Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

ХИМИЯ

С. Р. СЕРГИЕНКО и Н. В. ЖДАНОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАДИЕНА-1,3 НА АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 30 VI 1955)

В предыдущих сообщениях ([1]) было показано, что диеновые углеводороды с сопряженной системой двойных связей (изопрен и диизопропенил) претерпевают на алюмосиликатном катализаторе ряд превращений, среди которых циклизация и перераспределение водорода являются главными направлениями. Перераспределение водорода и насыщение идут наиболее полно в первые 2 часа опыта, когда наблюдается почти полная конверсия диена; по мере утомления катализатора степень конверсии исходного диена снижается.

В настоящем исследовании изучалось превращение над алюмосиликатным катализатором бутадиена-1,3. То обстоятельство, что как сам бутадиен-1,3, так и продукты его гидрирования (бутан и бутены) являются веществами газообразными, тогда как все низкомолекулярные продукты его полимеризации — вещества жидкие, облегчает задачу разделения продуктов реакции.

Низкомолекулярные продукты термополимеризации дивинила хорошо изучены и описаны в литературе. Основным продуктом жидкофазной димеризации является 1-винилциклогексен-3 ([2]). В значительно меньших количествах получались его изомеры с другим положением двойных связей ([3]), а также димеры с четырехчленным ([4]) и восьмичленным ([5]) кольцом.

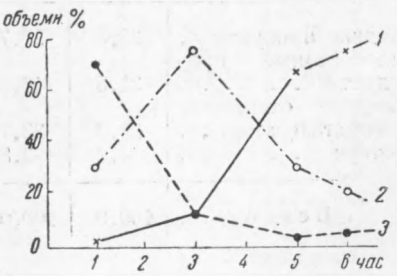


Рис. 1. Изменение состава углеводородной части отходящего газа при 6-час. опыте. *1* — диолефин, *2* — моноолефины, *3* — метановые

Каталитическая димеризация дивинила в газовой фазе может протекать совершенно иначе, чем термополимеризация в отсутствие катализатора. Я. М. Слободин ([6]), сообщает, что при пропускании бутадиена-1,3 над флоридином образуется не 1-винилциклогексен-3, а 1,4-диметилциклогексадиен. Одним из нас было показано ([7]), что в присутствии окиси хрома винилциклогексен претерпевает при низких температурах необратимый катализ, а при более высоких температурах дегидрогенизируется до этилбензола.

В настоящем исследовании изучались превращения бутадиена-1,3 (заводской продукт — дивинил-ректификат с примесью около 8% бутенов, главным образом псевдобутилена) при 250° в присутствии алюмосиликатного катализатора.

С. В. Лебедев показал, что в присутствии природного алюмосиликата (флоридина) при температуре 250° реакция полимеризация $\rightleftarrows$ деполимеризация псевдобутилена практически нацело сдвинута вправо.

Опыты проводились в следующих условиях: 100 мл алюмосиликатного

катализатора загружали в реакционную трубку, помещенную в вертикальную электропечь. Перед началом опыта катализатор прогревался в токе азота, а затем в реакционную трубку из газометра подавали газообразный бутадиен-1,3. По окончании опыта система продувалась азотом.

Продолжительность большинства опытов 4 часа при скорости пропускания бутадиена-1,3 7 л/час. Был проведен также 6-час. опыт с отбором жидких продуктов реакции каждый час, а газообразных через 1 или 2 часа.

Средний выход жидкого катализа на пропущенный бутадиен-1,3 в 4-час. опытах составлял 33 вес. %, а количество веществ, отлагавшихся на катализаторе составляло 29,8 вес. %; в 6-час. опыте выходы продуктов реакции были 27,7 и 22,7%, соответственно. При более высоких скоростях пропускания бутадиена-1,3 выход жидкого продукта реакции составлял около 21 вес. %, примерно того же порядка были и отложения на катализаторе.

Продукт, оставшийся на катализаторе, был экстрагирован бензолом. Он представлял собой твердую хрупкую черную массу с мол. весом 707; элементарный состав его следующий: С 89,94%, Н 9,10%. Следовательно, по сравнению с бутадиеном (С 88,98%, Н 11,11%), он несколько богаче углеродом и беднее водородом.

По мере утомления катализатора уменьшается количество образующихся жидких продуктов реакции и отложений на катализаторе и возрастает количество газообразных продуктов (табл. 1), увеличивается также и содержание бутадиена 1,3 в газах (табл. 2 и рис. 1).

