

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, академик А. А. БАЛАНДИН и Н. М. НАЗАРОВА

АЛКИЛИРОВАНИЕ *n*-БУТАНА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Процесс алкилирования разветвленных парафинов олефинами в присутствии минеральных кислот изучен в такой степени, что широко применяется в промышленности. Нормальные парафины в аналогичных условиях не взаимодействуют с олефинами. Методу жидкофазного алкилирования присущ также ряд других недостатков, связанных с большими расходами серной кислоты и с неудобством пользования такими конденсирующими средствами, как фтористоводородная кислота.

Лавровский и Михновская ⁽¹⁾ провели опыты по конденсации *n*-гептана с пропиленом при 400° и 30 атм. в присутствии алюмосиликатного катализатора. Позднее О'Келли и Саханен ⁽²⁾ нашли, что при повышенных температурах и давлении в присутствии гомогенных катализаторов (фреон, хлорированный лигроин, хлористый бензил и др.) *n*-бутан алкилируется этиленом наряду с разветвленными парафинами. Опыты проводились при весовом отношении предельного компонента к непредельному, равному 8 : 1, в статических условиях при давлении в 220 атм. и температуре 370°, а в проточной системе при давлении 200 атм. и температуре 427°. Количество катализатора варьировались в пределах 1—3,2% от веса реагирующей смеси. В работе отсутствуют данные об алкилировании *n*-бутана пропиленом, однако указывается, что алкилирование изобутана пропиленом проводилось при более высоком давлении (300 атм.). Сами авторы считают, что недостатком этого метода является наличие в алкилате 1—2% хлора, полное удаление которого осложняет процесс дополнительной и трудной операции.

Приведенные данные показывают, что необходимо разрабатывать гетерогенно-каталитические методы комплексной химической переработки газообразных и легкокипящих углеводородов, при помощи которых можно было бы вовлекать в процесс не только разветвленные, но и нормальные углеводороды. В нашей работе этот вопрос исследован на примере алкилирования *n*-бутана пропиленом в присутствии окиси алюминия. Опыты проводились на установке проточного типа, схема которой изображена на рис. 1.

Из баллона 1 при помощи газового компрессора 2 в смеситель 3, представлявший собой автоклав, снабженный механической мешалкой и смотровой щелью, последовательно подавались *n*-бутан и пропилен, предварительно высушенные над хлористым кальцием. Жидкая смесь *n*-бутана с пропиленом при помощи гидравлического компрессора 4 системы Верещагина и Иванова подавалась в нагретый до нужной температуры реактор 5, изготовленный из нержавеющей стали, длиной в 450 мм, внутренним диаметром в 20 мм и с толщиной стенок в 17,5 мм. Сверху реактор герметично закрывался гидравлическим затвором 6, работающим от насоса 7, а снизу закрывался вентилем тонкой регулировки. При помощи последнего производился непрерывный выпуск продуктов реакции, а также регулировалась объемная скорость пропускания

реагирующей смеси. Реактор обогревался трубчатой электропечью, а его температура измерялась при помощи термопары 8, вставленной в узкое отверстие в теле реактора на глубину в 150 мм, т. е. на уровне слоя катализатора. В работе применялся пропилен 98% чистоты и бутан с примесью 2,8% непредельных, 0,8% пропана и 0,5% изобутана. Содержание пропилена в смеси варьировалось в пределах 23—30%. Выбор

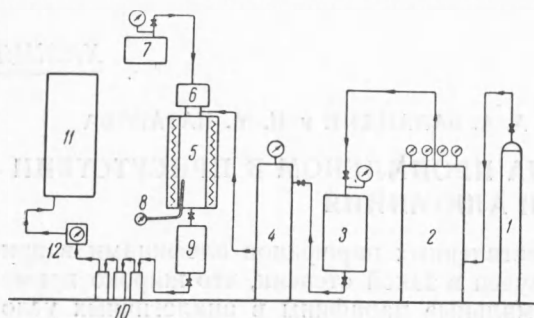


Рис. 1. Схема установки алкилирования.

