

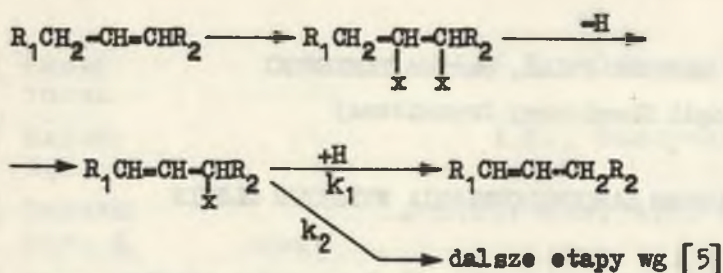
Marian OTREMBĄ, Barbara PNIĄK, Marian TANIEWSKI

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

BADANIA NAD PROCESEM SAMOUWODORNIEŃIA WYŻSZYCH OLEFIN

W toku badań nad chemisorpcją etylenu w obecności katalizatorów metalicznych [1-3] zaobserwowano zachodzenie samouwodornienia etylenu do etanu. W wyniku przeprowadzonych przez nas badań [4-5] nad zachowaniem się niższych olefin (C_2 , C_3 , C_4) w obecności katalizatorów tlenkowych stwierdzono zachodzenie analogicznych przemian, w wyniku których otrzymuje się jednak oprócz odpowiedniego alkanu również wodór oraz pewne ilości wyższych alkenów. W niniejszej pracy podjęto próbę zbadania reakcji samouwodornienia wyższych olefin (C_5 - C_{10}) w aparaturze przepływowej w temperaturach 300-450°C w obecności tlenków molibdenu osadzonych na γ -tlenku glinowym. Podstawowe badanie przeprowadzono przy użyciu heksenu-1 i heksenu-2. W toku badań stwierdzono, że wyższe olefiny ulegają analogicznym reakcjom, jak obserwowane wcześniej w przypadku olefin C_2 - C_4 [4-5], przy czym występują istotne różnice w stosunkach ilościowych odpowiednich produktów. W miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego alkenu uzyskuje się o wiele wyższe wydajności wodoru w stosunku do alkanu. Poważny jest również udział w produktach reakcji izomerów łańcuchowych alkenu użytego do badań. Można zatem wnosić, że zdolność do samouwodornienia olefin w warunkach prowadzonych badań spada ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego alkenu. W tych samych warunkach szybkość izomeryzacji alkenu jest znacznie większa od szybkości transformacji olefin.

Uproszczony mechanizm przemian można przedstawić następująco:



W przypadku wyższych olefin szybkość ponownego przyłączenia wodoru (k_1) jest większa od szybkości dalszego odszczepienia wodoru (k_2) a zatem udział izomeryzacji w całkowitym procesie przemiany alkenu wzrasta. Powyższe stwierdzenie potwierdza również fakt podobnego składu ilościowego produktów przemiany izomerycznych alkenów różniących się jedynie położeniem podwójnego wiązania.

LITERATURA

- [1] Beeck O.: Disc. Faraday Soc. 8, 118 (1950).
- [2] Jenkins G.J., Rideal E.K.: J.Chem. Soc. 2490 (1955).
- [3] McKee D.W.; J. Amer. Chem. Soc. 84, 1109 (1962).
- [4] Taniowski M., Otremba M.: Tetrahedron Letters 1983 (1967).
- [5] Taniowski M., Otremba M.: J. Catalysis 14, 201 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА САМОГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ
ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ON SELFHIDROGENATION OF HIGHER OLEFINS