

Я. М. ПАУШКИН и Г. Н. КИСЛИК

## О СОПРЯЖЕННОЙ ГИДРО-ДЕГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СО ФТОРИСТЫМ БОРОМ НА ПЛАТИНОВОМ И ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 28 III 1953)

Целью настоящей работы являлось изучение сопряженного процесса гидро-дегидрополимеризации на платиновом и хромовом катализаторах, покрытых пленкой фтористого бора. Известно, что в отдельности платинированный уголь является циклизующим и гидрирующим катализатором, а  $\text{BF}_3$  полимеризующим, поэтому комбинация  $\text{BF}_3$  и Pt может дать катализатор, ведущий реакцию гидро-дегидрополимеризации.

С поверхности катализаторы покрывались фтористым бором и проводилась полимеризация при повышенных температурах 250—400° в приборе, описание которого дано в нашей работе (1). Температура в реакторе регулировалась с помощью реостата и гальванометра с термопарой, помещенной в центральном канале реакционной трубки. В реакционную трубку объемом 100 мл засыпался твердый носитель объемом 80—85 мл: зерна активированного угля или шариковый алюмосиликат. Фтористый бор, нужный для насыщения твердого абсорбента, получался разложением эфира  $\text{BF}_3$  с дихлорэтиловым эфиром при температуре 100—150°.

Газообразные олефины пропускались через реактор со скоростью 2—3 л/час, а жидкий изоамилен из капельной воронки — со скоростью 20 мл/час. Олефины получались дегидратацией соответствующих спиртов. Полученный катализат проходил обычную обработку (определялись уд. вес, бромные числа и т. д.) и разгонялся.

Интересно было выяснить как возможность полимеризации с газообразным  $\text{BF}_3$  при высоких температурах, так и возможность одновременной циклизации олефинов в момент образования. Идеальной в этом случае была бы сопряженная реакция полимеризации, циклизации и гидрирования олефинов образовавшимся водородом.

Эти реакции протекают «стихийно» при гидро-дегидрополимеризации; задача состояла в том, чтобы направить их определенным образом. Для осуществления одновременного протекания всех этих стадий реакции требуются соответствующая температура и давление.

Считают, что полимеризация олефинов при атмосферном давлении может протекать до температуры 300—350° (2); пиролиз олефинов (пропилена и бутилена) в ароматику протекает при 700—800° (3); ароматизация на Pt-угле обычно протекает при 300—310°, однако для гексана термодинамически возможна выше 200°, а для гептена-1 выше 130°, для гексена-1 выше 120° (4). Реакция гидрогенизации олефинов при атмосферном давлении протекает ниже 250°. Таким образом, одновременная полимеризация, циклизация и гидрогенизация принципиально возможны.

В качестве катализатора была использована платина на активированном угле, насыщенная с поверхности газообразным фтористым бором. Платинированный уголь готовился (5) пропиткой угля насыщенным раствором платинохлористоводородной кислоты, затем сушился при 120°, восстанавливался водородом 6 час. при 150°, а затем еще 6 час. при 200—210°. Полученный уголь содержал 18,8% металлической платины. В реактор помещалось 24 г платинированного угля, который занимал объем 80 мл. В других опытах в реактор помещался катализатор окись хрома на  $Al_2O_3$ .

Опыты со фтористым бором, в отличие от предыдущих работ, где реакция осуществлялась при 20—100° (1), проводились при высоких температурах 250—400°.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, степень полимеризации понижается с увеличением температуры реакции, хотя конверсия олефинов сохраняется высокой.

Результаты опытов, приведенные в табл. 1, указывают, что с повышением температуры молекулярный вес полимеров понижается. Так, при 25° полимеризация изоамилена с  $BF_3$  на угле протекает с образованием полимера с молекулярным весом 247, что отвечает средней степени полимеризации 3,5, а при 400° молекулярный вес падает до 151, что отвечает степени полимеризации 2,16. Падение молекулярного веса с повышением температуры наблюдается с платинированным углем и  $BF_3$ .