Таблица 1

Изменение состава продуктов реакции со временем

Продукты реакции	Содержание в % на исходн. бутадиен	
	в 4-час. опытах	в 6-час. опыте
Жидкие продукты .	35,3	27,7
Газообразные продукты	31,5	46,8
Твердые отложения на катализаторе . .	29,0	22,7
Потери	4,2	2,8
Всего . . .	100,0	100,0

Жидкие продукты реакции представляли собой светложелтую, легко-

Таблица 2

Изменение состава газа со временем

Составные части газа	Состав газа в %		
	исходный газ	в 4-час. опытах	в 6-час. опыте
Бутадиен-1-3 . .	92,0	28,7	56,2
Бутилены	8,0	50,3	36,6
Предельные углеводороды . . .	—	21,0	7,2
Всего . .	100,0	100,0	100,0

подвижную жидкость со слабофиолетовой флуоресценцией. Для освобождения от растворенных в жидких продуктах углеводородных газов они перед перегонкой некоторое время нагревались в колбе с обратным холодильником на водяной бане. Освобожденный от газов жидкий катализат характеризовался следующими свойствами: d_4^{20} 0,8451, n_D^{20} 1,4820, иодное число 131, диеновое число 5,5.

117,3 г катализата было разогнано: легкокипящая часть (до 151°) на колонке в 35 теоретических тарелок (табл. 3), а более тяжелая часть на вакуумной колонке (табл. 4).

Легкая часть катализата составляет около 40% и, за исключением небольшого количества (около 5%) продуктов крекинга, состоит из продуктов димеризации бутадиена-1,3.

Фракции, выкипающие в пределах 97—120°, составляют около 15% и по своим свойствам соответствуют смеси предельных и непредельных алифатических углеводородов. Циклопентановые углеводороды, как показал анализ по спектрам комбинационного рассеяния, практически отсут-

ствуют. Рост удельного веса, показателя лучепреломления и иодного числа фракций с повышением их температуры кипения объясняется увеличением содержания в них циклических димерных продуктов, например, винилциклогексена, этилциклогексена и др. Фракции, выкипающие в пределах 133—142°, состоят почти нацело из ароматических углеводородов. При исследовании этих фракций при помощи спектров комбинационного рассеяния было установлено, что ароматические углеводороды составляют в них около 90%, из них 40% приходится на долю этилбензола и 50% составляют ксилолы.

Как спектроскопическое исследование фракции, выкипающей в пределах 134—142°, так и окисление ее перманганатом показали, что она представляет собой смесь этилбензола и всех трех изомеров ксилолов. Среди ксилолов преобладает мета-изомер. Метафталевая кислота была идентифицирована в продуктах окисления в виде ее метилового эфира (т. пл. 64°) ([5]), а ортофталевая — по характерной реакции ее с резорцином.

Около одной трети всех жидких продуктов реакции перегонялись в пределах 151—300° и в большей своей части состояли, как можно судить по молекулярным весам и свойствам фракций (табл. 4), из продуктов циклической полимеризации бутадиена-1,3.

Таблица 3

Разгонка катализата на колонке (взято для перегонки 117,3 г)

Фракция	Т. кип. в °С	Количество		n_D^{20}	d_4^{20}	Иодн. число
		в г	в % от загрузки			
1	До 41	1,5	1,3	—	—	—
2	41—95	4,9	4,2	1,3980	0,5972	198,0
3	97—107,8	3,7	3,1	1,4175	0,7434	191,2
4	108—115	3,6	3,1	1,4132	—	183,7
5	115—117,8	3,7	3,1	1,4180	—	198,6
6	118—120	3,6	3,1	1,4255	0,7637	257,8
7	120—123,5	3,8	3,2	1,4325	0,7772	279,2
8	123,5—126,5	3,9	3,3	1,4430	0,8043	264,5
9	126,5—132,6	3,2	2,7	1,4565	0,8977	187,4
10	132,6—134,5	4,9	4,2	1,4740	0,8330	106,1
11	134,5—136,8	4,3	3,7	1,4820	—	66,3
12	137—141,2	3,3	2,8	1,4855	—	62,4
13	141,2	2,2	1,9	1,4750	0,8452	107,4
Остаток		67,9	57,9			86,4
Потери		2,8	2,4			

