

С. Р. СЕРГИЕНКО и Н. В. ЖДАНОВА

**О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
В ПРИСУТСТВИИ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3 НА АЛЮМОСИЛИКАТЕ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 30 XII 1952)

Теоретической основой промышленного использования алюмосиликатного катализа послужили работы Л. Г. Гурвича и С. В. Лебедева. 40 лет назад, изучая явления адсорбции на пористых материалах, Л. Г. Гурвич показал, что гидросиликат вызывает полимеризацию амилена <sup>(1)</sup>. Вслед за тем Л. Г. Гурвич доказывает, что полимеризацию непредельных соединений вызывают природные алюмосиликаты <sup>(2, 3)</sup>.

Особенно глубоко и детально превращения индивидуальных олефинов под влиянием природного алюмосиликата (флоридина) изучил С. В. Лебедев с сотрудниками <sup>(4)</sup>. Им было доказано, что под влиянием флоридина протекают не только реакции полимеризации и деполимеризации, но и происходит процесс перераспределения водорода, в результате чего в продуктах реакции появляются вполне предельные соединения. Было изучено влияние температуры и строения исходных олефинов на направление и скорость их превращения под влиянием флоридина. При повышении температуры (выше 250°) флоридин вызывает деполимеризацию полимеров, причем димерные продукты оказались наиболее стойкими.

С. В. Лебедев <sup>(5)</sup> впервые указал на изомеризующее действие природного алюмосиликата. Большую устойчивость димерных продуктов полимеризации, отмеченную С. В. Лебедевым, подтвердили позже Б. А. Казанский и М. И. Розенгарт <sup>(6)</sup>, изучавшие влияние температуры на выход и состав продуктов полимеризации изобутилена на синтетическом алюмосиликате.

Прямым продолжением исследований С. В. Лебедева в области алюмосиликатного катализа является работа А. А. Петрова, А. В. Фроста и М. И. Батуева <sup>(7)</sup> по изучению изомерных превращений олефинов над синтетическим промышленным алюмосиликатным силикатом.

Однако, несмотря на большое число работ по моноолефинам, превращения в присутствии алюмосиликатов диеновых соединений с сопряженной системой двойных связей до сих пор почти совсем не изучены. Между тем, поведение соединений этого ряда представляет не только большой теоретический, но и практический интерес, так как в ряде промышленных процессов нефтепереработки низшие диены (C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>) с сопряженными двойными связями образуются, и, следовательно, надо знать, как их присутствие в сырье может сказаться на процессах алюмосиликатного катализа.

Чтобы восполнить этот пробел, нами с 1949 г. были начаты исследования по изучению превращения бутадиена-1,3 и его ближайших го-

мологов 2-метилбутадиена-1,3 и 2,3-диметилбутадиена-1,3. Настоящая работа является первым сообщением из этой серии исследований.

### Экспериментальная часть

Синтез 2,3-диметилбутадиена-1,3. Получение этого углеводорода мы осуществляли по видоизмененному Адамсом (8) методу Голлемана, исходя из ацетона и магния, активированного сулемой. Дегидратацию пинакона осуществляли по способу С. В. Лебедева (9) уксусным ангидридом с ортофосфорной кислотой.

Синтезированный нами углеводород характеризуется следующими константами: т. кип. 67,5—68,0°/736;  $d_4^{20}$  0,7264 и  $n_D^{20}$  1,4387, что хорошо согласуется с литературными данными.

Преобразование 2,3-диметилбутадиена-1,3 на алюмосиликате. Таблетированный алюмосиликатный катализатор загружался в стеклянную трубку, обогреваемую горизонтальной электрической печью с терморегулятором. Так как при 200° диметилбутадиен мало изменяется, а при температурах выше 250° начинается глубокий распад его, опыты проводились при 250° при объемной скорости 0,25—0,30 и продолжительности опыта около 2 час. Катализат составлял 78—80% на пропущенный диен и представлял собой бесцветную легкоподвижную жидкость, выкипающую в широких пределах (23—300°) с  $d_4^{20}$  0,8085—0,8167 и  $n_D^{20}$  1,4688—1,4740.

Выделения газов при проведении опытов не наблюдалось.

