

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

ВЛИЯНИЕ ПЕНТЕНОВ И ФТОРИСТОГО БОРА НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ПЕНТАНА С АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

В наших прежних сообщениях ^(1,2) были описаны термokatалитические превращения пентана при температуре 450—460° и давлении 350 атм. На основании полученных результатов было сделано заключение, что в указанных условиях пентан претерпевает превращения по реакциям крекинга, деструктивного алкилирования, циклизации, изомеризации и полимеризации. В результате этих реакций образуется из *n*-пентана гамма углеводородов, содержащих в случае работы с алюмосиликатным катализатором, наряду с парафиновыми углеводородами нормального и изостроения и ароматическими, также некоторые пента- и гексаметиленовые углеводороды.

В литературе имеются указания на промотирующее влияние на реакцию деструктивного алкилирования пентана в присутствии кислотных катализаторов ⁽³⁾. Как следует из графика, составленного по данным цитированного исследования (см. рис. 1), добавка пентенов к пентану приводит к снижению выхода изопентана и соответствующему увеличению количества образующихся углеводородов с числом атомов углерода свыше пяти.

С целью выявления влияния добавки пентенов на выход продуктов превращения пентана при высокой температуре и давлении в присутствии алюмосиликатного катализатора, нами была поставлена специальная серия опытов. Представлялось также интересным исследовать промотирующее действие фтористого бора при превращениях пентана на алюмосиликатном катализаторе.

Высокая активность катализаторов на основе фтористого бора экспериментально показана в ряде исследований А. В. Топчиева и Я. М. Паушкина в области реакций алкилирования изопарафиновых и ароматических углеводородов ⁽⁴⁾, а также полимеризации. Некоторые авторы ^(3,5) осуществляли диспропорционирование (деструктивное алкилирование) низших парафиновых углеводородов, в том числе и *n*-пентана, используя в качестве катализатора смесь безводного фтористого водорода и фтористого бора. Такой катализатор оказался весьма активным, но практическое использование его сильно осложняется чрезвычайно высоким коррозионным действием его на стекло и металлы.

Нами была поставлена задача исследовать возможность активации фтористым бором обычного алюмосиликатного катализатора, применявшегося нами при изучении превращений нормального пентана в предыдущих работах при температурах 450—460° и давлении около 350 атм.

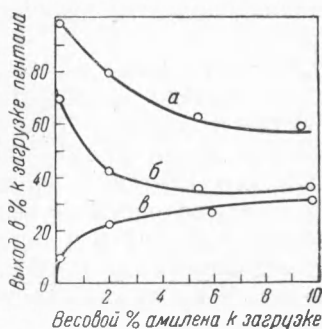


Рис. 1. Влияние амила на изомеризацию *n*-пентана. а — изопентан, б — *n*-пентан, в — углеводороды > C₅

Экспериментальная часть

Влияние пентенов на превращение пентана. Исходным сырьем служила фракция *n*-пентана, выкипающая в пределах 33—38° и имеющая $d_4^{20} = 0,6275$ и $n_D^{20} = 1,3583$. Пентаны получались дегидратацией изоамилового спирта (т. кип. 128—132° $n_D^{20} = 1,4025$)

Таблица 1

Характеристика пентенов

№№ опытов	Пределы выкипания в °Ц	n_D^{20}	% по объему
1	17,2—33,6	1,3752	17
2	33,6—34,7	1,3800	9,5
3	34,7—37,4	1,3832	58
4	37,4—38,0	1,3851	15,5

на активной окиси алюминия и представляли собой смесь изомеров следующего фракционного состава (см. табл. 1).

Опыты проводились по методике, описанной ранее (¹, ²), с той разницей, что загрузка пентана в автоклав составляла 300 мл вместо 200—250 мл в прежних опытах, чем и объясняется более высокое давление в описываемых опытах. Полученные результаты типовых опытов представлены в табл. 2.

В присутствии пентенов выход жидких продуктов реакции не увеличивается в сравнении с результатами превращения пентана на алюмосиликатном катализаторе без них (¹, ²). Что касается выхода газа, то он несколько возрастает (без пентенов выход газа составлял 25—28 л на 100 г исходного пентана). Незначительное возрастание выхода газа находится в пределах ошибки опыта и вряд ли связано с присутствием пентенов.

Таблица 2

Результаты опытов превращения пентана на алюмосиликатном катализаторе с добавкой пентенов

№№ опытов	% алюмосиликата к пентану	% пентенов к пентану	Т-ра в °Ц	Давл. в атм.	Время в час.	Выход продуктов	
						жидкость, кипящая >40°, в % к сырью	газ, л/100 г сырья
144	16,0	15	460	300	2	23,5	31
145	17,7	15	460	490	0,6	30,5	17,8
146	17,7	5	450	395	2	21,5	27

Полученные жидкие углеводороды, кипящие выше 40° по данным разгонки на колонне, эквивалентной по погоноразделительной способности 30 теоретическим тарелкам, состояли на 60% из углеводородов, кипящих в пределах 40—150° и на 40% — из кипящих выше 150°. Углеводороды, полученные в присутствии пентенов, отличались значительно меньшим бромным числом, повышенными удельным весом

Таблица 3

Характеристика фракции 40—150°, полученной на алюмосиликатном катализаторе в присутствии пентенов

№№ опытов	% пентенов к пентану	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число
144	15	0,7853	1,4205	8,6
145	15	0,7081	1,4029	4,2
146	5	0,7086	1,4045	21,0
90—97	0	0,6908	1,3950	19,5

и коэффициентом рефракции по сравнению со средними характеристиками продуктов превращения пентана без пентенов на алюмосиликатном катализаторе (см. табл. 3).

