

СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НОРМАЛЬНЫХ АЛКЕНОВ C₇—C₈ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Синтетические цеолиты — активные катализаторы реакции перемещения двойной связи. Изучению их изомеризирующей способности в отношении различных ненасыщенных углеводородов, главным образом бутенов и пентенов, в паровой фазе посвящен ряд работ [1—5]. При выделении *n*-алкенов из смесей в паровой фазе было обнаружено сильное каталитическое действие цеолитов CaA и CaX, а на цеолите NaX изомеризация не протекала или протекала в меньшей степени (10—15%). Активность цеолита типа У больше активности цеолита типа X, что зависит от количества введенного катиона и уменьшается в следующем порядке: Ni > CO > Na [5]. На каталитическую активность сильно влияют также параметры опыта (температура). Более низкие температуры (в жидкой фазе) снижают каталитическую активность цеолитов. Это позволяет подробно следить за процессом изомеризации и установить его основные закономерности, изучению которых посвящена настоящая работа, где приводятся данные об изомеризации гептена-1 и октена-1 на более часто применяемых кристаллических цеолитах CaA, CaX, NaX без связующего и на глуховской глине в жидкой фазе в зависимости от времени контакта и температуры.

Экспериментальная часть

Предварительно активированные кристаллические цеолиты (1 г) и нормальные алкены оставляли на определенное время и при определенной температуре (20, 60 и 90 °С) в маленьких снизу запаянных стеклянных адсорберах. Было установлено количество фракций, выделенных продуванием адсорбента гелием. Газохроматографический анализ гептенов проводился на 45-метровой капиллярной колонке диаметром 0,2 мм с триэтиленгликольдибутиратом на приборе «Хром-2» при комнатной температуре. Скорость азота 0,5—1 мл/мин, деление газовых потоков на входе в колонку 1 : 200. *n*-Октены анализировались на той же колонке при температуре 50°, при которой разделяются не все изомеры. Поэтому некоторые анализы проводились в двух ступенях [6]. На насадочных 2-метровых колонках диаметром 4 мм (прибор УХ-1) с раствором нитрата серебра в триэтиленгликоле на диатомите выделялись концентраты *цис*- и *транс*-*n*-октенов, которые затем подвергались анализу на капиллярной колонке. Изомеризирующее действие адсорбента характеризовалось по изменению состава. Таким образом, процесс изомеризации исследовался главным образом на внешней поверхности.

Степень изомеризации X для n -алкена-1 рассчитывалась по формуле:

$$X = 100 \frac{a_2}{a_1},$$

где a_1 — содержание n -алкена-1 в исходной пробе и a_2 — суммарное содержание алкенов-2, -3, -4 в полученной смеси.

Применялись следующие кристаллические цеолиты без связующего: СаА Ц-202-268, СаХ Ц-202-745 и NaХ Ц-202-714, а также глуховская глина, которая часто применяется в качестве связующего.

Чистота гептена-1 и октена-1 составляла 99,3 и 94,2%. Некоторые опыты проводились также с гептеном-2, состоящим из 78,1% *цис*- и 21,1% *транс*-изомеров, а также с *транс*-гептеном-2 (чистота 100%; очистка проводилась препаративной газовой хроматографией).

Несмотря на то, что абсолютные значения результатов данной работы немного завышены из-за того, что не учитывались процессы полимеризации и потери, они полностью описывают закономерности перемещения двойной связи в n -алкенах при контактировании с цеолитами.

Обсуждение результатов

Результаты приведены в таблице и на рис. 1—4.