Таблица 4

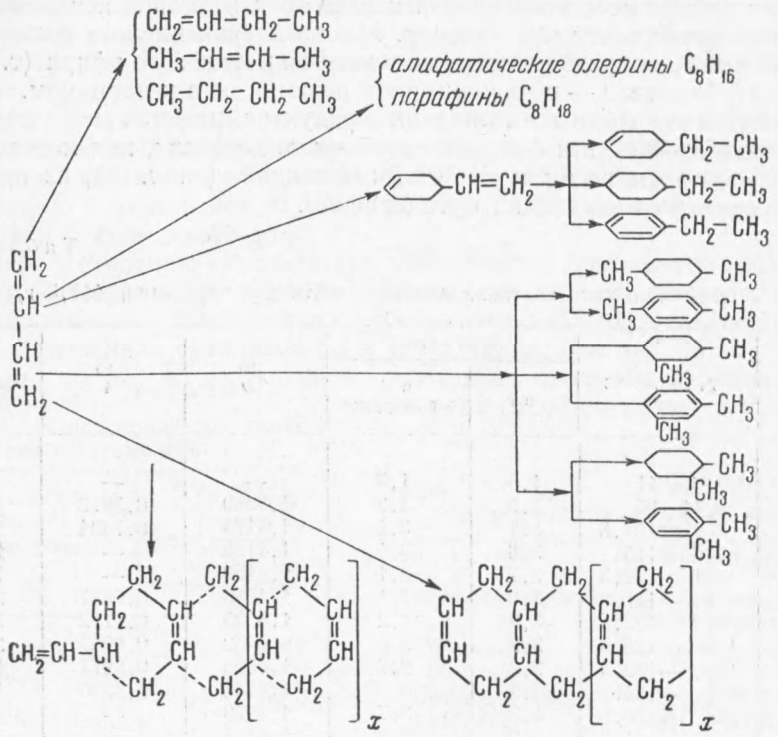
Разгонка катализата на вакуумной колонке (взято для перегонки 67 г)

Фракция	Вакуум в мм	Т. кип. в вакууме в °С	Количество		n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число	Мол. вес.
			в г	в % от загрузки				
1	11	55—75	4,7	7,0	1,4685	0,8333	143,6	142
2	11	75—85	5,2	7,8	1,4712	0,8438	168,3	159
3	11	86—100	10,9	16,3	1,4900	0,8714	70,8	159
4	11	100—110	6,5	9,7	1,5065	0,8910	39,5	162
5	10	110—120	3,5	5,2	1,5100	0,9005	60,0	171
6	10	120—130	3,6	5,4	1,5090	0,9019	70,6	185
7	9	130—137	3,3	4,9	1,5080	0,9010	60,2	193
8	7	135—138	2,1	3,1	1,5105	0,9047	49,0	197
Остаток			25,3	37,8	1,5518			250
Потери			1,9	2,8				

Низкая непредельность и высокие показатели лучепреломления этих фракций свидетельствуют о том, что в присутствии алюмосиликатного катализатора процессы перераспределения водорода в шестичленных циклических системах идут довольно глубоко, и поэтому продукты реакции представляют собой смесь ароматических и гексаметиленовых углеводородов различной степени сложности.

В наиболее высококипящих фракциях и в остатке содержатся полициклические системы, образовавшиеся в результате соединения 4, 5 и более молекул бутадиена-1,3.

Суммарный процесс превращений бутадиена-1,3 на алюмосиликатном катализаторе, не считая крекинга, можно выразить следующей схемой:



Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
25 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Р. Сергиенко, Н. В. Жданова, ДАН, **90**, № 5, 803 (1953); **91**, № 5, 1147 (1953). [2] С. В. Лебедев, ЖРФХО, **42**, 949 (1910); **43**, 1124 (1911); **45**, 1249 (1913). [3] С. В. Лебедев, С. Р. Сергиенко, ЖОХ, **5**, 12, 1829 (1935). [4] H. W. Reed, J. Chem. Soc., 685 (1951). [5] K. Ziegler, H. Wilms, Lieb. Ann., **567**, 1 (1950). [6] Я. М. Слободин, Ф. Ю. Рачинский, И. Н. Шохор, ЖОХ, **18**, 8, 1545 (1948); **17**, 9, 1659 (1947), [7] С. Р. Сергиенко, ДАН, **26**, № 1, 72 (1940). [8] O. Aschan, Lieb. Ann., 387, 36 (1912); И. Н. Назаров, А. Н. Кузнецова, Н. В. Кузнецов, ЖОХ, **25**, 2, 307 (1955).