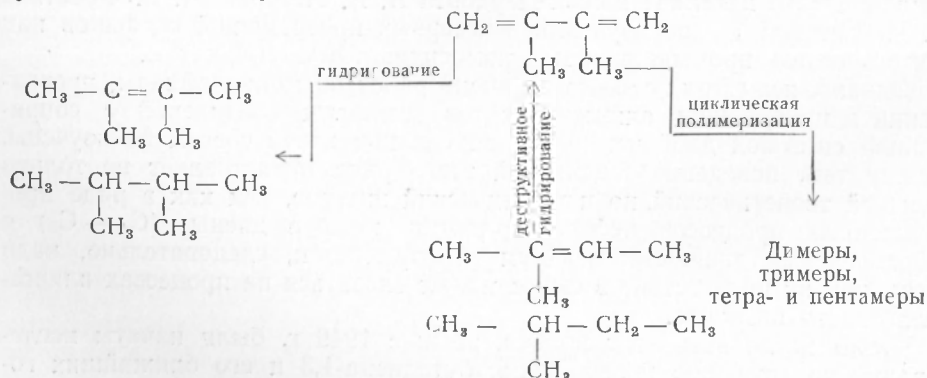
В составе продуктов реакции фракция, выкипающая в пределах 23—56°, т. е. в основном состоящая из углеводородов  $C_5$ , составляла 7—10%; фракция, содержащая углеводороды  $C_6$ , 20—30%; димерные продукты диметилбутадиена, включая и продукты их превращений, 35—40%; остальную часть катализата составляли тримеры и высшие продукты уплотнения диметилбутадиена.

Фракции катализата с т. кип. 47—60° и 62—72° не содержали диенов и характеризовались низкими иодными числами (137—203). Они были бромированы и из продуктов бромирования был выделен кристаллический продукт с т. пл. 158—159°. Анализ его показал хорошее соответствие с дибромидом диметилбутена.

Найдено %: Br 65,37; C 29,33; H 5,06  
 $C_6H_{12}Br_2$ . Вычислено %: Br 65,52; C 29,52; H 4,96

Как анализ, так и температура плавления полученного дибрида не оставляют сомнения в том, что мы имеем дело с дибромидом 2,3-диметилбутена-2.

Таким образом, фракция  $C_6$  не содержит исходного диена, а состоит преимущественно из 2,3-диметилбутена-2 и 2,3-диметилбутана, о чем говорят слишком низкие иодные числа. Следовательно, 2,3-диметилбутадиен-1,3 подвергается превращениям в следующих направлениях:



Источником получения водорода для гидрирования мономера являются процессы циклической полимеризации, сопровождающиеся дегидрогенизацией с образованием ароматических и непредельных полициклических продуктов.

Продукты превращения диметилбутадиена, выкипающие выше  $150^{\circ}$ , т. е. соответствующие димерам и тримерам, имеют высокие удельные веса (0,85—0,90) и показатели лучепреломления (1,4850—1,5435), что указывает на их ароматическую природу. Из фракции с т. кип.  $115\text{—}128^{\circ}/2$  мм уже во время перегонки в холодильнике выделились кристаллы. После кристаллизации вещество это плавилось при  $159\text{—}162^{\circ}$ . Анализ этого продукта (С 89,50%, Н 10,48%) показал, что оно представляет собой углеводород общей формулы  $C_nH_{2n-10}$ . При обработке его пикриновой кислотой был получен пикрат с т. пл.  $167\text{—}168^{\circ}$  (плавится с разложением).

Бромированием узкой фракции катализата с т. кип.  $215\text{—}216^{\circ}$  по Густавсону (10) был получен пербромид с т. пл.  $247^{\circ}$ , по составу (Вг 69,58%) приближающийся к трибромиду триалкилбензола.

Фракция катализата с т. кип.  $187\text{—}195^{\circ}$  и иодным числом, колеблющимся в пределах  $145\text{—}224$ , по своим свойствам приближается к циклическим димерам 2,3-диметилбутадиена-1,3.

Более близкое исследование низкокипящих фракций показало, что их количество и состав сильно меняются в зависимости от того, ведутся опыты со свежим или с утомленным катализатором. На свежем катализаторе степень превращения более высокая: больше выход низкокипящих продуктов (до  $50\text{—}56\%$ ), в мономерной фракции ( $C_6$ ) катализата отсутствуют диены и ниже общий выход катализата. При работе с утомленным катализатором в мономерной фракции появляются значительные количества диена (до 54%) и повышается общий выход катализата.

Для изучения влияния утомляемости катализатора на степень и глубину превращения 2,3-диметилбутадиена-1,3 был проведен специальный 8-часовой опыт при соблюдении тех же условий ( $250^{\circ}$ , объемная скорость  $0,25\text{—}0,30$ ), причем катализат отбирался и исследовался каждый час. Результаты этого опыта приведены на рис. 1.

