

АННЕ ОРАВ, О. ЭЙЗЕН

## ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НОРМАЛЬНЫХ ОЛЕФИНОВ

Вопрос об изомеризации *n*-олефинов с одновременным определением индивидуального состава изомеризата изучен сравнительно мало, хотя он имеет значение при разработке методов анализа олефинов в углеводородных смесях [1].

### Экспериментальная часть

Изомеризация *n*-олефинов на бромистом алюминии проводилась аналогично изомеризации октана по Петрову [2]. Реакция проходила в закрытой колбе при комнатной температуре. Для перемешивания смеси использовалась установка LE-203 фирмы «Лабор».

Опыты по изомеризации на силикагеле проводились в стеклянной колонке длиной 280 мм и внутренним диаметром 10 мм. Для анализа продуктов изомеризации применялся газовый хроматограф «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой (длина 80 м, внутренний диаметр 0,25 мм).

В присутствии бромистого алюминия проводилось три опыта изомеризации при условиях, изложенных в табл. 1. Силикагели КСК, КСМ,

Таблица 1

Условия опыта

| Опыт | Количество<br>начальной<br>смеси, мл | Количество<br>AlBr <sub>3</sub> ,<br>г | Время<br>изомеризации   |
|------|--------------------------------------|--|-------------------------|
| 1    | 15                                   | 5,0                                    | 12,5 ч со встряхиванием |
| 2    | 15                                   | 4,2                                    | 5 мин                   |
| 3    | 15                                   | 1,0                                    | 2 мин                   |

применяемые в опытах изомеризации олефинов, нагревались в течение 6 ч при 60° и 24 ч при 150°С. Опыты проводились с чистым 1-октенем (100%) и с олефиновыми смесями при комнатной температуре и при 40°; продолжительность — от одного до шести дней.

### Результаты

Нормальные олефины изомеризовались в присутствии бромистого алюминия очень легко. В опытах 1 и 2 происходила также полимеризация веществ.



Таблица 2

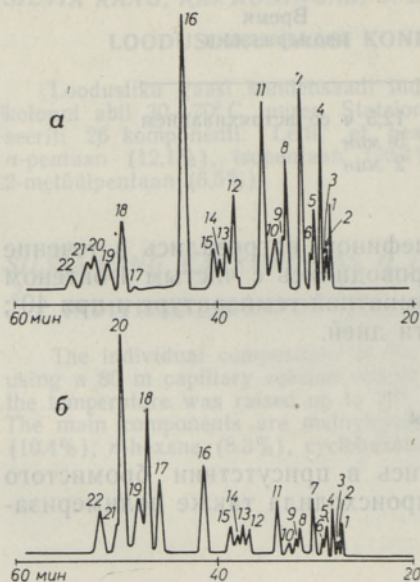
**Результаты изомеризации смесей *n*-октенов  
в присутствии бромистого алюминия**

| Номер<br>пика             | Вещество                                     | Состав<br>начальной<br>смеси, % | Состав продуктов изомеризации, % |        |        |
|---------------------------|--|---------------------------------|----------------------------------|--------|--------|
|                           |  |                                 | Опыт 1                           | Опыт 2 | Опыт 3 |
| 1                         | <i>n</i> -Бутан                              | —                               | 2,54                             | 0,63   | —      |
| 2; 3                      | Бутены                                       | —                               | 2,35                             | 0,81   | —      |
| 4                         | <i>n</i> -Пентан                             | —                               | 5,42                             | 1,93   | —      |
| 5; 6                      | Пентены                                      | —                               | 5,05                             | 2,70   | —      |
| 7                         | <i>n</i> -Гексан                             | —                               | 8,34                             | 3,46   | —      |
| 8                         | Гексен-1                                     | —                               | 6,28                             | 2,27   | —      |
| 9                         | <i>транс</i> -Гексен-2                       | —                               | 2,48                             | 1,78   | —      |
| 10                        | <i>цис</i> -Гексен-2                         | —                               | 4,54                             | 1,23   | —      |
| 11                        | <i>n</i> -Гептан                             | —                               | 9,87                             | 3,32   | —      |
| 12                        | { Гептен-1<br><i>транс</i> -Гептен-3         | —                               | 1,91                             | 1,58   | —      |
| 13                        | <i>цис</i> -Гептен-3                         | —                               | 2,92                             | 2,54   | —      |
| 14                        | <i>транс</i> -Гептен-2                       | —                               | 1,91                             | 1,58   | —      |
| 15                        | <i>цис</i> -Гептен-2                         | —                               | 1,97                             | 2,33   | —      |
| 16                        | <i>n</i> -Октан                              | —                               | 18,20                            | 9,10   | —      |
| 17                        | <i>транс</i> -Октен-4                        | 5,03                            | 0,86                             | 8,40   | 8,14   |
| 18                        | { <i>транс</i> -Октен-3<br>Октен-1           | 50,7                            | 6,29                             | 15,50  | 26,60  |
| 19                        | { <i>цис</i> -Октен-4<br><i>цис</i> -Октен-3 | 9,44                            | 4,55                             | 9,59   | 15,09  |
| 20                        | <i>транс</i> -Октен-2                        | 19,60                           | 4,71                             | 5,94   | 31,12  |
| 21                        | Неидентифици-<br>ровано                      | —                               | 4,35                             | —      | —      |
| 22                        | <i>цис</i> -Октен-2                          | 15,23                           | 1,16                             | 4,31   | 19,05  |
| Сумма <i>n</i> -парафинов |  |                                 | 44,37                            | 18,44  | —      |
| Сумма <i>n</i> -олефинов  |  |                                 | 51,28                            | 81,56  | 100,00 |

