинового ряда, сопровождающейся изменением углеродного скелета, является недавняя работа К. Laughlin, С. Nasch и Fr. Whitmore (7).

Однако ими было показано лишь перемещение уже имеющихся боковых цепей (превращение 2.2-бутена в 2.3-бутен, или наоборот), а не образование этих последних из углеводородов нормального строения.

В задачу настоящей работы мы включили отыскание оптимальных условий для максимальной изомеризации нормальных гексена и октена в соответственные разветвленные углеводороды и определение эффекта этой изомеризации в октановых числах.

Опыты по изомеризации мы проводили под атмосферным и высоким давлением в присутствии как хлористого цинка, так и фосфорной кислоты.

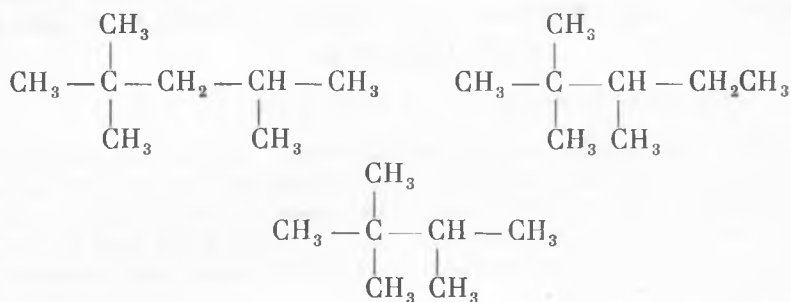
Степени изомеризации в каждом отдельном случае определялись следующим образом.

Изомеризат гидрировался в соответственные предельные углеводороды, а содержание в этих последних разветвленных углеводородов определялось

титрованием $SbCl_5$ в хлороформенном растворе в условиях метода Schaarschmidt-Молдавского (8). Было установлено, что выход разветвленных углеводов повышается с повышением длительности нагревания, температуры и давления и что хлористый цинк является более активным катализатором, нежели фосфорная кислота, так как он дает более высокий выход разветвленных углеводов при более низких температурах.

Титрование изомеризатов (после их гидрирования) в хлороформенном растворе контролировалось нами титрованием индивидуальных разветвленных углеводов (2-5-диметилгексана, 2.2.4-триметилпентана, 2-2-3-триметилпентана и 2-2-3-триметилбутана), полученных синтетическим путем.

При этом нами был обнаружен интересный факт; оказалось, что три последних углеводорода



у которых подвергающиеся воздействию $SbCl_5$ третичные углеродные атомы находятся как бы «под защитой» четвертичных углеродных атомов (не хлорирующихся $SbCl_5$), хлорируются в несколько раз медленнее 2-5-диметилгексана—в условиях модификации метода Schaarschmidt, предложенной Молдавским. Как известно, в условиях Schaarschmidt, т. е. при хлорировании неразведенным $SbCl_5$, никакого различия при хлорировании углеводов этих двух типов не наблюдается. Таким образом если хлорирование по Schaarschmidt грешит опасностью получения преувеличенных значений изомеризации (вследствие индуцирующего влияния и на нормальные углеводороды), то хлорирование по Молдавскому (в хлороформенном растворе) при наличии в смеси углеводов, содержащих наряду с третичными также и четвертичные углеродные атомы, может вести, наоборот, к преуменьшенным значениям.

В случае например октана нельзя исключить возможности его изомеризации до 2-2-4-триметилпентана. В самом деле диизобутилен является весьма стойким олефиновым углеводородом, и его одному из нас удалось выделить и идентифицировать при конденсации ацетона в углеводороды олефинового ряда под действием $ZnCl_2$ (9).

Частью для контроля результатов изомеризации, достигнутых нами и оцененных в цифрах процента содержания разветвленных углеводов в изомеризатах, частью для оценки практического эффекта этого рода изомеризации мы осуществили изомеризацию гексена-1 и смеси октана-1 и октана-2 (полученных дегидратацией октанола-2) в размерах, достаточных для определения октановых чисел.

Оказалось, что гексен-1, имеющий октановое число по литературным данным (10) 68.5, после изомеризации имел октановое число 78. Так как

в литературе известно лишь октановое число октана-1 39.5, октановое же число октана-2 (очевидно более высокое) неизвестно, то мы определили октановые числа для смеси октана-1 и октана-2 как до, так и после изомеризации. Октановое число до изомеризации оказалось равным 60, после изомеризации 75.

