

Действительный член Академии наук Арм. ССР В. И. ИСАГУЛЯНЦ  
и М. В. ГОЛОВАНОВА

## ПРЕВРАЩЕНИЯ *n*-ГЕПТАНА И ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ $AlCl_3$

Известно, что хлористый алюминий является очень активным катализатором для реакций различных превращений углеводородов, однако малая избирательность этого катализатора делает его мало приемлемым для применения в широких масштабах в промышленности (в частности, в нефтяной промышленности), требующей катализаторы не только активные, но и снижающие побочные реакции.

Сделано не мало попыток к приготовлению образцов катализаторов, содержащих хлористый алюминий, которые обладали бы большей избирательностью.

Кармоди и Блэнк<sup>(1)</sup> применили в качестве катализатора для реакции алкилирования изобутана олефинами двойные соли:  $AlCl_3 \cdot KCl$ ,  $AlCl_3 \cdot LiCl$  и  $AlCl_3 \cdot NaCl$ .

Р. Д. Оболенцев<sup>(2)</sup> изучал изомеризацию парафиновых углеводородов в присутствии двойных и тройных сплавов хлористого алюминия с различными неорганическими солями.

Сделано большое количество попыток использования хлористого алюминия в виде суспензий в инертном веществе, в сильно дисперсном состоянии, например, адсорбированном на твердом носителе или в виде различных комплексов.

В настоящей работе исследованы превращения нормального гептана, как одного из наиболее инертных углеводородов, и изобутилена, как одного из наиболее реакционноспособных углеводородов, в присутствии сплавов, содержащих хлористый алюминий, нанесенных на пористые носители. Состав катализатора варьировался в широких пределах по содержанию в нем хлористого алюминия.

Превращения *n*-гептана и изобутилена изучались: 1) в статических условиях — в автоклаве и 2) в потоке при атмосферном давлении. Все опыты проводились при температуре 170—180°.

В первом случае, независимо от состава катализатора, катализатор вводился из расчета 10% чистого хлористого алюминия по отношению к весовому количеству углеводорода, взятого в реакцию.

### 1. Превращения *n*-гептана.

1) Опыты в статических условиях. *n*-гептан в присутствии катализатора № 1 изомеризуется в изогептаны без заметных побочных реакций, представляя собой пример истинной изомеризации с выходом изогептановой фракции, равным 12% на исходный *n*-гептан.

Максимальный выход был достигнут с катализатором № 3, где выход изогептановой фракции составлял 40% в изомеризате и 33%, считая на исходный *n*-гептан.

Таблица 1

Состав катализата, кипящего выше 130°

№ фракций	Т. кип. при норм. давлении в °С	Т. кип. при вакуумной разгонке в °С/мм рт. ст.	Содержание погона в %	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Мол. вес	Ангильновая точка	Бромное число	Групповой состав в %			
									испрельные	цикланы	алканы	ароматические
I	130—180	до 60/10	13,3	0,8015	1,4500	155	47,4	23,0	—	40	37	
II	180—230	60—100/7	55,0	0,8305	1,4781	260	23,8	21,0	—	32	47	
III	240—290	110—147/7	18,0	0,8905	1,5130	310	6,0	—	—	32	68	
IV	325—340	150—160/7	5,0	0,9480	1,5440	353	3,1	—	—	22	78	

2) Опыты в потоке при атмосферном давлении. Изомеризация *n*-гептана в присутствии катализатора № 1 протекает с выходом 11,6% за один пробег, считая на исходный *n*-гептан.

Максимальный выход изогептановой фракции (42% в изомеризате и 29,8%, считая на исходный *n*-гептан) был получен с катализатором № 5. Однако при этом были получены легко кипящие углеводороды с т. кип. ниже 75° в количестве 7,8%, что указывает на наличие побочных реакций (крекинг).

Во фракции изомеризата, выкипающей в пределах 75—95°, путем фракционированной перегонки на колонке, погоноразделительная способность которой была эквивалентна 15 теоретическим тарелкам, были обнаружены следующие углеводороды: 2,2-диметилпентан, 2,3-диметилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан.

Оптическим анализом подтверждено присутствие 2,2-диметилпентана, 2,3-диметилпентана и 2-метилгексана.

В опытах изомеризации *n*-гептана не обнаружено образования комплекса углеводородов с хлористым алюминием. Катализатор после многократного использования при растворении в воде не выделяет органических веществ.

2. Превращения изобутилена.

Опыты проводились главным образом в потоке при атмосферном давлении с катализаторами №№ 1 и 2. В оптимальных условиях выход катализата на взятый изобутилен за один пробег составлял 67—68%.

При разгонке катализата на колонке (эквивалентной 15 теоретическим тарелкам) выделены фракции: до 90°—22,7 вес. %; 90—130°—42,3 вес. %; выше 130°—35 вес. %.

По химическому составу фракция, выкипающая до 90°, состоит только из смеси алкенов (45%) и алканов (55%). Образование углеводородов этой фракции можно объяснить реакциями деструктивной гидродегидрополимеризации, а также реакцией деметилирования высших углеводородов.

Фракция 90—130° — основная, по своему химическому составу состоит из смеси алкенов и алканов, что установлено фракционировкой, физико-хими-

ческими константами и данными оптического анализа (метод комбинационного светорассеяния).

