

М. М. ГЕРАСИМОВ и В. Е. ГЛУШНЕВ

ДЕЙСТВИЕ $ZnCl_2$ НА ОКТИЛОВЫЙ СПИРТ

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 19 VII 1940)

Для исследования был взят октиловый спирт со следующими физико-химическими константами: $d_4^{20} = 0,8273$; $\eta_{20} = 1,4304$; подное число—13,31 (по Маргошессу); выкипание: Н. К. = 186° , до 188° —28%, до 189° —64%, до 190° —90%; К. К. = 191° , выход—94,4%.

Приведенные константы октилового спирта показывают, что он не представлял собою чистого индивидуального соединения.

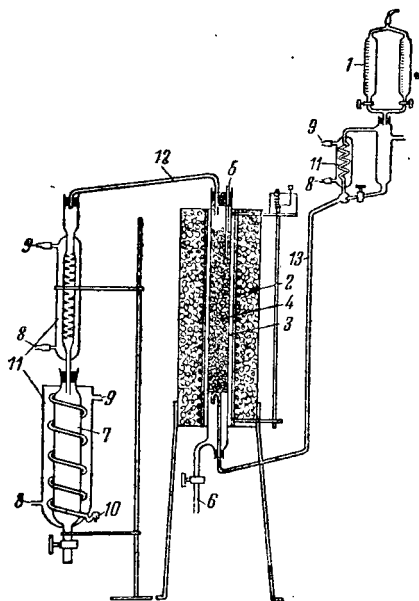
Опыты проводились при температурах $225, 250, 275$ и 325° в аппаратуре, изображенной на фиг. 1.

Пемза (помола 1—3 мм), содержавшая 52,6% (вес) $ZnCl_2$, загрузалась в реакционную трубку в количестве 200 см^3 . *

Для сравнения при этих же температурах были проведены опыты с чистой пемзой без хлористого цинка. Во всех опытах октиловый спирт поступал в реакционную трубку с равномерной скоростью, равной $50 \text{ см}^3/\text{час}$.

В табл. 1 дана характеристика жидких продуктов, полученных в результате контактного воздействия $ZnCl_2$ на пары октилового спирта.

Данные таблицы показывают, что $ZnCl_2$ энергично действует на пары октилового спирта; с повышением температуры увеличивается выход жидких продуктов реакции, причем наибольший процент выхода падает на фракцию 120 — $152,5^\circ$, что наглядно показывает фиг. 2.



Фиг. 1. Мерник—1; электрическая печь с терморегулятором и реле—2; реактор—3; насадка х катализатор—4; трубка для термометра—5; спуск полимеров—6; приемник для очищенного бензина—7; вход воды в холодильник—8; выход воды из холодильников—9; водоотводная трубка—10; холодильники—11; трубка для отвода паров—12; трубка для ввода сырья в реактор—13.

* Катализатор наносился на пемзу насыщением последней в растворе хлористого цинка, крепостью 45°Be в течение 1 часа; после слива избытка раствора с насадки и просушки ее при температуре 175 — 200° она считалась годной для проведения опытов.

Таблица 1

Характеристика жидких продуктов

Наименование фракций (пределы выкипания их)	Т е м п е р а т у р а						о п ы т о в									
	225°			250°			275°			325°						
	Выход (вес. %)	d_{20}	γ_{20}	И. Ч.	Выход (вес. %)	d_{20}	γ_{20}	И. Ч.	Выход (вес. %)	d_{20}	γ_{20}	И. Ч.	Выход (вес. %)	d_{20}	γ_{20}	И. Ч.
До 88°	2,65	0,7174	1,4129	243,2	1,18	0,7271	1,4121	245,9	—	0,7225	1,4133	206,04	—	0,7228	1,4131	215,3
88 — 116°	4,02	0,7238	1,4140	209,35	1,97	0,7292	1,4138	246,8	5,27	0,7251	1,4142	214,9	1,38	0,7237	1,4144	207,6
116 — 120°	3,02	0,7220	1,4141	209,9	5,07	0,7263	1,4142	208,1	3,70	0,7296	1,4158	206,4	23,45	0,7301	1,4146	214,39
120 — 152,5°	9,61	0,7277	1,4154	203,9	26,46	0,7308	1,4159	164,4	31,96	0,7718	1,4238	136,8	54,24	0,8025	1,4292	86,07
152,5 — 180°	2,7	0,7824	1,4238	104,45	5,39	0,7746	1,4226	132,3	4,3	0,8263	1,4305	13,87	4,35	0,8289	1,4341	59,96
180 — 190°	50,98	0,8264	1,4299	10,01	20,89	0,8246	1,4295	10,8	14,47	0,8310	1,4382	14,07	2,24	0,8422	1,4641	59,40
190°	25,55	0,8285	1,4351	21,07	32,18	0,8271	1,4344	12,86	39,14				11,83			