Помимо этого, платина, сама не являясь катализатором полимеризации (см. опыт № 5), промотирует каталитическое действие фтористого бора. Так, конверсия изоамилена в полимеры на активированном угле с  $BF_3$  составляла 65%, а на Pt-угле с  $BF_3$  около 90%.

Таблица 1

Полимеризация олефинов со фтористым бором на платинированном угле и окиси хрома

№ опыта	Олефины	Т-ра в °	Выход полимера в %	Физические свойства		Мол. вес	Бромн. число	Фракц. состав			Содерж. не-предельн. в %
				$d_4^{20}$	$n_D^{20}$			н. к.	50%	к. к.	

Катализатор Pt-уголь с  $BF_3$

1	Изоамилен . . .	250	92	0,7680	1,4410	166	57	138	231	276	60
2	Изоамилен . . .	350	90	0,7781	1,4450	161	49	42	135	217	—
3	Изоамилен . . .	400	87	0,7840	1,4681	140	42	46	136	181	36
4	Изобутилен . . .	400	87	0,744	1,4400	114	67	70	167	200	59

Катализатор Pt-уголь без  $BF_3$

5	Изоамилен . . .	400	0	полимеризация не протекает							
---	-----------------	-----	---	----------------------------	--	--	--	--	--	--	--

Катализатор уголь с  $BF_3$

6	Изоамилен . . .	25—30	100	0,779	1,4510	247	63	153	254	319	97
7	Изоамилен . . .	400	65	0,776	1,439	151	48	40	128	180	45

Катализатор  $BF_3 + Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$

8	Изоамилен . . .	400	45	0,776	1,450	148	53	43	123	150	49
---	-----------------	-----	----	-------	-------	-----	----	----	-----	-----	----

Катализатор  $Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$

9	Изоамилен . . .	400	40	0,788	1,4680	144	48	40	74	102	—
---	-----------------	-----	----	-------	--------	-----	----	----	----	-----	---

Сравним физические свойства полимеров и условия, в которых они получены. Из данных табл. 1 видно, что «полимеры» на Pt-угле с  $BF_3$

имели больший удельный вес и показатель преломления, чем полимеры, полученные с  $\text{BF}_3$  на угле, хотя последние имели больший молекулярный вес.

Такое аномальное изменение физических констант указывает на присутствие в полимере на платине ароматических углеводородов, имеющих повышенный удельный вес и показатель преломления. Сравнение физических констант фракций  $80-160^\circ$  подтверждает это заключение в еще большей мере.

Катализатор	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
Pt-уголь + $\text{BF}_3$	0,7960	1,4831
Уголь + $\text{BF}_3$	0,7680	1,4370

Обращает на себя внимание сравнительно невысокое бромное число полимера изоамилена на катализаторе Pt-уголь +  $\text{BF}_3$  при  $400^\circ$ , равное 42 единицам, в то время как по расчету бромное число для димера равно 114. Бромное число, определенной одновременно для бутиленового димера фосфорнокислой полимеризации, составляло 121 единицу и отвечало теоретическому значению. Полимеры, полученные с  $\text{BF}_3$  и при низкой температуре, по расчету содержат 80—95% олефинов; полимеры с  $\text{BF}_3$  при  $400^\circ$ , несмотря на низкий молекулярный вес, содержат только 45—50% олефинов. Особенно низкое содержание олефинов (36%) и высокий уд. вес имеет продукт реакции, полученный при  $400^\circ$  на Pt-угле с  $\text{BF}_3$ . При реакции выделения водорода не наблюдалось.

Таким образом, полученные результаты указывают на сопряженную реакцию полимеризации, циклизации и гидрирования в присутствии платинированного угля и фтористого бора при  $400^\circ$ .

Поступило  
27 III 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы, 1949. <sup>2</sup> А. Н. Саханен, Переработка нефти, 1947. С. Weizmann, V. Henri, E. Bergmann, Ind. Eng. Chem., 43, № 10, 2325 (1951). <sup>4</sup> А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, изд. АН СССР, 1948. <sup>5</sup> И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 805 (1947).