Среди алканов установлено присутствие 2,2,4-триметилпентана и 2,3,4-триметилпентана. Присутствие 2,3,4-триметилпентана указывает, что в данных условиях реакции димеризация изобутилена сопровождается перегруппировкой пинаколинового типа, в результате которой изооктан — 2,2,4-триметилпентан превращается в 2,3,4-триметилпентан.

Цикланы и углеводороды ароматического ряда в этой фракции не обнаружены.

Значительный интерес, с точки зрения механизма реакции, представляет фракция катализата, кипящая выше 130°. Эта фракция представляет собою слегка желтоватую прозрачную жидкость со следующими константами:  $d_4^{20} = 0,8518$ ;  $n_D^{20} = 1,4860$ ; средний молекулярный вес по Расту 272; бромное число 17,8; анилиновая точка 16,5.

Более подробный анализ этой фракции показан в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что вышекипящая фракция катализата богата содержанием ароматических углеводородов, в особенности погонь II, III и IV.

Наличие большого количества ароматических углеводородов в высших фракциях катализата и полное отсутствие высокополимерных ненасыщенных соединений позволяют считать, что реакция дегидрогидрополимеризации не всегда может протекать по механизму, предложенному С. С. Наметкиным, и зависит от условий.

В условиях примененного нами катализатора она, повидимому, протекает по механизму, не вполне совпадающему с механизмом, предложенным С. С. Наметкиным.

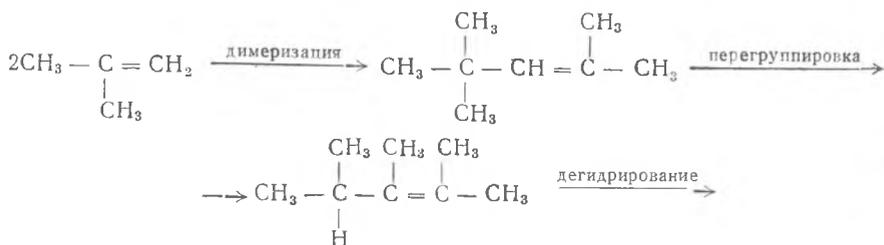
Как видно из полученных нами результатов, первичным процессом превращения изобутилена является процесс димеризации его до диизобутилена.

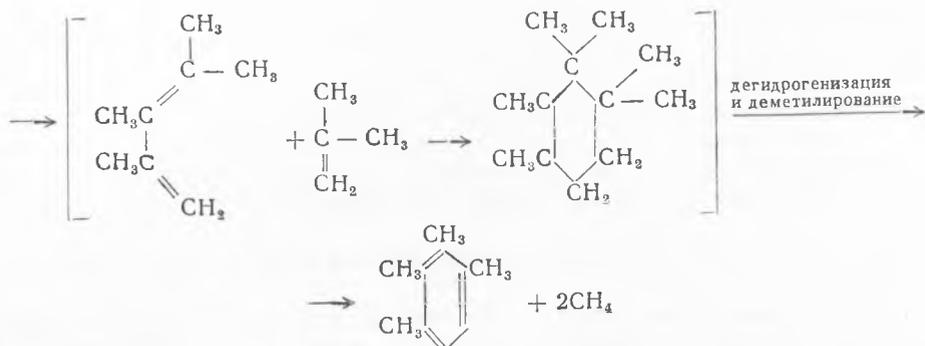
Затем часть образовавшегося 2,4,4-триметилпентена-2 подвергается перегруппировке с образованием 2,3,4-триметилпентена-2. Последний, подвергаясь дегидрогенизации, освобождает водород, который гидрирует соседние молекулы диизобутилена с образованием 2,2,4- и 3,3,4-триметилпентанов.

В этой части превращения изобутилена протекают по механизму, предложенному С. С. Наметкиным.

Что же касается молекул алкенов, подвергшихся дегидрогенизации, то, например, дегидрогенизовавшаяся молекула 2,3,4-триметилпентена-2 в дальнейшем вступает во взаимодействие с новой молекулой изобутилена или диизобутилена, образует промежуточные циклические системы, которые, вновь подвергаясь дегидрогенизации, образуют ароматические углеводороды, в то время как по Наметкину дегидрогенизовавшиеся молекулы подвергаются более глубокой реакции гидродегидрополимеризации.

Последовательный ход реакций может быть иллюстрирован следующей схемой:





Как видно из приведенной схемы, для объяснения образования ароматических углеводородов мы допускаем образование промежуточных циклических систем через диеновый синтез и дегидрогенизацию гем-метилированных цикленов с одновременным образованием метана. Эти допущения не должны вызвать возражений, поскольку возможность дегидрогенизации гем-метилированных цикленов и цикланов при термическом воздействии в присутствии катализаторов в последнее время доказана в ряде работ (см., например, <sup>(3)</sup>).

Предложенный механизм реакции подтверждается также анализом газообразных продуктов реакции. Так, в работе по изучению превращений пропена\* в присутствии того же катализатора анализ газов показал присутствие значительного количества метана.

Нефтяной институт  
им. И. М. Губкина

Поступило  
16 IV 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. R. Carmody and F. H. Blunck, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 328 (1940).  
<sup>2</sup> Р. Д. Оболенцев, *ЖОХ*, **16**, 77 (1946). <sup>3</sup> Б. А. Казанский и А. Л. Либерман, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 2 (1947).

\* Исследование процесса превращений пропена сделано при участии А. Капровой.