

А. А. ПЕТРОВ

РАСПАД ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 III 1953)

Изучая превращения непредельных углеводородов в присутствии природного алюмосиликата (флоридин), С. В. Лебедев отметил весьма легкую деполимеризацию ди- и тримеров изобутилена, а также димеров амилена, протекающую уже при $150-170^{\circ}$ (1).

Впоследствии одним из сотрудников С. В. Лебедева, Н. А. Кудрявцевым, было высказано предположение о том, что причиной легкого распада углеводородов является наличие в них трет.-бутильной группировки. Однако экспериментального подтверждения это предположение не получило (2).

Надо отметить, что трет.-бутильная группировка, не предопределяя самого распада, несомненно, очень сильно влияет на направление распада. Как было убедительно показано Р. Д. Оболенцовым и Н. Н. Грязевым, крекинг 3,3-диметилбутена-1, и 4,4-диметилпентена-1 на алюмосиликатном катализаторе (при более высоких температурах) протекает с разрывом связи С—С, примыкающей к четвертичному углеродному атому (3).

Изучение распада полимерных форм изобутилена было также предметом ряда работ, посвященных как механизму, так и кинетическим характеристикам этого процесса (4, 5).

Ввиду того, что до настоящего времени способность к низкотемпературному распаду наблюдалась главным образом лишь у полимеров изобутилена и амиленов, естественно, могли возникнуть следующие вопросы: 1) свойственна ли реакция низкотемпературного каталитического распада только лишь полимерным формам олефиновых углеводородов или имеется еще ряд углеводородов, обладающих этой особенностью; 2) существует ли зависимость между строением углеводородов и их способностью к легкому распаду.

Разрешение этих вопросов и явилось целью настоящей работы. Предпринятые нами исследования каталитических превращений ряда олефиновых углеводородов над синтетическим алюмосиликатом показали, что в то время как крекинг большинства олефиновых углеводородов состава C_6-C_9 начинается при температуре выше 300° , имеется определенная группа углеводородов, легко распадающихся уже при 250° .

В табл. 1 приведены те из исследованных нами углеводородов, которые претерпевали распад уже при 250° . В соответствующих графиках даны выходы и состав газообразных продуктов распада. (Мы умышленно избегаем называть описываемую нами реакцию более общепринятым термином крекинг, так как обычно при крекинге получается большое количество разнообразных продуктов реакций распада, в то время как в нашем случае состав соответствующих продуктов довольно однообра-

зен. Более подходящим термином является деполимеризация, однако некоторые легко распадающиеся углеводороды не являются собственно полимерами какого-либо олефина.)

Таблица 1

Условия опытов: температура 250°; $V_{\text{СК}} = 0,2$ л/л

Углеводород	Газ, вес. %	Состав газа, %			Примечания
		предельн. (изобутан)	бутилен	изобутилен	
2,2,4-триметилпентен (смесь α и β изомеров)	30	53	8	39	Остальными продуктами реакции являются: фракция, соответствующая по т. кип. мономерам исходного углеводорода (выход 25—35%); полимерная фракция с широкими пределами кипения (10—15%); кокс на катализаторе (10—15%) Продукты распада состоят также из фракции C_5 с т. кип. 35—39° в колич. 21,6% Продукты распада состоят также из фракции C_8 в количестве 16,7%
2,2,3-триметилпентен-3	29,4	39	8	53	
2,3,4-триметилпентен-2	24,4	49	12	39	
2,2,3-триметилгексен-3	20,4	38	12	50	
Триизобутилены	25,2	40	5	55	
2,4-диметилгексен-4	10,3	—	—	—	—

Примечание. Образование изобутана (из изобутилена) происходит за счет реакции перераспределения водорода, весьма интенсивной в этих условиях. Интересно, что насыщенным в этих случаях подвергаются, главным образом, газообразные продукты, жидкие же продукты реакции были насыщены очень мало.

В тех же условиях 4,4-диметилпентен-1; 4,4-диметилгексен-1; 2,3,3-триметилбутен-1; 3,4-диметилгексен-2; 2,5-диметилгексен-2 не испытывали распада, давая лишь жидкие продукты реакции. Кроме того, ранее нами была показана устойчивость в тех же условиях ряда олефинов линейного и слабо разветвленного строения (6).

Из вышеприведенных данных совершенно очевидно, что наличие только трет.-бутильной группировки, да и вообще четвертичного углеродного атома само по себе еще недостаточно для легкого распада непредельного углеводорода.

Из тех же данных видно, что низкотемпературный каталитический распад непредельных углеводородов обусловлен своеобразием строения, а именно, наличием двух или нескольких боковых алкильных групп, находящихся между собой в β -положении. Всякое иное положение боковых алкильных групп, повидимому, не так сильно влияет на устойчивость углеводородов.

