

ХИМИЯ

Я. М. ПАУШКИН и Ю. С. ЛИПАТОВ

**ТОРМОЖЕНИЕ И АКТИВИРОВАНИЕ КРЕКИНГА НА УГЛЕ
И АЛЮМОСИЛИКАТАХ**

(Представлено академиком А. В. Топчевым 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 BF_3 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 burette или из burette, 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 burette.

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°

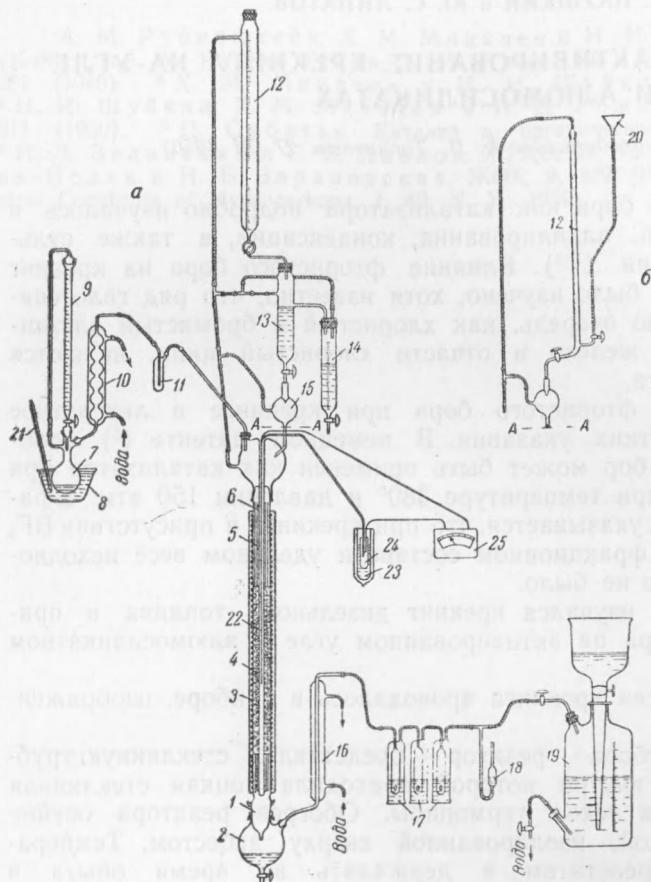


Рис. 1. *a* — прибор для каталитического крекинга в присутствии фтористого бора, *б* — вариант системы подачи. 1 — колонка для крекинга, 2 — приемник, 3 — обмотка электробогрева, 4 — зона катализатора, 5 — испарительная секция, 6 — карман термопары, 7 — колба для получения BF_3 , 8 — масляная баня, 9 — 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 — абсорбера BF_3 , 18 — манометр, 19 — газометр, 20 — воронка для заполнения бюретки, 21 — ртутный термометр, 22 — термопара, 23 — сосуд Дьюара, 24 — холодный спай термопары, 25 — милливольтметр

няется 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).

После крекинга определялся выход дестиллата (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 дестиллата. 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 снижает 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 дестиллат тяжелее исходного сырья.

Этот факт объяс-

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 пропускалось 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. пропусканием через последний воздуха при 500—540° с целью выжигания кокса с поверхности катализатора.

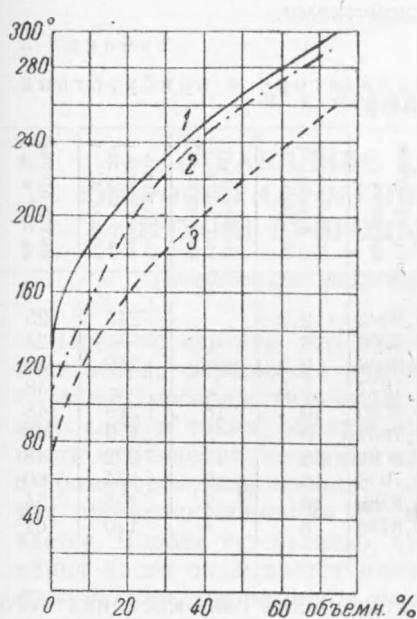


Рис. 2. Фракционный состав дизельного топлива до и после крекинга в присутствии угля и фтористого бора при 500°. 1 — исходное сырье, 2 — уголь + BF_3 , 3 — уголь

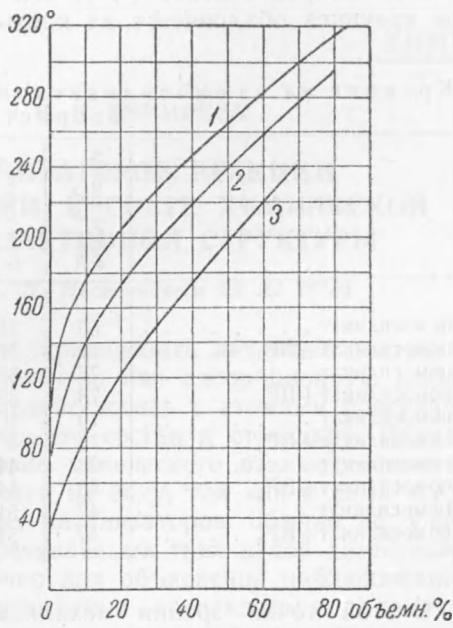


Рис. 3. Фракционный состав дизельного топлива до и после крекинга с различными катализаторами при 350°. 1 — исходное сырье, 2 — алюмосиликат, 3 — алюмосиликат + BF_3

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 дестиллата после крекинга со-

Таблица 1

№ опыта	Катализатор	Выход дестиллата в %	Т-ра опыта в °	Газ крекинга		Т-ра, до которой выкипает 50% дестиллата	Выход бензина до 200° в %
				d_4^{30} продукта крекинга	Бромное число бензина		
1	Уголь + BF_3	97	350	0,8516	4	1,2	270
2	Уголь + BF_3	94	400	0,8440	3,5	0,8	278
3	Уголь	—	460	0,8247	20	5,6	258
4	Уголь + BF_3	96	460	0,8449	10	2,2	276
5	Уголь	89	500	0,8335	44	14	220
6	Уголь + BF_3	89	500	0,8493	9	—	258
7	Уголь	80	560	0,8445	60	17,6	228
8	Уголь + BF_3	85	560	0,8440	40	9,7	270

фтористым бором меньше, чем с одним алюмосиликатом и катализатором. Фракционный состав дестиллятов 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.

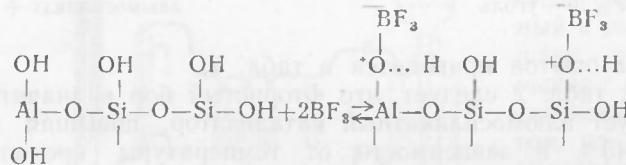
Ряд авторов считает (8, 9), что активность силикатных катализаторов крекинга объясняется их кислыми свойствами.

Таблица 2

Крекинг на алюмосиликатном катализаторе в присутствии фтористого бора

Катализатор	Выход дестиллята в %	T-температура опыта в °	d ₄ ²⁰ продукта крекинга	Бромное число бензина (до 500)	Непредельные в крекинг-газе в %	T-температура, при которой вытескают 50% дистиллята	Выход бензина до 20° 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	179	60
Алюмосиликат	73	440	0,8091	18	12	202	48
Алюмосиликат + BF_3	63	440	0,7918	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 связанный 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 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).