Таблица 2

Пределы выкипания фракции	Т е м п е р а т у р а						о п ы т о в								
	225°			250°			275°			325°					
	Выход (вес. %)	d_{20}	γ_{20}	И. Ч.	Н. К.	Выход (вес. %)	d_{20}	γ_{20}	И. Ч.	Н. К.	Выход (вес. %)	d_{20}	γ_{20}	И. Ч.	Н. К.
До 180°	—	—	—	—	95°	1,57	0,8268	1,4262	4,48	89,5°	2,78	0,8034	—	87,8	93°
180—190°	89,55	0,8288	1,4291	8,5	—	87,38	0,8277	1,4295	9	—	87,27	0,8270	1,4296	10,17	—
>190	6,54	0,8408	1,4342	18,3	—	7,86	0,8407	1,4356	18,2	—	8,78	0,8336	1,4329	17,06	—

* Начальная температура кипения здесь (для всех опытов) дается по падению первой капли из холодильника, после чего температура быстро поднималась до 165°, и при этой температуре начиналась фактическая перегонка содержимого в колбочке. Таким образом отгон до 180° фактически лежал в пределах 165—180°.

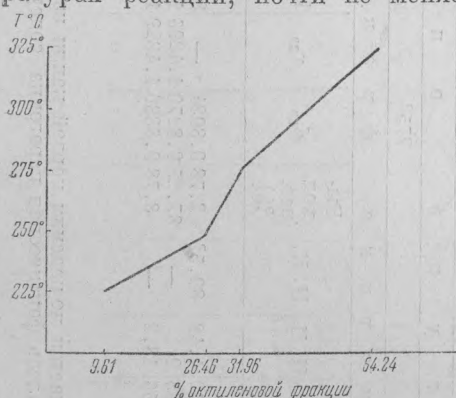
Физико-химические свойства фракции 120—152,5° указывают, что в основном она состоит из октиленов, образовавшихся в результате дегидратации октилового спирта под влиянием $ZnCl_2$; это подтверждают высокие подные числа и элементарный анализ фракции. Найдено при сжигании: C=85,4%; H=14,3%.

Теоретически для октилена требуется: C—85,71%, H—14,29%.

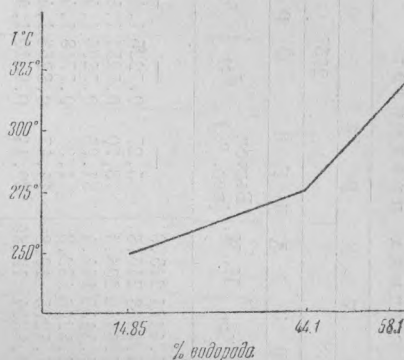
Из данных табл. 2 также следует, что при реакции октилового спирта с $ZnCl_2$, помимо октиленов, образуется целый ряд других низкокипящих фракций непредельных углеводородов.

С повышением температуры реакции наблюдается увеличение выхода фракций, содержащих непредельные углеводороды (особенно это заметно для фракции 120—152,5°), и уменьшение фракции 180—190°, соответствующей исходному октиловому спирту.

Иодное число фракций 180—190°, полученных при различных температурах реакций, почти не меняется по сравнению с иодным числом



Фиг. 2. Выход октиленовой фракции в зависимости от температуры реакции.



Фиг. 3. Выход водорода в зависимости от температуры реакции.

исходного спирта. Только для опыта при температуре 325° выход фракции 180—190° снижается до 2,24%, а иодное число повышается до 59,9 единицы, что указывает на более глубокие изменения октилового спирта в присутствии $ZnCl_2$ при этой температуре.