Рост октановых чисел на 10—15 пунктов в результате изомеризации гексен-октеновой фракции следует признать заслуживающим внимания и, быть может, имеющим и практическое значение для задачи изомеризации парофазного крекинг-бензина, проводимой перед его гидрированием. Вместе с тем жесткость условий (по температуре и времени, наличию активных катализаторов), требующихся для заметной изомеризации, говорит за то, что возможность совмещения в одном процессе и заметной изомеризации и гидрирования представляется мало вероятной.

Часть экспериментальная

Опыты по изомеризации были начаты со смесью октана-1 и октана-2, полученной дегидратацией октанола-2 по методу Thomas и Mannich⁽¹¹⁾. До изомеризации эта смесь углеводородов имела т. кип. 119—124°, $d_4^{20} = 0.7204$, $n_D^{20} = 1.4141$. После гидрирования т. кип. 123—125°, $d_4^{20} = 0.7035$, $n_D^{20} = 1.3979$, подное число равно нулю.

Титрование $SbCl_5$ было проведено как в этом, так и во всех последующих случаях, в условиях, указанных Молдавским и Лившиц⁽¹²⁾, и показало почти полное отсутствие в исходных углеводородах углеводородов разветвленного строения (процент изосоединений равен 0.3).

Первый же полученный нами изомеризат, после того как он был прогидрирован, титровался параллельно с контрольной пробой, для которой мы взяли 2-2-4-триметилпентан. Оказалось, что этот последний углеводород хлорируется значительно медленнее, чем мы ожидали на основании правила, установленного Б. А. Молдавским⁽¹³⁾, — «независимости скорости хлорирования от структуры разветвленных углеводородов».

Так как Молдавский свои контрольные опыты проводил лишь с 2-метилбутаном, 2-метилпентаном, 3-метилпентаном, 2-3-диметилпентаном, 4-метилгектаном и 2,5-диметилгексаном, т. е. исключительно с углеводородами с одним или двумя третичными углеродными атомами, и не затронул категории углеводородов, содержащих наряду с третичными четвертичные углеродные атомы, то мы обратили внимание на исследование поведения при хлорировании $SbCl_5$ этих последних. Помимо 2-2-4-триметилпентана был получен по L. Clarke и W. Jons⁽¹⁴⁾ 2-2-3-триметилпентан, и реакцией Гриньяра через пентаметилэтанол—2-2-3-триметилбутан. Результаты отношения к хлорированию этих углеводородов, взятых порознь и в различных концентрациях в смеси с нормальным октаном, представлены в табл. 1 и 2.

Из приведенных данных видно, что в то время как 2-5-диметилгексан за 3 часа хлорируется примерно на 100% (через 6 час. на 125%), углеводороды, содержащие четвертичные углеродные атомы, хлорируются на 100% за срок 12 час. и более (за 3 часа они хлорируются на 40% и даже в случае некоторых углеводородов на 20%).

Такое же отставание в скорости хлорирования для углеводородов, содержащих четвертичные углеродные атомы, имеет место и в том случае, когда они находятся в смеси с разветвленными углеводородами, не содержащими четвертичных углеродных атомов.

Таблица 1

Количество молей $SbCl_3$, образовавшихся на 1 моль углеводорода

| Время в часах | 2-5-диметилгексан | 8% раств. 2-5-диметилгексана в норм. октane | 20% диметилгексана в норм. октane | 40% диметилгексана в норм. октane | 2.2.4-триметилпентан | 8% 2.2.4-триметилпентана в норм. октane | 20% 2.2.4-триметилпентана в норм. октane |
|---------------|-------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|---|--|
| 3 | 3.74 | 4.2 | 3.95 | 3.88 | 0.84 | 1.4 | 1.13 |
| 6 | — | — | 5.08 | — | — | 2.3 | 1.64 |
| 12 | — | — | — | — | — | — | 4.4 |

Таблица 2

Количество молей $SbCl_3$ на 1 моль углеводорода

| Время в часах | 2.2.3-триметилпентан | 20% 2.2.3-триметилпентана в норм. октane | 25% 2.2.3-триметилпентана в норм. октane | 2.2.3-триметилбутан | 24% 2.2.3-триметилбутана в норм. октane |
|---------------|----------------------|--|--|---------------------|---|
| 3 | 0.6 | 0.7 | 0.78 | 0.20 | 1.2 |
| 6 | 1.2 | 1.3 | 1.21 | 1.40 | 2.0 |

Так например, смесь из 8% 2.2.4-триметилпентана и 8% 2.5-диметилгексана через 3 часа прохлорировалась лишь на 65%. Аналогичный результат был получен и для смеси, содержащей по 20% этих углеводородов в нормальном октane.

