

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 начальной смеси, мл	Количество AlBr <sub>3</sub> , г	Время 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

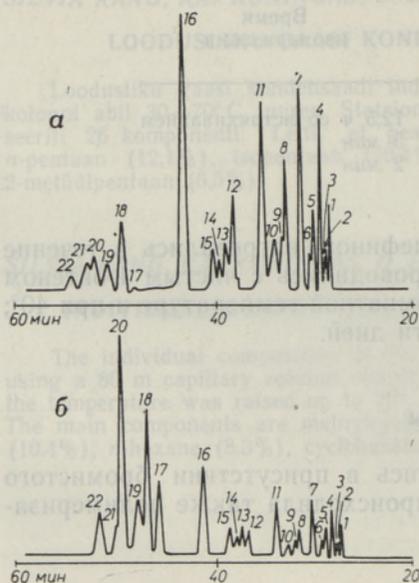
Результаты изомеризации смесей *n*-октенов  
в присутствии бромистого алюминия

Номер пика	Вещество	Состав начальной 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 <i>транс</i> -Гептен-3	—	1,91	1,58	—	
13	<i>цис</i> -Гептен-3	—				
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 Октен-1	50,7	6,29	15,50	26,60	
19	{ <i>цис</i> -Октен-4 <i>цис</i> -Октен-3					
20	<i>транс</i> -Октен-2	19,60	4,71	5,94	31,12	
21	Неидентифицировано	—	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			100,00	51,28	81,56	100,00

В табл. 2 приводятся составы начальной смеси и продуктов изомеризации в непolyмеризованной части, на рисунке — хроматограммы продуктов изомеризации в опытах 1 и 2. Все нормальные олефины от C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub> 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

ANNE ORAV, O. EISEN

***n*-OLEFIINIDE ISOMERISATSIOONIST**

Uuriti *n*-okteenide isomerisatsiooni  $AlBr_3$  juuresolekul ja 1-okteeni ning okteenide ja noneeni isomeeride segude isomerisatsiooni silikageelil toatemperatuuril ja 40° C juures.

Leiti, et  $AlBr_3$  juuresolekul isomeriseeruvad *n*-olefiinid väga kergesti. Reaktsiooni-produktides identifitseeriti 25 *n*-parafiini ja *n*-olefiini  $C_4-C_8$ .

*n*-olefiinide isomerisatsiooni silikageelidel toatemperatuuril ei märgatud. 40° C juures toimus isomerisatsioon kuni 40% ulatuses.

ANNE ORAV, O. EISEN

**ON THE ISOMERIZATION OF NORMAL OLEFINS**

The isomerization of normal olefins in the presence of  $AlBr_3$  and on various silicagels at room temperature and at 40° C have been investigated.

Normal octenes have been found to isomerize very easily in the presence of  $AlBr_3$ .

All the isomers of *n*-olefins from  $C_4-C_8$  have been identified in the products of isomerization.

The isomerization of *n*-olefins on silicagels has not been stated at room temperature. At 40° C the isomerization of octene-1 took place at a rate of 40 per cent.

olefiin	silikageel	temperatuur	isomerisatsioon
1-okteen	silikageel	40° C	40%
2-okteen	silikageel	40° C	40%
3-okteen	silikageel	40° C	40%
4-okteen	silikageel	40° C	40%
5-okteen	silikageel	40° C	40%
6-okteen	silikageel	40° C	40%
7-okteen	silikageel	40° C	40%
8-okteen	silikageel	40° C	40%
1-okteen	silikageel	20° C	0%
2-okteen	silikageel	20° C	0%
3-okteen	silikageel	20° C	0%
4-okteen	silikageel	20° C	0%
5-okteen	silikageel	20° C	0%
6-okteen	silikageel	20° C	0%
7-okteen	silikageel	20° C	0%
8-okteen	silikageel	20° C	0%