Из этих данных видно, что в первый час работы свежий катализатор жадно адсорбирует диен и последний подвергается в порах катализатора уплотнению с дегидрогенизацией, а выделяющийся водород гидрирует остальную часть диена. Это подтверждается полным превращением диена, низкими удельными весами, рефракциями, иодными числами, а также низким выходом катализата при полном отсутствии газообразования. На 4-м часу работы катализатора процесс в значительной мере стабилизируется (удельный вес и показатель лучепреломления), в катализате появляются следы диена. В дальнейшем иодные числа и содержание диенов в катализате продолжают планомерно нарастать. Следовательно, свежий катализатор весьма интенсивно катализирует процесс перераспределения водорода между молекулами взятого в реакцию 2,3-диметилбутадиена-1,3, в результате которого образуются высоконепредельные продукты уплотнения, отлагающиеся на катализаторе, и продукты гидрогенизации исходного мономерного диена (диметилбутан и диметилбутены, преимущественно 2,3-диметилбутен-2). Привес катали-

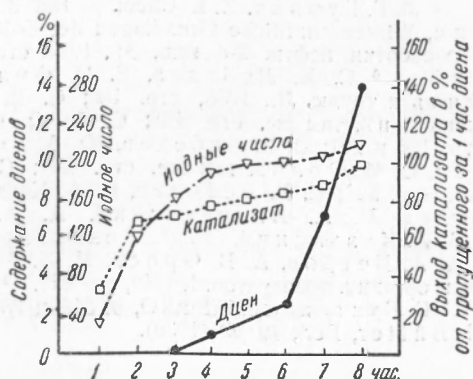


Рис. 1

затора после 8 час. работы составил 11,1 г, или 15,1% от пропущенного диена.

Анализ двух образцов катализаторов, работавших при одних и тех же условиях, но с различной продолжительностью (I—С 90,35% и Н 9,65%; II—С 89,86% и Н 10,16%) показывает, что, независимо от продолжительности работы катализатора, на нем отлагается не кокс, а углеводород, по своему составу отвечающий общей формуле  $C_nH_{2n-18}$ . Это янтарного вида твердое хрупкое вещество, напоминающее по внешнему виду канифоль, с сильно выраженной непердельностью (иодное число 89).

По молекулярному весу (443) это вещество занимает промежуточное положение между пентамером (402) и гексамером (480) 2,3-диметилбутадиена-1,3. Поэтому, исходя из элементарного состава и молекулярного веса, углеводород, извлеченный из катализатора, следует рассматривать как полициклическое соединение, образовавшееся в результате дегидроциклизации 5 молекул 2,3-диметилбутадиена-1,3 и отвечающее формуле  $C_{30}H_{42}$ .

Поступило  
30 XII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Г. Гурвич, Z. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide, 11—12, 17 (1912). <sup>2</sup> Л. Г. Гурвич, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung, Berlin, 1913; Научные основы переработки нефти, 2-е изд., М., 1925, стр. 518. <sup>3</sup> Л. Г. Гурвич, ЖРХО, 47, 827 (1915). <sup>4</sup> С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, Сергей Васильевич Лебедев, Жизнь и труды, Л., 1938, стр. 180; С. В. Лебедев, И. А. Виноградов, Волжинский, там же, стр. 186; С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, там же, стр. 196 и 207; С. В. Лебедев, Ю. А. Боргман, там же, стр. 228; С. В. Лебедев, С. М. Орлов, там же, стр. 241; С. В. Лебедев, Я. С. Слободин, там же, стр. 261; С. В. Лебедев, Н. А. Кудрявцев, там же, стр. 270. <sup>5</sup> С. В. Лебедев, И. А. Андреевский, А. А. Матюшкина, там же, стр. 179. <sup>6</sup> Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 115 (1941). <sup>7</sup> А. А. Петров, А. В. Фрост, М. И. Батуев, там же, № 6, 745 (1951). <sup>8</sup> Синтезы органич. препаратов, 1, 1949, стр. 949. <sup>9</sup> С. В. Лебедев, ЖРФХО, 60, в. 5 (1928). <sup>10</sup> Г. Г. Густавсон, ЖРФХО, 9, 214 и 286 (1877). <sup>11</sup> Н. Kaufmann, J. Baltes, H. Bütter, Ber., 70, 93 (1936).