

Я. М. ПАУШКИН и Ю. С. ЛИПАТОВ

ТОРМОЖЕНИЕ И АКТИВИРОВАНИЕ КРЕКИНГА НА УГЛЕ И АЛЮМОСИЛИКАТАХ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 27 XI 1950)

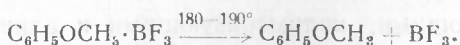
Действие фтористого бора как катализатора подробно изучалось в реакциях полимеризации, алкилирования, конденсации, а также сульфирования и нитрования (¹⁻⁴). Влияние фтористого бора на крекинг углеводородов почти не было изучено, хотя известно, что ряд галогенидов (⁵), таких, в первую очередь, как хлористый и бромистый алюминий и далее хлористое железо и отчасти хлористый цинк, являются катализаторами крекинга.

Относительно роли фтористого бора при крекинге в литературе имеются два очень кратких указания. В немецком патенте (⁶) сообщается, что фтористый бор может быть применен как катализатор при крекинге сырой нефти при температуре 380° и давлении 150 атм. В работе И. Я. Фридман (⁷) указывается, что при крекинге в присутствии BF₃ никакого изменения во фракционном составе и удельном весе исходного керосина обнаружено не было.

В настоящей работе изучался крекинг дизельного топлива в присутствии фтористого бора на активированном угле и алюмосиликатном катализаторе.

Исследование процесса крекинга проводилось в приборе, изображенном на рис. 1.

Основная часть прибора — реактор — представлял стеклянную трубку диаметром 30 мм, внутри которой проходила тонкая стеклянная трубка, представляющая чехол термопары. Обогрев реактора осуществлялся электрообмоткой, изолированной сверху асбестом. Температура регулировалась реостатом и держалась во время опыта в пределах $\pm 2^\circ$ от заданной температуры. Верхняя часть колонки заполнялась стеклянными палочками и выполняла роль теплообменника, нижняя часть — углем или алюмосиликатным катализатором, который занимал объем 225 мл. Нижняя часть реактора находилась при постоянной температуре, так как сырье поступало уже подогретое. Равномерная подача жидкого сырья со скоростью 60 мл/час, или 0,24 объема на объем катализатора, производилась непосредственно из градуированной бюретки или из бюретки, соединенной с прибором постоянного уровня. Фтористый бор в количестве 10% на сырье в реактор равномерно подавался из специального прибора, в котором он получался разложением эфирата фтористого бора с анизолом при 180—190° по реакции



Подача фтористого бора регулировалась количеством эфирата фтористого бора, подаваемого на разложение из градуированной бюретки.

Улавливание жидких продуктов крекинга проводилось в приемнике, соединенном с обратным холодильником, фтористого бора — в промывных склянках, заполненных анизолом. Крекинг-газ собирался в газометре. Вся система работала при вакууме в несколько миллиметров водяного столба, который регулировался количеством воды, выпускаемой из сливного крана газометра. Для крекинга применялось дизельное топливо, которое имело $d_4^{20} = 0,8448$ и следующий фракционный состав:

начало кип. — 140°	
10% отгона до 176°	40% отгона до 250°
25% » » 220°	50% » » 265°
до 200° отгонялось 15% сырья	85% » » 324°