Таким образом углеводороды, содержащие наряду с третичными четвертичные углеродные атомы, представляют собой исключение из правила Молдавского, и при наличии их в смеси углеводородов результаты анализа, проводимого в условиях Молдавского, могут оказаться несколько преуменьшенными. В виду отсутствия однако других более точных методов определения содержания углеводородов изостроения и считая возможную ошибку при определениях в условиях Молдавского менее значущей, чем ошибки определения в условиях Schaarschmidt, мы в нашей работе остановились все же на методе определения в условиях Молдавского. Опыты по изомеризации смеси октана-1 и октана-2 ставились нами под атмосферным давлением и под высоким давлением (в автоклавах).

В опытах, проводившихся под атмосферным давлением, мы каждый раз брали 50 см³ углеводорода, пропускавшихся многократно через заполненные катализатором трубки: 1) длиной 43 см и диаметром 12 мм и 2) длиной 81.5 см, диаметром 18 мм. Данные этих опытов представлены в табл. 3. Процент изо соединений определялся после гидрирования изомеризата до подного числа, равного нулю, промывки серной кислотой и вторичной перегонки.

Вслед за тем мы перешли к опытам под давлением, проводившимся в вращающихся автоклавах (первые 2 опыта с чистым $ZnCl_2$) и в неподвижных автоклавах (в случае нанесения катализатора на пемзу). В каждый опыт бралось 40 см³ углеводорода и начальное давление азота 50 атм. Данные этих опытов представлены в табл. 4.

Таблица 3

| № опыта | Катализаторы | Длительность пропускания в часах | Температура, °С | % изо-соединений | Примечания |
|---------|--|----------------------------------|-----------------|------------------|--|
| 1 | 15 г ZnCl ₂ , на пемзе (1:1) | 25 | 325—350 | 12 | Т. кип. изомеризата 119—122° |
| 2 | 15 г ZnCl ₂ , на пемзе (1:1) | 25 | 325—350 | 12.3 | Углеводород пропустился в смеси с водян. паром, т. кип. изомеризата 118—122° |
| 3 | 50 г ZnCl ₂ , на пемзе (1:1) | 13 | 325—350 | 25 | Т. кип. изомеризата 108—122° |
| 4 | Повторный опыт над тем же катализатором, что и в опыте № 3 | 13 | 325—350 | 17 | — |

Таблица 4

Изомеризация октена-1 и октена-2 под давлением

| № опыта | Катализаторы | Длительность опыта | Температура, °С | % изо-соединений | Примечания |
|---------|---|--------------------|-----------------|------------------|--|
| 1 | 8 г ZnCl ₂ | 30 мин. | 250—300 | — | Т. кип. изомеризата 118—122°.5 |
| 2 | 8 г ZnCl ₂ | 1 ч. 30 м. | 300—325 | 8.34 | Осн. изомериз. 118—124° (нач. кип. 103°) |
| 3 | 35 г ZnCl ₂ , на пемзе (1:1) | 30 мин. | 300—325 | 20.0 | Т. кип. 114—123° (нач. кип. 50°) |
| 4 | 35 г ZnCl ₂ , на пемзе (1:1) | 1 час | 300—325 | 22.0 | Т. кип. 114—123° (нач. кип. 50°) |
| 5 | 35 г ZnCl ₂ , на пемзе (1:1) | 1 ч. 30 м. | 300—325 | 45.0 | Т. кип. 106—124° (нач. кип. 50°) |
| 6 | 27 г фосфорной кислоты, на пемзе (1:1) | 1 ч. 30 м. | 300—325 | 15.0 | Т. кип. 109—125° |
| 7 | 27 г фосфорной кислоты, на пемзе (1:1) | 1 ч. 30 м. | 400 | 46.7 | Т. кип. 95—127° (нач. кип. 45°) |

В заключение при стандартных условиях (температура 300—325°, длительность нагревания 1 ч. 30 м., нач. давление азота 50 атм.) и также с большими количествами катализатора (100 см³ углеводорода на 75 г ZnCl₂ на пемзе в отношении 1 : 1) мы провели серию опытов как с октенем-1 и октенем-2, так и с гексенем-1, в целях получения изомеризатов в количествах, достаточных для определения октановых чисел. Одна загрузка катализатора служила нам для трех опытов с загрузкой по 100 мл углеводо-

рода в каждом, после чего катализатор заменялся свежим, а старый катализатор поступал на экстракцию образовавшихся на нем смол в целях учета баланса процесса.