Как видно из данных, степень изомеризации определяется составом и структурой цеолитов, температурой и временем контактирования. Минимальным каталитическим действием обладает цеолит типа NaХ,

Изомеризация гептена-1 при контактировании с цеолитами СаА, СаХ и глуховской глиной в жидкой фазе

Температура опыта, °С	Время контактирования, ч	Сорбент	Степень изомеризации, %
20	24	СаА Ц-202-768	4,0
"	72	То же	7,4
"	30 сут	" "	11,2
60	1	" "	4,7
"	3	" "	6,6
"	5	" "	6,7
"	10	" "	8,0
90	0,25	" "	0
"	0,5	" "	1,0
"	1	" "	3,5
"	2	" "	10,8
"	3	" "	26,9
"	5	" "	30,2
"	10	" "	60,8
20	24	СаХ Ц-202-745	0,9
"	30 сут	То же	2,7
90	0,5	" "	5,1
"	3	" "	16,4
"	5	" "	28,3
"	10	" "	36,9
20	24	Глуховская глина	6,5
"	72	То же	6,8
"	30 сут	" "	16,2
90	0,5	" "	15,7
"	1	" "	33,3
"	2	" "	43,0
"	3	" "	55,4
"	5	" "	65,2
"	10	" "	77,7

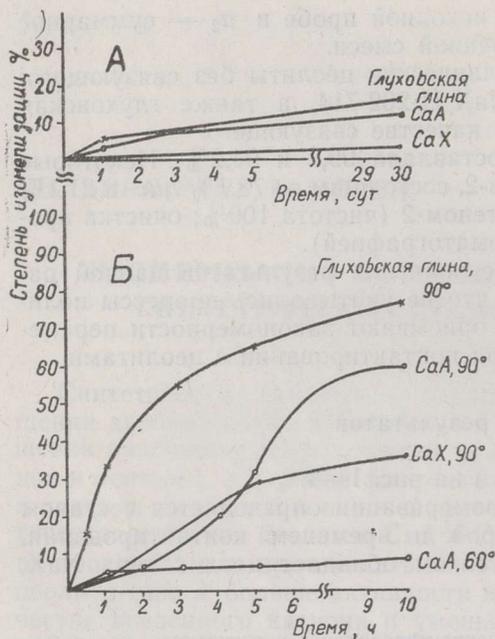


Рис. 1. Изомеризация гептена-1 при контактировании с кристаллическими цеолитами и глуховской глиной при разных температурах.

А — при комнатной температуре; Б — при 60 и 90°.

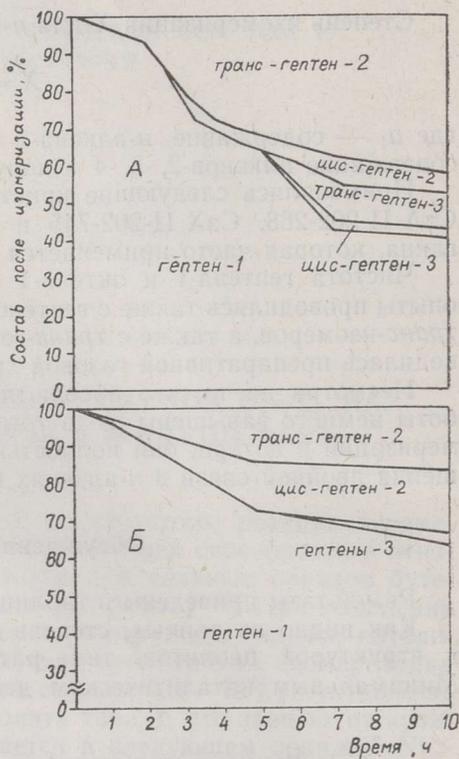


Рис. 2. Изменение состава смеси, полученной в результате изомеризации *n*-гептена-1 на цеолитах CaA и CaX, в зависимости от времени контактирования при 90°.

А — CaA Ц-202-768; Б — CaX Ц-202-745.

как было показано ранее. На этом цеолите в течение 30 суток при комнатной температуре, как и после 10-часового контактирования при 90°, реакция миграции двойной связи в молекуле гептена-1 практически не происходит (меньше 1%). Степень изомеризации X для гептена-1 на цеолитах CaA, CaX и на глуховской глине после 30-суточного контактирования при комнатной температуре составляет 3, 11 и 16% соответственно (рис. 1, А). На кальциевых формах цеолитов (CaA, CaX) X заметно зависит от температуры и времени контактирования (рис. 1 и 4). С повышением температуры (особенно свыше 60°) скорость перемещения двойной связи возрастает. После 10-часового контактирования гептена-1 с цеолитом CaA при 60° степень изомеризации составляет 8%, а при температуре 90° — 60%, т. е. при повышении температуры опыта от 60 до 90° скорость изомеризации повышается около 6—7 раз.

