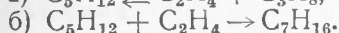


Я. М. ПАУШКИН, академик А. В. ТОПЧИЕВ, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ
и И. М. ТОЛЧИНСКИЙ

О ТЕРМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ДЕСТРУКТИВНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ПЕНТАНА

Одним из нас было показано, что изопентан в присутствии хлористого алюминия (2—3 мес.) при комнатной температуре превращается в газ и в жидкие углеводороды состава C_6-C_9 (1).

Этот процесс может быть осуществлен также при температуре около 80° с тем же катализатором всего в течение 1 часа. Образующийся газ с выходом до 55% на изопентан состоит преимущественно из изобутана, а жидкие продукты в количестве до 45% на исходный углеводород представляют собой в основном 2,2-диметилбутан и 2-метилпентан. Эту реакцию можно рассмотреть как сопряженные процессы крекинга изопентана и последующего алкилирования образовавшимися алкенами исходной молекулы изопентана:



Суммарно описанные превращения принято называть деструктивным алкилированием.

На явление деструктивного алкилирования при изомеризации пентана в присутствии хлористого алюминия обращалось внимание Б. Л. Молдавским с сотр. (2). Они отмечали, что при изомеризации пентана с хлористым алюминием, помимо основного продукта реакции — изопентана, образуются гексаны, состоящие преимущественно из 2,2-диметилбутана.

В последнее время были опубликованы исследования по превращению пентана и других газообразных алканов в присутствии катализатора, состоящего из BF_3 и HF , при 20—40 ат. и $50-85^\circ$. При этом также наблюдалось явление деструктивного алкилирования (3) с образованием из пропана бутанов, а из бутана — изопентана и других углеводородов. Крекинг пентана проходит при температуре $400-500^\circ$ с образованием только газообразных углеводородов легче пентана (4).

В настоящем исследовании нами было изучено термическое деструктивное алкилирование пентана при высоких температурах и давлениях в отсутствие катализаторов.

Экспериментальная часть

Опыты проводились во вращающемся автоклаве емкостью 500 мл, обогреваемом электропечью, снабженной электронным гальванометром. Исходная пентановая фракция выкипала в пределах $32-38^\circ$ и характеризовалась $d_4^{20} 0,620$, $n_D^{20} 1,3575$, бромное число было равно 0. Кривая разгонки пентановой фракции показана на рис. 1.

Опыты по термическому превращению пентана проводились в температурных пределах от 350 до 450°. Заметная реакция имела место лишь при температуре выше 375°.

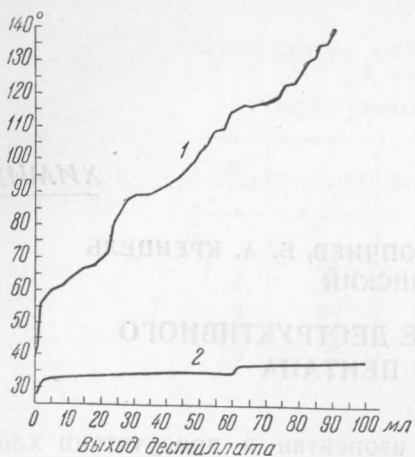


Рис. 1. Кривые разгонки продуктов превращения пентановой фракции и сырья. 1 — термический процесс, 2 — исходное сырье

Влияние температуры на выход продуктов реакции показано в табл. 1.

Как следует из приведенных данных, оптимальная температура превращения пентана в жидкие вышекипящие углеводороды лежит в пределах 450—460° и соответствующем давлении 250—310 атм.

Повышение температуры до 480° приводит к увеличению выхода газообразных продуктов реакции.

Оптимальное время реакции 2 часа, увеличение времени, так же как и повышение температуры, приводит к усилению газообразования, что видно из данных табл. 2.

Газ содержит 65,2% метана, 22,3% этана; бутанов в газе всего 1,4 объемн. %.

Дальнейшие опыты проводились в оптимальных условиях при температуре 450—460° и времени реакции 2 часа с целью накопления и исследования продуктов реакции.

Жидкие продукты реакции выкипали в пределах 40—300° и состояли на 63% из фракции 40—150°, названной нами бензиновой, и на 3,7% из фракции 150—300°.

Таблица 1

Таблица 2

Влияние температуры и давления на выход продуктов термического превращения пентана

Влияние времени реакции на превращение пентана (температура опытов 450—460°)

Т-ра в ° (средн.)	Давл. в атм. (средн.)	Конверсия пентана в вес. %		
		общ.	в жидк. продукты с т. кип. выше 40°	в газ
350	200	0,0	—	—
375	218	6,3	6,3	—
415	230	18,8	14,1	4,7
453	256	33,5	22,1	11,4
450	310	35,8	23,2	12,6
480	510	60,7	16,2	44,5

Время в час.	Конверсия пентана в вес. %		
	общ.	в жидк. продукты, с т. кип. выше 40°	в газ
0,25	1,0	1,0	0,0
1,0	18,7	12,4	6,3
2,0	25,2	23,2	12,0
3,0	26,5	12,0	14,5

Бензиновая фракция имела d_4^{20} 0,7201, n_D^{20} 1,4087, бромное число 24,5.

Кривая разгонки бензиновой фракции на колонке, эквивалентной по погоноразделительной способности 35 теоретическим тарелкам, показана на рис. 1. Как видно из этой кривой, 50% продукта отгонялись до 105°. Фракции, полученные при разгонке бензина на колонке с 35 теоретическими тарелками, были качественно исследованы с помощью спектров комбинационного рассеяния света.

Как видно из табл. 3, бензин содержал парафиновые углеводороды нормального изостроения, а также ароматические углеводороды. Кроме

того, во всех фракциях присутствовали в незначительном количестве непредельные.

Состав углеводородов, полученных при термическом превращении пентана, дает основание предполагать, что они образовались в результате деструктивного алкилирования, циклизации и крекинга пентана с последующей полимеризацией непредельных углеводородов.

Состав газа и жидких продуктов весьма близок к составу продукта термического алкилирования пропана этиленом, так как в обоих случаях в газе содержится около 50—60% метана, а в жидких продуктах около 15% непредельных.

Институт нефти
Академии наук СССР

Таблица 3

Углеводороды, обнаруженные в продуктах термического превращения пентана

Пределы кипения в °	n_D^{20}	Углеводороды
56—65	1,3810	2-метилпентан, 3-метилпентан, 2, 3-диметилбутан
65—70	1,3891	<i>n</i> -гексан, 2-метилпентан
80—90	1,3961	Бензол, 3-метилгексан, 2-метилгексан, 2,4-диметилпентан, 2,2,3-триметилбутан, циклогексан
90—95	1,3980	3-метилгексан, 3-этилпентан
95—105	1,4158	<i>n</i> -гептан, толуол, метилциклогексан
110—118	4,4050	4-метилгептан, 2-метил-3-этилпентан
118—125	1,4098	<i>n</i> -октан, 4-метилгептан

Поступило
8 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. М. Паушкин, Л. М. Флейш, ДАН, 81, № 5, 845 (1951). ² Б. Л. Молдавский, Е. Небылова, Т. Н. Низовкина, ЖОХ, 14, 343 (1944). ³ E. S. Hughes, W. G. Darling, Ind. Eng. Chem., 43, 76 (1951). ⁴ М. Д. Тиличев, Химия крекинга, 1941