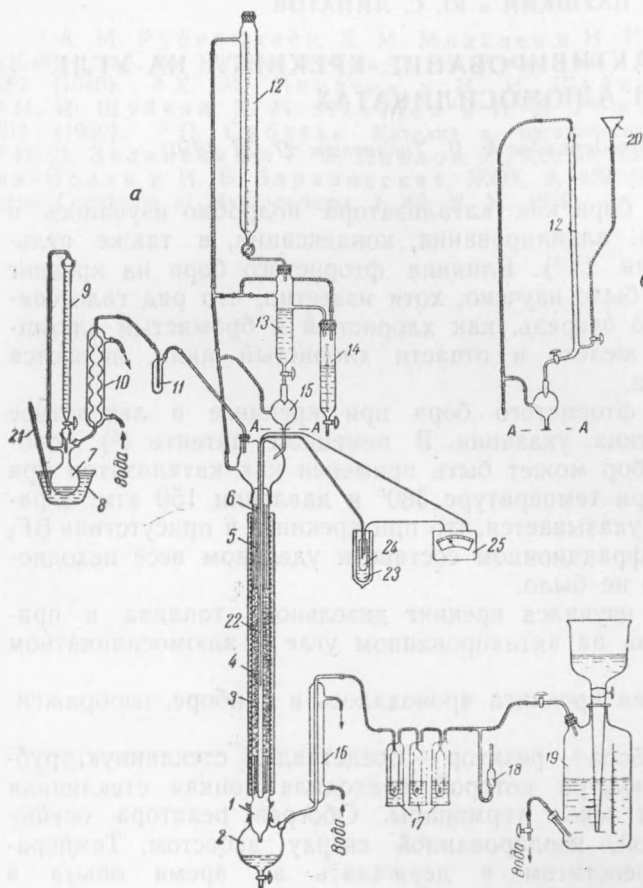


Рис. 1. а — прибор для каталитического крекинга в присутствии фтористого бора, б — вариант системы подачи. 1 — колонка для крекинга, 2 — приемник, 3 — обмотка электрообогрева, 4 — зона катализатора, 5 — испарительная секция, 6 — карман термодары, 7 — колба для получения BF_3 , 8 — масляная баня, 9 — бюретка для подачи эфира, 10 — холодильник, 11 — счетчик пузырьков, 12 — бюретка для сырья, 13 — напорный цилиндр, 14 — приемник сырья, 15 — счетчик капель, 16 — холодильник, 17 — абсорберы BF_3 , 18 — манометр, 19 — газометр, 20 — воронка для заполнения бюретки, 21 — ртутный термометр, 22 — термопара, 23 — сосуд Дьюара, 24 — холодный спай термодары, 25 — милливольтметр

После крекинга определялся выход дистиллата (который обычно находился в пределах 85—95 объемн. % в зависимости от температуры крекинга), удельный вес, бромное число, выход газа, содержание в нем непредельных и фракционный состав полученного дистиллата. Результаты опытов приводятся в табл. 1.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, показывают, что при крекинге на активированном угле фтористый бор, добавленный к сырью, уменьшает почти вдвое выход бензина по сравнению с крекингом на одном угле, значительно понижает бромные числа крекинг-бензина, уменьшает выход крекинг-газа и содержание в нем непредельных. При температурах 350—450° в результате «крекинга» на угле в присутствии фтористого бора получается дистиллат тяжелее исходного сырья.

Этот факт объясняется конденсирующими, полимеризующими и алкилирующими свойствами фтористого бора, что приводит к уплотнению исходного сырья (опыты 1, 2 и 4) или понижению степени его разложения при температуре выше 450°; это может иллюстрироваться кривыми разгонки (рис. 2).

Совершенно другая картина наблюдалась при крекинге на алюмосиликатном катализаторе в присутствии 10% фтористого бора. В этом случае реакционная колонка заполнялась алюмосиликатным катализатором (210 мл) крекинга и сырье пропусклось со скоростью 0,285 объемов сырья на 1 объем катализатора в час. Опыт длился 80 мин., после чего проводилась регенерация катализатора в течение 8—10 час. пропуская через последний воздух при 500—540° с целью выжигания кокса с поверхности катализатора.

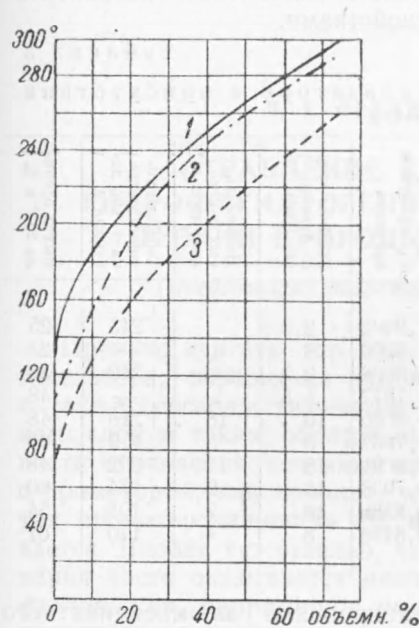


Рис. 2. Фракционный состав дизельного топлива до и после крекинга в присутствии угля и фтористого бора при 500°. 1 — исходное сырье, 2 — уголь + BF_3 , 3 — уголь

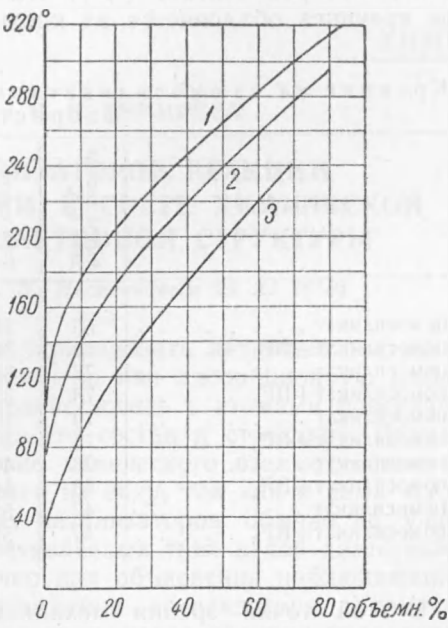


Рис. 3. Фракционный состав дизельного топлива до и после крекинга с различными катализаторами при 350°. 1 — исходное сырье, 2 — алюмосиликат, 3 — алюмосиликат + BF_3