Эти результаты в некоторой степени согласуются с данными литературы по проявлению каталитической активности цеолитов при температурах 80—100° [7].

На рис. 2 изображено изменение состава смеси алкенов, полученных в результате изомеризации на цеолитах CaA и CaX при 90°. При контактировании с цеолитом CaA при 90° первым и главным продуктом изомеризации является *транс*-гептен-2, содержание которого постепенно увеличивается с удлинением времени контакта и через 10 ч достигает 41%.

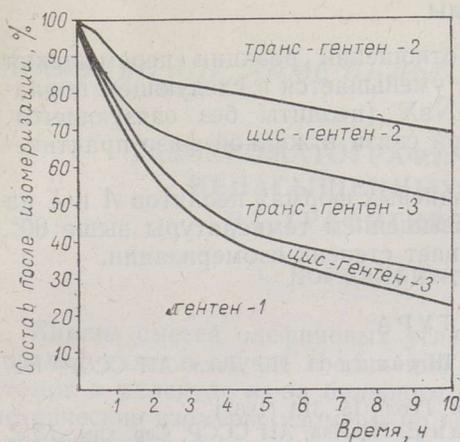


Рис. 3. Изменение состава смеси, полученной в результате изомеризации *n*-гептена-1 на глуховской глине, в зависимости от времени контактирования при 90°.

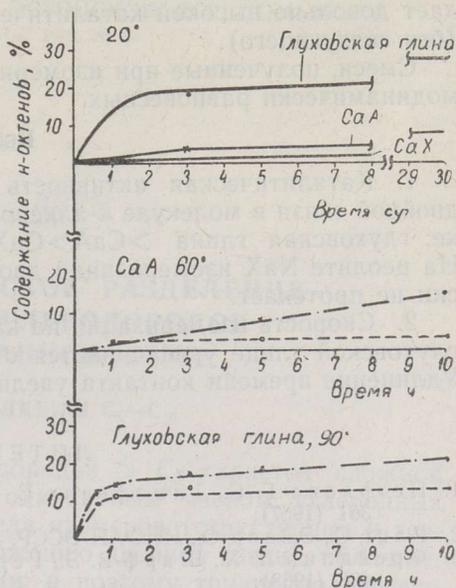
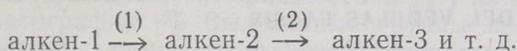


Рис. 4. Изомеризация *n*-октена-1; — — — транс-октен-2, — — — цис-октен-2, — — — октен-2 (цис + транс).

После двухчасового контактирования при 90° появляется *цис*-гептен-2, а после 5 ч — *транс*- и *цис*-гептены-3. Содержание *цис*-гептена-2 в смеси колеблется в пределах 2—4%, выход *транс*-гептена-3 в пределах 12%, в то время как концентрация *цис*-гептена-3 остается в пределах 1—2%.

Перемещение двойной связи происходит последовательно с конца цепи к середине молекулы по схеме:



На первой ступени (1) реакция протекает с большой скоростью, а на остальных скорость уменьшается по мере приближения двойной связи к середине.

На цеолите СаХ изомеризация протекает в меньшей степени и состав смеси после реакции отличается от предыдущего более высоким содержанием *цис*-гептена-2, который почти равен *транс*-изомеру. Выход *транс*- и *цис*-гептенов-3 составляет 2—5%. Низкое содержание *цис*-изомеров в продуктах изомеризации гептена-1 на цеолите СаА может быть объяснено невозможностью десорбции *цис*-изомера из узких «окон» цеолита СаА, как уже указывалось ранее [2].

Наиболее сильным изомеризирующим действием обладает глуховская глина, на которой уже в течение 30 мин при 90° степень изомеризации составляет 16%. В результате возникают все изомерные гептены (рис. 3). Общее их содержание достигает 78% после 10-часового контактирования при 90°. Среди них преобладают *транс*-гептен-2 (31%), *цис*-гептен-2 ($\approx 20\%$) и *транс*-гептен-3 ($\approx 20\%$); содержание *цис*-гептена-3 составляет $\approx 8\%$.