В случае октена-1 и -2 продукт реакции состоял на 75% из легкого изомеризата, выкипавшего до 130°, и на 25% из более высококипящих фракций и смол на катализаторе. Эти высококипящие фракции в количестве 40% перегонялись до 200° и 60% до 230°.

Данные разгонки легкого изомеризата таковы:

| | | | |
|-------------------|------|-------------------|------|
| 30—95° | 8.5% | до 118° | 60% |
| до 100° | 10% | » 119° | 65% |
| » 116° | 50% | » 130° | 100% |

Константы фракций т. кип. 30—130° до гидрирования: $d_4^{20} = 0.7120$, $n_D^{20} = 1.4112$, после гидрирования т. кип. 30—130° и $d_4^{20} = 0.6966$, $n_D^{20} = 1.3943$, процент изо соединений по Молдавскому равен 46.8%, октановое число изомеризата до гидрирования 75. До изомеризации исходный продукт с т. кип. 119—124° имел октановое число 60.

Для гексена-1 (полученного дегидратацией гексанола-1 над Al_2O_3) с т. кип. 63—65° был получен изомеризат, состоявший на 80% из легкой фракции с т. кип. 63—80° и на 15% (за вычетом потерь) из тяжелой фракции, в которой 10% падало на фракцию с т. кип. 80—200° и 5% на фракцию с т. кип. выше 200°. Смолы здесь не извлекались, так как их было очень мало, о чем свидетельствовал почти не изменившийся цвет катализатора.

Константы фракций с т. кип. 63—80° до гидрирования: $d_4^{20} = 0.6799$, $n_D^{20} = 1.3950$; после гидрирования т. кип. 63—73°: $d_4^{20} = 0.6586$, $n_D^{20} = 1.3757$. Процент изо соединений во фракциях с т. кип. 63—73° после гидрирования равен 23%. Октановое число фракции с т. кип. 63—80° равно 78.

Из приведенных данных видно, что значительная изомеризация гексена и октена может быть достигнута ценой относительно небольших потерь на полимеры (порядка 15—25%). Однако эта значительная изомеризация может быть достигнута лишь при проведении процесса с большими количествами катализатора. Но судить о расходах катализатора на процесс по полученным данным нельзя, так как нами не была выяснена длительность времени, в течение которого катализатор сохраняет свою активность. Далее из приведенных данных видно, что при осуществлении изомеризации под давлением может быть достигнута более высокая степень изомеризации, нежели под атмосферным давлением, и за более короткий срок*.

Интересно также отметить значительно меньшую активность фосфорной кислоты по сравнению с $ZnCl_2$ при температуре 300—325°.

Институт органической химии.
Академия Наук СССР.
Москва.

Получено
20 II 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹⁻² Ber., **62**, 1861 (1929). ³ Ber., **68**, 1 (1935). ⁴ J. Amer. Chem. Soc., **56**, 2696 (1934). ⁵⁻⁶ ЖОХ, III, 253 (1933). ⁷ J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1395—1396 (1934). ⁸ ЖОХ, V, 422 (1935). ⁹ А. Д. Петров и И. З. Иванов, Bull. (4), **47**, 1270 (1930). ¹⁰ Thornycroft a. Ferguson, J. Inst. Petr. Technol., **18**, 329 (1932); Garner a. Evans, Ibid., **18**, 75 (1932); Alden, Nat. Petrol News, Jan. 20 (1932). ¹¹ G. Hugel et A. Szayna, Ann. de l'office comb. liquides, **1**, 781 (1926). ¹² ЖОХ, V, 422 (1935). ¹³ ЖОХ, V, 422 (1935). ¹⁴ Amer. Chem. J., **34**, 174 (1919).

* Еще более коротким окажется, разумеется, время контакта при осуществлении изомеризации в условиях проточной системы.