В табл. 2 приводятся составы начальной смеси и продуктов изомеризации в неполимеризованной части, на рисунке — хроматограммы продуктов изомеризации в опытах 1 и 2. Все нормальные олефины от  $C_4$ — $C_8$  и *n*-парафины на хроматограммах идентифицированы с помощью индексов Ковача [3].

В результате третьего опыта изменились только соотношения изомерных октенов в пробе, количество 1-октена уменьшилось в два раза и возросло количество *транс*-октена-2.

Из изомерных октенов, как видно из табл. 2, в присутствии бромистого алюминия можно получить смеси более легких олефинов.



Хроматограммы продуктов изомеризации смеси *n*-октенов в присутствии бромистого алюминия. Капиллярная колонка длиной 80 м с ПЭГ-4000, температура колонки 63°С, входное давление 1,63 кг/см<sup>2</sup>.

а — опыт 1; б — опыт 2.

Таблица 3

## Результаты изомеризации октена-1 (100%) на силикагелях

| Силикагель | Весовое соотношение силикагеля и октена-1 | Фракция силикагеля, мм | Температура опыта, °С | Продолжительность опыта, ч | Продукты изомеризации, % |             |         |
|------------|---|------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------|-------------|---------|
|            |   |                        |                       |                            | транс-октен-2            | цис-октен-2 | октен-1 |
| КСК        | 3:1                                       | 0,063—0,315            | 40                    | 20                         | 9,22                     | 10,48       | 80,30   |
| КСМ        | 3:1                                       | 0,25—0,19              | 40                    | 20                         | 24,96                    | 19,18       | 55,86   |

Таблица 4

## Результаты изомеризации октенов и ноненов на силикагеле КСМ

Опыты по изучению влияния температуры на степень изомеризации олефинов показали, что при комнатной температуре октен-1, смеси изомерных октенов и изомерных ноненов не изомеризовались даже в течение шести дней. При 40° на силикагеле КСМ (см. табл. 3) изомеризовалось октена-1 44,14%.

Степень изомеризации смесей октенов и ноненов при 40° на силикагеле КСМ была различной, однако у ноненов она была более значительной (см. табл. 4).

| Углеводород   | Состав начального вещества, % | Продукты изомеризации, % |
|---------------|-------------------------------|--------------------------|
| транс-Октен-4 | 5,03                          | 4,05                     |
| транс-Октен-3 | 50,70                         | 46,23                    |
| Октен-1       |                               |                          |
| цис-Октен-4   | 9,44                          | 8,18                     |
| цис-Октен-3   |                               |                          |
| транс-Октен-2 | 19,60                         | 23,61                    |
| цис-Октен-2   | 15,23                         | 17,93                    |
| Сумма         | 100,00                        | 100,00                   |
| транс-Нонен-4 | 1,69                          | 1,53                     |
| транс-Нонен-3 | 86,50                         | 73,67                    |
| Нонен-1       |                               |                          |
| цис-Нонен-4   | —                             | —                        |
| цис-Нонен-3   | —                             | 1,97                     |
| транс-Нонен-2 | 5,84                          | 12,04                    |
| цис-Нонен-2   | 5,97                          | 10,79                    |
| Сумма         | 100,00                        | 100,00                   |

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен О., Кудрявцева Л., Ранг С., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 4, 275 (1964).
2. Брянская Э. К., Захаренко В. А., Петров Ал. А., Нефтехимия, VI, № 5, 784 (1966).
3. Эйзен О., Орав А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, № 2, 120 (1971).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
28/XII 1970