Качественные реакции на содержание альдегидов не показали наличия последних во фракциях до 88°, 88—116°, 116—120°, 120—152,5° и 152,5—180°; однако качественно они обнаружены во фракциях 180—190° и выше для всех опытов табл. 1.

Иодные числа, рефракции и удельные веса табл. 1 показывают, что во фракции до 88° преобладают гексилены и частично гептилены; во фракции 88—116° сосредоточены гептилены и в незначительных количествах октилены; фракция 120—152,5° состоит из октиленов; фракция 152,5—180°, возможно, состоит из продуктов уплотнения непредельных, образовавшихся в результате реакций. Для сопоставления с вышеприведенными данными интересен экспериментальный материал, полученный в опытах с пемзой без хлористого цинка, данные которых приводятся в табл. 2.

Как видно из табл. 2, выход фракции 180—190° (для всех опытов) лежит в пределах 78—89%; это показывает, что основная масса октилового спирта в опытах без хлористого цинка не подвергается тем изменениям, которые мы имеем в аналогичных опытах, проведенных с $ZnCl_2$.

Удельные веса, рефракции и иодные числа фракций 180—190° и выше 190° холостых опытов показывают, что в основном октиловый спирт не изменяется при указанных температурах, а изменившаяся часть его

(полученная в этих опытах фракция до 180°) в процентном отношении представляет собой незначительную величину, и константы ее указывают, что она состоит из смеси непредельных углеводородов и неизменившегося октилового спирта.

В опытах с $ZnCl_2$ выделялась реакционная вода, количество которой с повышением температуры увеличивалось следующим образом:

Температура			
225°	250°	275°	325°
Количество воды, выделившейся при пропускании через насадку 100 см ³ октилового спирта (в %)			
4,2	6,1	9,7	10,9

В процессе реакции отбирались пробы газа, состав которого отражен в табл. 3.

Таблица 3

Т-ра опы- та, °C	% CO ₂	C _n H _{2n} (в %)				% O ₂	% CO	% H ₂	C _n H _{2n+2}	% N ₂	Приме- чание
		изо- бути- лен	про- пилен	эти- лен	сум- ма						
225°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Опыты с хлори- стым цинком
250°	0,8	0,35	2,1	0,75	3,1	11,5	0,94	14,89	0,13	68,64	
275°	0,5	—	—	—	2,6	10,7	1,04	44,1	1,05	40,01	
325°	0,7	0,8	2,8	0,7	4,3	8,7	1,5	58,1	1,12	25,58	
225°	0,9	—	—	—	0,0	17,2	0,4	0,0	0,0	81,5	Опыты без хло- ристого цинка
250°	0,5	—	—	—	0,0	19,5	0,3	0,0	0,0	79,7	
275°	0,9	—	—	—	0,2	17,6	0,0	0,0	0,0	81,3	
325°	0,9	—	—	—	0,7	15,5	0,7	0,0	0,0	82,2	

Табл. 3 показывает, что в опытах с хлористым цинком распад октилового спирта протекает с образованием газообразных продуктов—непредельных, предельных и значительного количества водорода, чего, однако, для холостых опытов почти не наблюдается. Фиг. 3 иллюстрирует процентный выход водорода, в зависимости от температуры.

Полученный экспериментальный материал по действию $ZnCl_2$ на октиловый спирт дает возможность сделать следующие выводы:

1. Октиловый спирт в паровой фазе в контакте с $ZnCl_2$ на насадке при температуре в пределах 225—325° подвергается многообразным превращениям, с образованием непредельных углеводородов, продуктов уплотнения, предельных углеводородов и водорода; качественная реакция на альдегиды показала их наличие во фракциях 180—190° и >190°.

2. Проведенный на приборе Добрянского анализ непредельной части газа (отобранного для опытов с $ZnCl_2$) показал наличие в газе изобутиленов, пропилена (преобладающее количество) и этилена, причем с повышением температуры соотношение компонентов остается одинаковым для всех опытов.

3. С повышением температуры увеличивается дегидратирующая и дегидрирующая роль $ZnCl_2$, что видно по увеличению выхода водорода, непредельных углеводородов и наличию реакционной воды в жидких продуктах реакции.

4. Наличие предельных углеводородов в газах указывает на то, что в данной реакции имеет место гидрирование непредельных в присутствии $ZnCl_2$.

Институт горючих ископаемых
Академии Наук СССР

Поступило
12 VIII 1940