окиси алюминия в качестве катализатора определялся отсутствием у нее сильных крекирующих и изомеризирующих свойств, что позволяет судить о химизме процесса по составу конденсата. Непосредственно перед опытом катализатор обезвреживался в течение 1 часа при 425° в струе воздуха. Его кажущаяся плотность была 1,02 г/см³, суммарный объем пор 0,67 см³/г, объем сорбированного бензола в жидком состоянии из насыщенных паров 0,68 см³/г. В каждом опыте применялась новая порция катализатора в количестве 50 мл. Над катализатором насыпался слой в 80 мл фарфоровых черепков, служивший для обогрева реагирующих компонентов, подаваемых на катализатор. В начале опыта реактор продувался азотом, закрывался вентиль тонкой регулировки и включался гидравлический компрессор. Через 5—7 мин., когда реагирующие компоненты создавали необходимое давление в реакторе, открывался вентиль, и капли образовавшегося конденсата начинали поступать через холодильник 9 в охлаждаемый льдом приемник 10, а газообразные продукты через газовые часы 12 в газгольдер 11. Пробы газа для анализа отбирались: до опыта из срабатывающего вентиля, непосредственно у входа в реактор, и после опыта из газгольдера. Полученный конденсат подвергался дебутанизации, а затем фракционированию на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. При этом собирались фракции, соответствующие температурам кипения парафинов состава: C₅—C₆ (до 75°), C₇ (75—100°), C₈ (100—125°) и C₉—C₁₀ (125—175°). В отдельных фракциях определялось содержание непредельных бромным методом, а также удельный вес и показатели преломления. Опыты проводились при температурах 400, 450 и 500° и давлениях в 100, 300, 600, 1000 и 1500 атм. Объемные скорости пропускания жидкой смеси бутан — пропилен варьировали в пределах 1,9—4,0 л/л·ч. Длительность опыта составляла 1—3 часа.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что в процессе образуется сложная смесь углеводородов, выкипающих в основном (на 60—70%) до 175°. Основными направлениями процесса являются полимеризация и алкилирование. При 400° преобладает полимеризация, что подтверждается малым содержанием гептановой фракции в конденсате (около 11 объемн. %) и высокой непредельностью всех фракций конденсата. С повышением температуры до 450—500° выход продуктов реакции алкилирования значительно возрастает, снижается непредельность конденсата, возрастает количество образующейся гептановой фракции, уменьшается количество вышекипящих продуктов. Повышение давления от 300 до 1000 атм. при 400°, от 600 до 1500 атм. при 450° и от 100 до 600 атм. при 500° не оказывает существенного влияния на направление процесса. Однако при снижении давления с 600 до 100 атм. при 450° скорость образования конденсата уменьшилась и содержание непредельных возросло (опыты 4, 6 и 12).

При увеличении объемной скорости пропускания смеси через катализатор с 2,6 до 4,0 возрастает содержание гептановой фракции в конденсате, снижается непредельность последнего, уменьшается количество высококипящих продуктов (опыты 4, 5 и 6).

Уменьшение концентрации пропилена в исходной смеси не оказывает заметного влияния на содержание непредельных в конденсате, но приводит к увеличению количества гептановой фракции и снижению количества вышекипящих продуктов. Так например, при содержании в смеси 17% пропилена количество гептановой фракции в конденсате составляет 33%, а остатка, кипящего выше 175°, всего лишь 24% (оп. 8). Аналогичные этим результаты были получены с 10% пропилена в смеси (оп. 9).

Выход жидких продуктов в процессе, считая на взятый пропилен, со-

Таблица 1

№ опытов	Т-ра в °C	Давл. в атм.	Объемн. скорость	Характеристика конденсатов по фракциям									Остаток
				до 75°		75—100°		100—125°		125—175°			
				объемн. % в катализате	бромн. число	объемн. % в катализате	бромн. число	объемн. % в катализате	бромн. число	объемн. % в катализате	бромн. число	объемн. % в катализате	
1	400	300	4,0	9,4	71	10,0	62	7,4	72	28,6	45	44,4	
2	400	600	3,3	8,6	102	11,7	31	9,2	63	29,0	—	41,5	
3	400	1000	3,0	6,4	101	11,4	29	7,7	—	25,6	—	47,7	
4	450	600	2,6	8,0	91	26,7	28	11,7	52	20,5	—	32,9	
5	450	600	4,0	8,6	50	32,0	10	11,3	19	23,0	20	25,0	
6	450	600	2,6	10,3	86	26,7	25	13,4	51	12,7	—	30,5	
7	450	600	*	9,3	99	13,4	26	9,3	52	21,8	—	46,3	
8	450	600	3,1	10,5	85	33,0	23	11,0	51	21,3	—	24,0	
9	450	600	2,6	9,6	70	33,3	18	15,5	43	—	—	40,8	
10	450	1000	1,9	10,6	61	21,8	24	10,6	50	21,2	—	42,5	
11	450	1500	3,3	9,6	53	18,6	16	7,7	31	24,7	33	39,7	
12	450	100	3,6	14,1	101	22,3	36	9,2	73	26,1	68	28,3	
13	500	100	2,9	17,7	41	29,6	17	12,3	32	15,9	—	24,3	
14	500	300	2,7	14,3	40	30,1	15	14,9	30	15,1	—	23,7	
15	500	600	2,7	14,3	45	28,0	14	11,7	—	20,1	—	26,7	

* Опыт в отсутствие окиси алюминия.