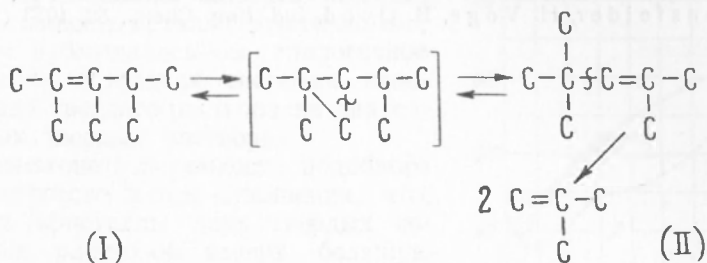
Характерно, что легкость распада заметно возрастает по мере увеличения числа вышеуказанных боковых групп. Так, если распад 2,4-диметилгексена составлял всего лишь 10%, то в тех же условиях соответствующее превращение 2,2,4-триметилпентена достигало уже 30%. Интересно, что 2,2,4,4-тетраметилпентанол-3, как это было показано ранее Уитмором, уже при дегидратации распадается на изобутилен и триметилэтилен (7).

Кажущееся противоречие с этими закономерностями в поведении 2,2,3-триметилпентена-3 и 2,2,3-триметилгексена-3 легко объяснимо. Так,

2,2,3-триметилпентен-3 по всей вероятности, испытывает структурную изомеризацию в 2,2,4-триметилпентен, что видно прежде всего по одинаковому составу газообразных продуктов реакции того и другого углеводорода, а главное, по незначительному количеству *n*-бутиленов в продуктах распада 2,2,3-триметилпентена-3. Изомеризация 2,2,3-триметилпентена-3 тем более вероятна, что ранее нами было показано превращение в аналогичных условиях 3-метилпентена-2 в 2-метилпентен-2 (8). Очевидно, что те же превращения испытывает и 2,2,3-триметилгексен-3.

Несколько особое положение занимает 2,3,4-триметилпентен-2, так как трудно представить его непосредственный распад только на 2 молекулы изобутилена. Повидимому, в этом случае мы имеем весьма любопытный пример изомеризации, протекающей при непрерывном выводе из реакционной смеси продуктов реакции.

Обычно под воздействием катализаторов кислотного характера легко протекает изомеризация в обратном направлении. Так, соединение (I) присутствует в значительных количествах в димерах изобутилена, яв-



ляясь по сути дела уже продуктом вторичной реакции изомеризации первоначально образующегося диизобутилена (II). По данным Уитмора (9), в равновесной смеси близкой по строению углеводородов 3,3-диметилбутена-1 и 2,3-диметилбутена-2 находится лишь около 3% первого углеводорода. Можно предположить, что и для смеси углеводородов (I) и (II) равновесие реакции сдвинуто также в обычных условиях значительно влево. Однако, благодаря легкому распаду диизобутилена (II), в наших условиях эта реакция проходит в значительных количествах в обратном направлении.

Экспериментальная часть

Исследование распада углеводородов проводилось в проточной системе с применением обычной аппаратуры изучения каталитических процессов в струе. Рабочая температура всех опытов 250°. Катализатором служил таблетированный синтетический алюмосиликат. Продукты реакции собирались в приемнике, охлаждаемом до -10°. Образования газообразных продуктов, не конденсировавшихся при этой температуре (т. е. состава C₁-C₃), не наблюдалось. После окончания опыта проводилась разгонка продуктов реакции и выделявшийся газ собирался в газометре.

Анализ газа проводился на приборе Орса, причем поглощение изобутилена и бутиленов проводилось, соответственно, 68 и 84% серной кислотой. Остаток газа, не поглощаемый бромной водой, принимался за предельные углеводороды. Без большой ошибки можно было принять эти предельные углеводороды за изобутан, так как неоднократно указывалось, что в условиях реакции перераспределения водорода на алюмосиликатном катализаторе в смесях *n*-бутиленов с изобутиленом происходит избирательное насыщение изобутилена (10).

Удельный вес газа, определявшийся с помощью пикнометра, во всех случаях хорошо совпадал с рассчитанным удельным весом смеси C₄H₈ и C₄H₁₀.

Большинство использованных в работе углеводов было получено синтетическим путем по реакциям Гриньяра и Гриньяра — Вюрца (конденсация магнийгалоидалкилов с бромистым аллилом).

Ди- и триизобутилены выделены разгонкой из широкой фракции полимеров изобутилена.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
5 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРХО, **62**, 1051 (1930); С. В. Лебедев, И. А. Виноградов-Волжинский, ЖРХО, **60**, 441 (1928). ² С. В. Лебедев, Н. А. Кудрявцев, ЖОХ, **5**, 1859 (1935). ³ Р. Д. Оболенцев, Н. Н. Грязев, ЖОХ, **21**, № 9, 1588 (1951). ⁴ Р. К. Добронравов, А. В. Фрост, ЖОХ, **6**, 1796 (1936). ⁵ Р. Д. Оболенцев, ЖПХ, **22**, 157 (1949). ⁶ А. А. Петров, А. В. Фрост, ЖОХ, **22**, 1773 (1952). ⁷ F. Whitmore, Chem. a. Eng. News, **26**, 688 (1948). ⁸ А. А. Петров, А. В. Фрост, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 745 (1951). ⁹ F. Whitmore, P. Menier, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3721 (1933). ¹⁰ B. Greensfelder, H. Voge, B. Good, Ind. Eng. Chem., **38**, 1033 (1946).