Результаты опытов приводятся в табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что фтористый бор в значительной степени активирует алюмосиликатный катализатор, повышая выход бензина на 15—45% в зависимости от температуры крекинга, причем бензин получается легче. Удельный вес дистиллата после крекинга со

Таблица 1

№ опыта	Катализатор	Выход дистиллата в %	Т-ра опыта в °	по d_4 продукта крекинга	Бромное число бензина	Газ крекинга		Т-ра, до которой выкипает 50% дистиллата	Выход бензина до 200° в %
						выход в л на 100 г сырья	содерж. не-пределы. в %		
1	Уголь + BF_3	97	350	0,8516	4	1,2	нет	270	13
2	Уголь + BF_3	94	400	0,8440	3,5	0,8	4	278	30
3	Уголь	—	460	0,8247	20	5,6	8	258	39
4	Уголь + BF_3	96	460	0,8449	10	2,2	5	276	11
5	Уголь	89	500	0,8335	44	14	—	220	41
6	Уголь + BF_3	89	500	0,8493	9	—	—	258	22
7	Уголь	80	560	0,8445	60	17,6	29	228	31
8	Уголь + BF_3	85	560	0,8440	40	9,7	19	270	17

фтористым бором меньше, чем с одним алюмосиликатом и катализатором. Фракционный состав дистиллатов приводится на рис. 3.

Интересно, что начиная с 400° содержание непредельных в крекинг-бензине и крекинг-газе на алюмосиликате со фтористым бором примерно в 2 раза меньше, чем с одним алюмосиликатом. Октановое число крекинг-бензина, определенное по моторному методу, на алюмосиликатном катализаторе 65,1, а на алюмосиликатном катализаторе в присутствии BF_3 66,8 пунктов, т. е. несколько выше.

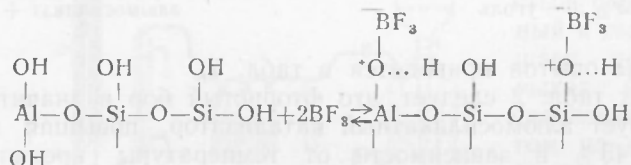
Ряд авторов считает (^{8,9}), что активность силикатных катализаторов крекинга объясняется их кислыми свойствами.

Таблица 2

Крекинг на алюмосиликатном катализаторе в присутствии фтористого бора

Катализатор	Выход дистиллата в %	Т-ра опыта в °	d_4^{20} продукта крекинга	Бромное число d_4^{20} в % (до 300°)	Непредельных в крекинг-газе в %	Т-ра, до которой вытекает 50% дистилла в °	Выход бензина до 200° в %
Алюмосиликат	55	310	0,8102	2,5	—	245	25
Алюмосиликат + BF_3	54	310	0,8206	3	—	—	25
Алюмосиликат	77	350	0,8008	2,5	нет	240	33
Алюмосиликат + BF_3	78	350	0,7877	5,5	—	—	48
Алюмосиликат	79	400	0,8060	10	18	210	48
Алюмосиликат + BF_3	77	408	0,7867	6	5	119	60
Алюмосиликат	73	440	0,8091	18	12	202	48
Алюмосиликат + BF_3	63	440	0,79:8	11	9	174	60
Алюмосиликат	47	510	0,8388	18	7	195	54
Алюмосиликат + BF_3	47	510	0,8196	8	4	170	61

С этой точки зрения механизм активирования алюмосиликатного катализатора фтористым бором может объясняться повышением его кислых свойств благодаря образованию на поверхности катализатора комплексов BF_3 с гидроксильными группами кремневой кислоты и гидроокиси алюминия:



Образующиеся комплексы могут быть мало устойчивы и вновь разлагаться. Комплексообразование фтористого бора может, вероятно, также происходить со связанной катализатором водой.

При крекинге на активированном угле повышения кислотности катализатора произойти не может и проявляется полимеризующее действие фтористого бора, в результате чего происходит уплотнение исходного сырья или тормозится крекинг.

Поступило
25 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Соединения фтористого бора как катализаторы в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, 1949. ² А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов, изд. АН СССР, 1949. ³ А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Усп. хим., 6, 664 (1947). ⁴ С. В. Завгородний, Усп. хим., 3, 302 (1949). ⁵ А. Ф. Добрянский Крекинг с хлористым алюминием, 1938. ⁶ Hofmann u. Wulf, Герм. пат. 489960. ⁷ И. Я. Фридман, ЖПХ, 13, 1197 (1940). ⁸ Б. Н. Казанский и М. И. Розенгарт, ЖОХ, 13, 304 (1943). ⁹ R. C. Hansford, Ind. Eng. Chem., 39, 349 (1947).