ставил: 115% в оп. 6 при 450° и 600 атм.; 150% в оп. 8 при 450° и 1000 атм. и 137% в оп. 13 при 500° и 600 атм., а в оп. 7, в отсутствие катализатора, 87%. В газообразных продуктах обнаружено около 5% продуктов крекинга. Как было показано в работе Фрея и Гиппа (3), пропан алкилируется этиленом при 504—510° под давлением в 300 атм. в отсутствие катализатора. В связи с этим нами проведен был оп. 7 алкилирования *n*-бутана пропиленом в отсутствие катализатора при 450° и 600 атм. и прочих условиях, сходных с условиями оп. 4 и 6. На рис. 2 изображены кривые фракционирования конденсатов, полученных в оп. 6, 7 и 8. Сравнение полученных в этих опытах результатов показывает, что в присутствии окиси алюминия выход гептановой фракции в 2—2,5 раза выше. Это указывает на каталитическую роль окиси алюминия в процессе алкилирования. Одновре-

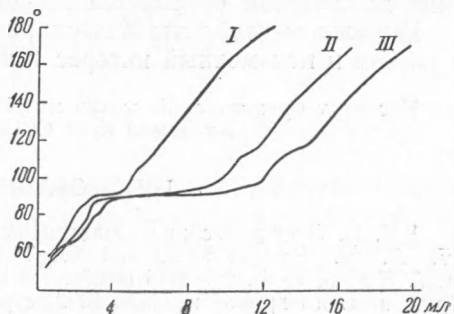
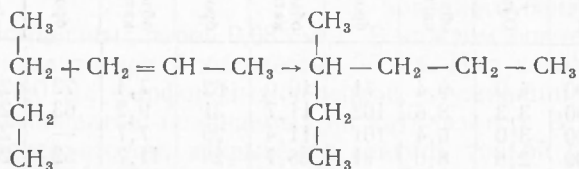


Рис. 2. Фракционирование конденсатов. I — опыт № 8; II — опыт № 6; III — опыт № 7

менно с каталитическим протекает также термическое алкилирование. Так как при разгонке конденсатов всех опытов легко выделялась фракция углеводородов, выкипающая в узком интервале температур 89,5—92,5°, то была сделана попытка выделить из состава гептановой фракции индивидуальный углеводород. С этой целью 20,3 мл фракции с т. кип. 75—100°, полученных из нескольких опытов, были дважды пропущены через колонку с 40 г силикагеля для удаления из нее олефинов (4). Выделилось 19 мл предельных углеводородов, из которых после разгонки на колонке были получены следующие три фракции: I—3 мл с т. кип. 80—91°, d_4^{20} 0,6888, n_D^{20} 1,3882; II—12 мл с т. кип. 91—92°, d_4^{20} 0,6879, n_D^{20} 1,3900; III—3,5 мл остатка, d_4^{20} 0,6894, n_D^{20} 1,3904.

Фракция II, составляющая 59% гептановой фракции, по своим свойствам соответствует 3-метилгексану. Методом комбинационного рассеяния света было подтверждено, что в этой фракции содержится практически только углеводород 3-метилгексан, который был идентифицирован по частотам: 329 (4 ш, дв), 379 (1 ш), 428 (3), 448 (3), 734 (2), 771 (3), 797 (1), 821 (3), 848 (2), 862 (1), 882 (4), 930 (4), 983 (4), 1033 (5), 1049 (4) и др. Это дает нам основание предположить, что в исследуемом процессе *n*-бутан взаимодействует с пропиленом по уравнению:



Аналогичные схемы приняты для термического алкилирования пропана этиленом (3), при котором в конденсате содержалось 52% 2-метилбутана, а также для алкилирования *n*-бутана этиленом в присутствии гомогенных катализаторов (2).

Специальным опытом, проведенным при 450° и 600 атм., нами было установлено, что при пропускании через катализатор одного *n*-бутана, без примеси пропилена, 11,2% *n*-бутана превратилось в изобутан, а конденсата не образуется. Приблизительно такое же количество изобутана найдено в газообразных продуктах процесса алкилирования в аналогичных условиях оп. 4 и 6. Этим обстоятельством, а также фактом образования 3-метилгексана подтверждается, что изобутан не является промежуточным продуктом в процессе алкилирования *n*-бутана в присутствии окиси алюминия. Известно, что при термическом алкилировании изобутана пропиленом образуется 2,2-диметилпентан (2).

Выражаем глубокую благодарность Л. Ф. Верещагину за содействие в работе и неизменный интерес к ней.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. П. Лавровский, Материалы конференции I МГУ, 1944. ² А. А. O'Kelly, A. N. Sachanen, Ind. Eng. Chem., 38, 462 (1946). ³ F. E. Frey, H. J. Нерр, ibid., 28, 1439 (1936). ⁴ Е. А. Михайлова, Б. А. Казанский, Тр. совещ. по хроматографии, 1952, стр. 155.