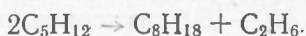


Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, Я. М. ПАУШКИН
и И. М. ТОЛЧИНСКИЙ

О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ДЕСТРУКТИВНОМ АЛКИЛИРОВАНИИ ПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В предыдущей работе (1) было показано, что при температуре 450—460° и соответствующем давлении около 300° *n*-пентан претерпевает ряд превращений, образуя в качестве продуктов реакции как газообразные углеводороды, так и жидкие углеводороды большего молекулярного веса, чем исходный пентан. Состав углеводородов, получаемых при термическом превращении пентана, указывает на протекание реакций деструктивного алкилирования циклизации, крекинга и полимеризации.

Каталитическое деструктивное алкилирование пентана может быть проведено при 20—80° с такими катализаторами, как $AlCl_3$ (2) и $HF + BF_3$ (3), причем образуются жидкие продукты, кипящие выше пентана, состоящие из углеводородов $C_6 - C_9$, и газ, состоящий на 50—60% из изобутана. Для примера образования из пентана октана эта реакция может быть представлена уравнением:



В настоящей работе было исследовано высокотемпературное превращение пентана в присутствии алюмосиликатных и других окисных катализаторов.

Экспериментальная часть

В качестве катализаторов в процессе превращения пентана были испытаны окисные катализаторы — алюмосиликатный катализатор крекинга, алюмохромовый и алюмомолибденовый катализаторы, а также активная окись алюминия. Методика и условия проведения опытов были такими же, как это было описано для термического прекращения пентана (1). Как показали опыты, катализаторы ароматизации (алюмохромовый и алюмомолибденовый) существенного влияния на процесс кон-

Таблица 1

Влияние температуры и давления на конверсию пентана в присутствии алюмосиликатного катализатора

Т-ра в °, средн.	Давление в ат., средн.	Загрузка катализатора в %	Конверсия пентана в %		
			общ.	в газ	в жидкие продукты
350	180	10	0,0	—	—
400	200	10	17,1	0,6	16,5
450	275	11	27,7	5,0	22,7
480	600	21	67,3	46,0	21,3

версии пентана не оказали. Подробные опыты были проведены с алюмосиликатным катализатором. Как видно из данных, содержащихся в табл. 1, в присутствии алюмосиликатного катализатора оптимальная температура реакции не снижалась и наибольший выход вышекипящих углеводородов достигался примерно при 450°.

Таблица 2
Состав газа, получаемого при конверсии пентана

Компоненты	Содержание в объемн. %		
	в присутствии алюмосиликата		Без катализатора при 450°
	при 450°	при 500°	
Водород . . .	2,0	Следы	2,5
Метан . . .	60,6	7,8	65,2
Этан . . .	26,0	—	22,3
Этилен . . .	—	—	0,1
Пропилен . . .	—	0,8	0,3
Пропан . . .	6,1	46,7	4,6
Изобутан . . .	1,0	21,1	} 1,4
<i>n</i> -бутан . . .	—	13,4	
Изобутилен . . .	—	0,3	—
<i>n</i> -бутилен . . .	—	1,0	—
Остаток . . .	4,3	8,9	3,6
Сумма . . .	100,0	100,0	100,0

Присутствие алюмосиликатного катализатора сказывалось на снижении удельного веса бензиновой фракции и повышением общего выхода легкокипящих углеводородов.

В табл. 2 приведен состав газа, получаемого при термокаталитическом превращении пентана, в сравнении с составом газа чисто термического процесса. Обращает на себя внимание резкое увеличение содержания бутанов, в том числе изобутана, при повышении

температуры реакции в присутствии алюмосиликатного катализатора. При температуре реакции 450—460° газ термокаталитического процесса не отличается от газа, получаемого при термическом превращении пентана в отсутствие катализаторов.

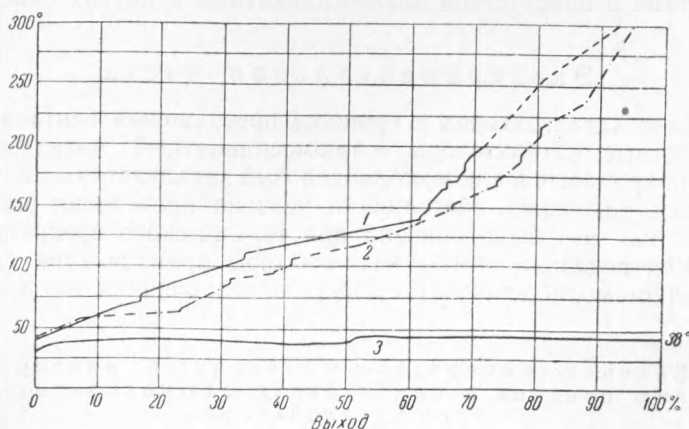


Рис. 1. Разгонка продукта деструктивного алкилирования *n*-пентана. 1 — термический процесс, 2 — каталитический процесс, 3 — исходный пентан

Узкие фракции бензина термокаталитического процесса, полученные при разгонке бензиновой фракции на колонке с 35 теоретическими тарелками, были подвергнуты качественному исследованию при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Кривая разгонки жидких продуктов каталитического и термического превращения пентана от начала до

конца кипения в сравнении с разгонкой исходного пентана приводится на рис. 1. Помимо парафиновых углеводородов, во всех фракциях присутствовали непредельные, что также подтверждается бромным числом бензина, равным 19,5.

Как видно из табл. 3, бензин, полученный из пентана в присутствии алюмосиликатного катализатора, характеризовался большим количеством углеводородов. Заслуживает внимания также образование различных нафтеновых углеводородов. Октановое число этого бензина в чистом виде равно 69,2 пункта (моторный метод).

Таблица 3

Углеводороды, обнаруженные в продуктах превращения пентана на алюмосиликатном катализаторе

Т-ра кип. фракций	n_D^{20}	Обнаруженные углеводороды
42—50	1,3875	Циклопентан, <i>n</i> -пентан, 2,2-диметилбутан
50—58	1,3860	Циклопентан, 2,2 и 3,3-диметилбутаны
58—61	1,3751	2-метилпентан, 2,3-диметилбутан
61—65	1,3770	2- и 3-метилпентан, 2,3-диметилбутан
65—70	1,3841	<i>n</i> -гексан, 3-метилпентан
70—85	1,3907	Метилциклопентан, бензол, 2,2 и 2,4-диметилпентан, 2,3-диметилпентан
85—91	1,3939	2- и 3-метилгексаны, 2,3- и 3,3-диметилпентан
91—101	1,4005	<i>n</i> -гептан, 3-этилпентан, 3-метилгексан-1,2-диметилциклопентан
101—110	1,4073	Толуол, 2,4-диметилгексан
110—118	1,4051	2,4- и 3,4-диметилгексаны, толуол
118—125	1,4067	2- и 4-метилгептаны, 1,2-диметилциклогексан
125—133	1,4240	<i>n</i> -октан, мета- и пара-ксилолы, этил-бензол

Таким образом, полученные данные указывают на превращение пентана при 400—500° ат. по реакции термического процесса деструктивного алкилирования.

Алюмосиликатный катализатор способствует образованию разветвленных углеводородов, а также реакциям циклизации и ароматизации.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
8 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. М. Паушкин, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, И. М. Толчинский, ДАН, 86, № 2 (1952). ² Я. М. Паушкин, Л. М. Флейш, ДАН, 81, № 5, 845 (1951). ³ E. C. Hughes, W. G. Darling, Ind. Eng. Chem., 43, 76 (1951).