

Я. М. ПАУШКИН и Л. М. ФЛЕЙШ

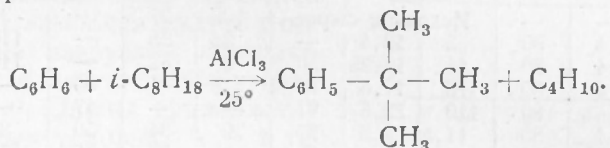
## О РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОПЕНТАНА С ПОМОЩЬЮ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 9 X 1951)

В настоящей работе рассматривается превращение изопентана в гексаны, гептаны и октаны с одновременным образованием газообразных углеводородов. Это превращение называется нами реакцией диспропорционирования изопентана.

Наряду с изомеризацией и крекингом парафиновых углеводородов в присутствии хлористого алюминия протекает реакция деструктивного алкилирования. Последняя реакция мало изучена и известна, главным образом, как нежелательная побочная реакция при изомеризации.

Реакция деструктивного алкилирования была описана на примере алкилирования бензола изооктаном. Эта реакция протекает в присутствии хлористого алюминия:



Аналогичная реакция протекает также между бензолом и другими парафиновыми углеводородами — пентаном, гексаном и гептаном<sup>(1,2)</sup>

### Экспериментальная часть

Для реакции диспропорционирования был взят изопентан с  $d_4^{20} = 0,619$ ,  $n_D^{20} = 1,353$ , т. кип.  $27,8-28^\circ$ .

1. Опыты при  $15-20^\circ$ . 55 мл изопентана перемешивалось в течение 5 час. с 20 г безводного хлористого алюминия; последующая разгонка продукта показала, что никакого изменения с изопентаном не произошло. Затем 75 мл изопентана было помещено с 25 г хлористого алюминия в запаянную стеклянную ампулу, которая хранилась в течение 150 дней при комнатной температуре. После того как ампула была вскрыта, из нее было собрано 10,25 л газа и 20 мл жидкого продукта; в ампуле осталась вязкая масса, представляющая комплекс хлористого алюминия с углеводородами.

Полученный газ по анализу на приборе низкотемпературного фракционирования имел следующий состав:

предельные:  $\text{CH}_4$  2,91%,  $\text{C}_2\text{H}_6$  3,38%,  $\text{C}_3\text{H}_8$  2,61%,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  58,6%,  
 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  14,5%;  
непредельные:  $\text{C}_3\text{H}_6$  0,12%,  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  3,39%,  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  2,02%;  
высшие углеводороды 11,5%,  $\text{N}_2$  0,85%.

Газ содержал 78,6% бутанов и бутенов, а в бутановой фракции 75% изобутана.

Полученный жидкий продукт имел  $d_4^{20} = 0,646$  (изопентан 0,619)  $n_D^{20} = 1,380$  и перегонялся в следующих пределах: нач. кип. —  $30^\circ$ , 20% —  $35^\circ$ , 40% —  $38^\circ$ , 60% —  $55^\circ$ , 75% —  $80^\circ$ ; конец кип.  $> 100^\circ$ .

Полученные результаты показывают, что при длительном контакте изопентана с хлористым алюминием при  $15-20^\circ$  происходит диспропорционирование изопентана на газ, состоящий в основном из бутанов, и смесь углеводородов, кипящих выше пентана.

2. Опыты при нагревании. Дальнейшие опыты проводились в автоклаве объемом 150 мл, в который помещалось 100 мл изопентана.

Изучалось влияние на реакцию диспропорционирования температуры, времени контакта и количества катализатора. После опыта газообразные продукты пропускались через ряд приемников, где конденсировались жидкие продукты. Последние дополнительно извлекались из автоклава после его вскрытия.

Результаты опытов приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Диспропорционирование изопентана в зависимости от температуры, продолжительности реакции и количества хлористого алюминия

№ опыта	Т-ра опыта в °	Время реакции в часах	AlCl <sub>3</sub> в %	Давление в ат	Выход газа		жидк. прод. в мл	Пределы кипения в °			$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
					в л	в % на сырье		нач. кип.	50%	кон. кип.		
					Исходное сырье		100	27,8	—	28	0,619	1,353
1	50	4	80	2	12,4	—	36	25	—	110	0,635	1,369
2	80	4	80	14	14,25	56	30	32	—	110	0,651	1,373
3	100	4	80	18	17,5	70	8	—	38	—	—	—
4	160—180	4	80	110	22,5	97	—	—	47	—	—	—
5	80	1	80	11,5	9,5	37	39	34	50	88	0,645	1,371
6	80	3	80	14	14	55	33	34	45	79	0,630	1,367
7	80	6	80	15	12	49	30	25	45	95	0,640	1,369
8	82	1	33	10	9	38	40	26	44	91	0,634	1,370
9	80	1	16	9	8	35	50	25	55	110	0,630	1,368
10	80	1	8	—	2,7	61	65	25	40	112	0,630	1,366
11	80	3	8	8	6	32,4	57	22	43	132	0,630	1,364
12	80	1	16	7,5	6	—	60	22	41	131	0,630	1,364