Изомеризация *n*-октена-1 подвергается тем же закономерностям (рис. 4).

Из приведенных результатов выясняется, что глуховская глина обла-

даёт довольно высокой каталитической активностью, как и цеолит CaA (без связующего).

Смеси, полученные при изомеризации, отличаются по составу от термодинамически равновесных.

Выводы

1. Каталитическая активность в отношении реакции перемещения двойной связи в молекуле *n*-алкенов-1 уменьшается в следующем порядке: глуховская глина >CaA>CaX>NaX (цеолиты без связующего). На цеолите NaX изомеризация двойной связи в жидкой фазе практически не протекает.

2. Скорость изомеризации на кальциевых формах цеолитов A и X на глуховской глине увеличивается с повышением температуры выше 60°. Удлинение времени контакта увеличивает степень изомеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петряева Г. С., Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И., Докл. АН СССР, **172**, 361 (1967).
2. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **15**, 313 (1967).
3. Фрейдлин Л. Х., Шарф В. Э., Герман Е. Н., Изв. АН СССР, Сер. хим., № 2, 438 (1968).
4. Грязнова Э. В., Глотова Э. Ф., Баландин А. А., Цицишвили Г. В., Андронивашвили Т. Г., Крупенникова А. Ю., Изв. АН СССР, Сер. хим., № 5, 1135 (1968).
5. Грязнова Э. В., Глотова Э. Ф., Баландин А. А., Цицишвили Г. В., Андронивашвили Т. Г., Крупенникова А. Ю., Изв. АН СССР, Сер. хим., № 6, 1231 (1968).
6. Эйзен О., Ранг С., Эйзен Ю., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **15**, 77 (1967).
7. Asinger F., Fell B., Erdöl und Kohle, **19**, 258 (1966).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/X 1969

SILVIA RANG, O. EISEN

NORMAALSETE ALKEENIDE C₇...C₈ ISOMERISATSIOON SÜNTEETILISTEL TSEOLIITIDEL VEDELAS FAASIS

Uuriti olefiinse kaksiksideme isomerisatsiooni seaduspärasusi *n*-1-hepteeni ja *n*-1-okteeni molekulis vedelas faasis kontakteerimisel kristalsete sideaineta tseoliitidega CaA, CaX, NaX ja gluhhovi saviga temperatuuridel 20...90°С, kusjuures kontaktaeg oli 0,25 tunnist kuni 30 ööpäevani. Isomerisatsioonil tekkiva normaalse alkeenide segu koostis oleneb sorbendi koostisest ja struktuurist ning katseparameetrist.

Isomerisatsioonivõime vähenemise poolest reastuvad kõnesolevad sorbendid järgmiselt: gluhhovi savi >CaA>CaX>NaX. Tseoliidi NaX katalüütiline aktiivsus on väga väike (alla 0,5%). Teiste sorbentide puhul kiireneb isomerisatsioon tunduvalt temperatuuril üle 60°. Pikem kontaktaeg tagab kõrgema isomerisatsiooniastme. Peamisteks isomerisatsiooni-produktideks on *cis*- ja *trans*-2-alkeenid ja *trans*-3-alkeenid.

SILVIA RANG, O. EISEN

ISOMERISIERUNG NORMALER ALKENE C₇—C₈ AUF SYNTHETISCHEN ZEOLITHEN IN DER FLÜSSIGEN PHASE

Es wurden die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Doppelbindungsisomerisierung bei den normalen Alkenen C₇—C₈ an kristallinen Zeolithen NaX, CaA, CaX (ohne Bindeton) und am Gluchower Ton im Temperaturbereich 20—90°С (in der flüssigen Phase) und bei verschiedenen Kontaktierungszeiten untersucht.

Die katalytische Aktivität der genannten Sorbentien vermindert sich in der folgenden Reihe: Gluchower Ton >CaA>CaX>NaX. Die doppelbindungsisomerisierende Wirkung von Zeolith NaX in flüssiger Phase ist sehr gering (unter 0,5%).

Die katalytische Aktivität der Zeolithe CaA und CaX hängt stark von der Temperatur ab.