

А. А. ПЕТРОВ

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
СОСТАВА C_{12} — C_{16}**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 14 VII 1953)

В то время как изомеризация низкомолекулярных углеводородов состава C_4 — C_8 изучена достаточно подробно, в литературе почти нет данных по изомеризации более высокомолекулярных непредельных углеводородов. Отсутствие работ по изомеризации высокомолекулярных олефинов вызвано, очевидно, рядом трудностей, возникающих при подобном рода исследованиях. Здесь следует отметить, во-первых, отсутствие сколько-нибудь надежных методов анализа получающихся в результате изомеризации углеводородов. С другой стороны, при проведении каталитических превращений высокомолекулярных углеводородов всегда приходится считаться с возможностью значительного крекинга исследуемых продуктов, поэтому применяемый катализатор должен обладать большей селективностью в отношении изомеризации, чем соответствующие контакты, используемые для изомеризации низкомолекулярных олефинов.

Поставив перед собой задачу изучения скелетной изомеризации высокомолекулярных олефинов нормального строения, мы столкнулись с необходимостью подбора специального катализатора, не вызывающего по возможности побочных реакций: крекинга, полимеризации, ароматизации и перераспределения водорода.

По имеющимся в литературе данным, наиболее селективно проводит изомеризацию углеродного скелета олефинов окись алюминия, активированная пропиткой 1 *N* раствором соляной кислоты (1). В нашем исследовании мы остановились на этом катализаторе, однако концентрация кислоты в процессе активации была снижена до 0,5 *N* и в некоторых случаях даже до 0,1 *N*, что позволило добиться значительно большей селективности действия катализатора. Окись алюминия готовилась осаждением раствора нитрата алюминия аммиаком и до активации не обладала изомеризирующей активностью. Изомеризация углеводородов проводилась в проточной системе при атмосферном давлении. Условия опытов: температура 300°; объемная скорость 0,6 л/л·час.

В качестве исходных продуктов использовались: додецен-1 (т. кип. 211—214°; n_D^{20} 1,4303; d_4^{20} 0,7672; бромное число 96; т. заст. гидрюра (додекан) —11°; углеводород синтезирован по Гриньяру — Вюрцу конденсацией магнийбромнонила с бромистым аллилом; тридецен-1 (т. кип. 227—228°; n_D^{20} 1,4340; a_4^{20} 0,7732; бромное число 86; т. заст. гидрюра (тридекан) —6°; синтезирован конденсацией магнийбромдецила с бромистым аллилом; гексадецен-1 (т. кип. 116—118/3 мм; n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 0,7805; бромное число 72).

Свойства полученных изомеризатов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходный углеводород	Катализатор	Выход изомеризата * в вес. %	Бромное число изомеризата	Свойства изомеризата **			
				т. кип. в°	содерж. разветвл. в вес. %	т. заст. в°	n_D^{20}
Додецен-1	Al ₂ O ₃ активир. 0,5 N HCl	65	81,5	190—207	~100	—57	1,4233
Тридецен-1	то же	65	75,4	200—223	~100	—58	1,4265
Гексадецен-1	Al ₂ O ₃ активир. 0,1 N HCl	50	—	250—280	70	—30	1,4420
Додецен-1	Алюмосиликат	35	12	180—220	~100	—60	1,4300

* Изомеризат — фракция, соответствующая по температуре кипения исходному углеводороду и его изомерам.

** Для додецена и тридецена приведены данные гидриров соответствующих изомеризатов.

Как видно из данных табл. 1, активированная окись алюминия является хорошим контактом для изомеризации олефиновых углеводородов и имеет ряд преимуществ перед алюмосиликатным катализатором.

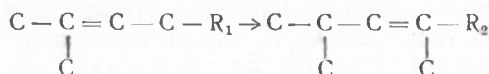
Исследование полученных продуктов превращения додецена и тридецена проводилось после гидрирования соответствующих фракций изомеризатов в автоклаве над Ni Ренея.

Для анализа выделенных изомеризатов нами применен получивший в последнее время широкую известность метод выделения углеводов нормального строения при помощи мочевины (2).

Полученные гидриры дали отрицательную пробу с метанольным раствором мочевины, что говорит о практическом отсутствии в изомеризатах додецена тридецена углеводов нормального строения. О глубокой изомеризации свидетельствуют также низкие температуры застывания гидрированных изомеризатов.

В продуктах превращения гексадецена, изомеризация которого проводилась в более мягких условиях, по данным выделения мочевиной содержится около 30% углеводов нормального строения.

На базе проведенных ранее исследований закономерностей изомеризации более низкомолекулярных олефинов: гептена-1 и октена-1 известно, что на катализаторах кислотного характера изомеризация протекает по ионному механизму с образованием в первую очередь монометилированных алкенов. Так например, из гептена-1 образуются 2- и 3-метилгексены (3). В дальнейшем из монометилалкенов могут образоваться и диметилалкены по схеме:



причем вторая боковая метильная группа образуется в β-положении по отношению к первой боковой метильной группе.

Повидимому, по этой же схеме протекает изомеризация и более высокомолекулярных олефинов. Интересно, что гидриры изомеризатов додецена и тридецена дали отрицательную пробу с метанольным раствором тиомочевины, что, по данным Шленка, характерно для разветвленных парафинов с боковыми алкильными группами в положении 2,4 (4). О возможном присутствии диметилалканов свидетельствуют также довольно низкие (для монометилалканов) температуры застывания полученных продуктов. К сожалению, отсутствие данных по температурам застывания индивидуальных разветвленных парафинов состава C₁₂ и C₁₃ и, в частности, 2-метил- и 2,4-диметилалканов не позволяет нам пока уточнить полученные результаты.

В заключение необходимо добавить, что для оценки строения изомеризатов высокомолекулярных углеводородов нет необходимости детального определения структур полученных продуктов превращения, как это делалось обычно при исследовании изомеризации углеводородов состава C_6 — C_8 . В большинстве случаев для высокомолекулярных углеводородов вполне достаточно знать хотя бы число боковых метильных групп и их примерное расположение относительно друг друга.

Несомненно, что в этих пределах, конечно, при наличии соответствующих эталонов, расшифровка продуктов каталитических превращений алифатических углеводородов состава C_{12} — C_{16} вполне возможна.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
14 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. Hay, G. Montgomery, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 335 (1945). ² Л. М. Розенберг, Н. С. Генех, *ДАН*, **84**, 523 (1952). ³ А. А. Петров, А. В. Фрост, М. И. Батуев, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 6, 745 (1951). ⁴ W. Schlenck, *Ann.*, **573**, 142 (1951).