Таблица 2

Расход хлористого алюминия при диспропорционировании изопентана

№№ пп.	Расход AlCl <sub>3</sub> в %	Выход газа		жидк. прод. в мл	Пределы кипения в °			$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
		в л	в % на сырье		нач. кип.	50%	кон. кип.		
1	16	5,5	26	62	19	38	125	0,629	1,368
2	8	2	17,8	69	19	37	121	0,626	1,364
3	5,4	1,7	10,5	83	20	31	73	0,622	1,359
4	4	нет	1,5	95	20	29,5	38	0,620	1,356

Жидкие продукты после реакции разгонялись вначале с дефлегматором из колбочки соответствующего объема. При перегонке выделялось обычно 0,5—1 л газа, который собирался в газомере и учитывался при материальном балансе опытов. Последующая разгонка проводилась на колонке четкой ректификации, эквивалентной по погоноразделительной способности 10 теоретическим тарелкам. Для этой разгонки объединялись продукты нескольких аналогичных опытов.

В результате опытов получался газ, содержащий до 60% изобутана с выходом по весу до 50—55% на взятый изопентан.

Выход жидких продуктов по разности составлял до 45—50% (по весу), однако практически был не более 30—35%, так как 10—15% падало на потери. На основании кривых разгонки четкой ректификации содержание пентанов (*i*-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> и *n*-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) в жидких продуктах не превышало в отдельных опытах 10—30%.

Результаты опытов показывают, что наибольший выход жидких продуктов образуется при температуре 80°, времени реакции 1 час и при 8—16% хлористого алюминия по отношению к изопентану. При 160—180° изопентан полностью превращается в газ.

С целью выяснения расхода хлористого алюминия был проведен ряд последовательных опытов с одной и той же загрузкой катализатора, взятой в количестве 10 г (16% на изопентан). Опыты проводились в оптимальных условиях, т. е. в течение одного часа при 80°.

Результаты опытов приводятся в табл. 2.

Из приведенных опытов видно, что хлористый алюминий мог быть эффективно использован не более двух раз; в результате трех последовательных опытов было получено 156 мл жидкого продукта, кипящего выше 35°, что отвечает расходу катализатора около 10%; при крекинге расход хлористого алюминия составляет 10—15% на сырье.

Ниже приводятся кривые разгонки на ректификационной колонке жидких продуктов диспропорционирования изопентана с хлористым алюминием (см. рис. 1), выход и физические свойства фракций опыта № 12.

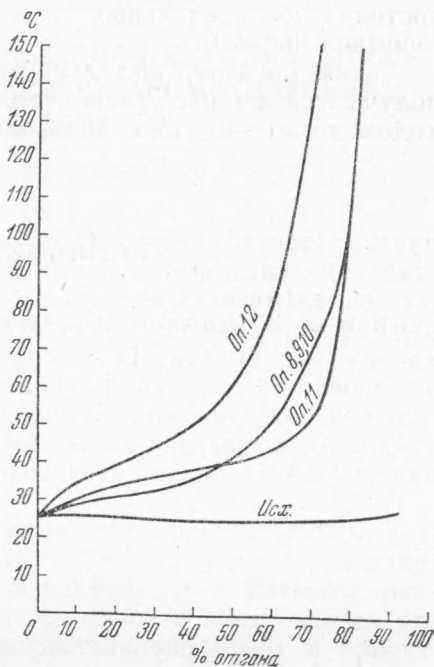


Рис. 1

Опыт № 12

Т-ра кип. в°	40	50	60	70	80	90	110	125	148
Отгон в %	13	44,5	51	57	60,5	64	67,5	71	74
$d_4^{20}$ фракции	до 40°	40—50	50—60	60—70	70—80	80—90	90—110	110—125	125—148
$n_D^{20}$	0,627	0,633	0,641	0,651	0,672	0,680	0,700	0,705	0,708
$n_D^{20}$ . . . . .	1,359	1,365	1,369	1,376	1,384	1,389	1,395	1,400	1,409

Фракция жидкого продукта, полученного деструктивным алкилированием изопентана, кипящая в пределах 50—70°, была проанализирована с помощью спектров комбинационного рассеивания на содер-

жание индивидуальных углеводородов. Были получены следующие результаты.

		Т. кип.	Октан. число
2,2-диметилбутан . . . . .	35%	49,7°	96
2,3-диметилбутан . . . . .	следы	58	95
2-метилпентан . . . . .	48%	60	73
3-метилпентан . . . . .	2,5%	63	75
n-пентан . . . . .	3%	36	58
Остальные углеводороды . . . . .	11,5%		

Все фракции, полученные при диспропорционировании изопентана, состояли из предельных углеводородов и не присоединяли бром (бромное число 0).

Таким образом, при диспропорционировании изопентана при 80° получаются жидкие углеводороды, кипящие в пределах 35—130°, с выходом до 30—40% на исходный изопентан и газ с выходом до 50—55%.

Поступило  
19 VII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> V. I. Comarewsky and S. C. Ulick, *ibid.*, **69**, 492 (1947). <sup>2</sup> Б. Молдавский и В. Жаркова, *ЖОХ*, **14**, в. 4—5, 359 (1944).