Некоторое утяжеление продукта и повышение коэффициента рефракции, повидимому, связаны с образованием в большем количестве (чем в случае

чистого пентана) ароматических и нафтеновых углеводородов. Высказанные соображения подтверждаются сравнительными по фракционному составу данными для жидкого продукта реакции, полученного в опытах с добавкой пентенов и без них (см. табл. 4).

Снижение выхода гексановой фракции (с т. кип. до 70°) может быть объяснено алкилированием пентана пентенами.

Превращение пентана на алюмосиликатном катализаторе, активированном фтористым бором. Фтористый бор получался из фтористого кальция и борного ангидрида обработкой смеси их концентрированной серной кислотой по ранее описанной методике (4). Алюмосиликатный катализатор насыщался фтористым бором в трубке при комнатной температуре. Поглощение фтористого бора контролировалось по привесу порции катализатора и прекращалось по достижении постоянного веса. Среднее количество поглощенного имеющимся у нас образцом алюмосиликатного катализатора фтористого бора составляло 7,5—8,5%.

Опыты проводились в автоклаве по обычной методике с той же фракцией *n*-пентана (1). Предварительными опытами было установлено, что начальная температура реакции лежит около 400°.

Приведенные в табл. 5 данные показывают, что фтористый бор не оказывает влияния на выход продуктов реакции,

Таблица 5

Результаты опытов с алюмосиликатом, насыщенным фтористым бором (8,4% фтористого бора по весу к катализатору)

№№ опытов	% катализатора к пентану	Т-ра в °С	Давл. в атм.	Время в час.	Выход продуктов в % к пентану	
					газ	жидкость, 40°
188	10,7	450	340/280	1	11,5	12,2
190	11,1	450	330/280	2	13,2	16,4
193	10,7	450	320/275	2	8,3	12,7
205	10,7	450	340	2	11,4	12,4
210	17,8	450	—	25 мин.	25,2	23,0
		500	575/470			

ски нацело выкипающие до 150°. В наших прежних опытах с чистым алюмосиликатным катализатором без BF₃ (2) жидкие продукты реакции

Таблица 6

Характеристика жидких продуктов реакции, полученных при превращении *n*-пентана на алюмосиликатном катализаторе, насыщенном фтористым бором

№№ опытов	Выкипание фракций > 40° в объемных %			n_D^{20}	d_4^{20}
	до 70°	до 116°	до 150°		
180	20	62,5	94,5	1,4179	0,7328
190	15,6	53,0	90,5	1,4234	0,7396
193	10	43,5	80,0	1,4248	0,7453
205	19	61,4	91,3	1,4280	0,7350
210	—	54	96,5	1,4587	0,7987

Таблица 4

Фракционный состав продукта, выкипающего при температуре 40°

№№ опытов	% пентенов к пентану	Выкипает в % к общему количеству (по объему)		
		до 70°	до 116°	до 150°
144	15	8	40	60
145	15	10	40	65
146	5	14	47	63
89	0	28	48	68

содержали в среднем лишь 60—65 % фракции, кипящей в пределах 40—150°.

Разгонка фракции 40—150° на колонне, эквивалентной по погоноразделительной способности 30 теоретическим тарелкам, показана в виде кривой на рис. 2.

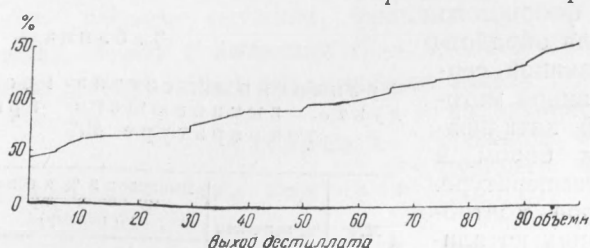


Рис. 2. Кривая разгонки фракции 40—150° (жидкого продукта, полученного на $\text{As} + \text{BF}_3$) $P = 756$ мм

Следует обратить особое внимание на состав газообразных продуктов реакции, образующихся в опытах превращения пентана на алюмосиликатном катализаторе, насыщенном фтористым бором.

Как видно из данных табл. 7, составленной на основании данных разгонки газов на колонне низкотемпературной ректификации, в опытах в присутствии фтористого бора образовывалось значительное количество бутанов, в том числе и изобутана. Без фтористого же бора газообразные продукты практически не содержат углеводородов C_4 .

Таблица 7

Состав газообразных продуктов превращения n -пентана (в % по объему)

Компоненты	Без катализатора			Компоненты	Алюмосиликат с фтористым бором		
	Без катализатора	Алюмо. иликат	Алюмосиликат с фтористым бором		Без катализатора	Алюмосиликат	Алюмосиликат с фтористым бором
Водород	2,5	2,0	3,2	Пропилен	0,3	—	—
Метан	65,2	60,6	19,8	Бутилен	—	—	0,1
Этан	22,3	26,0	20,6	Бутан	—	—	13,0
Этилен	0,1	—	0,1	Изобутан	1,4	1,0	20,6
Пропан	4,6	6,1	22,6	Остаток	3,6	4,3	—

Вопросы, связанные с активацией твердых катализаторов (в том числе алюмосиликатных) фтористым бором, заслуживают дальнейшего систематического исследования.

Поступило
25 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Я. М. Паушкин, И. М. Толчинский, ДАН, **86**, 321 (1952). ² А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Б. А. Кренцель, И. М. Толчинский, ДАН, **86**, 741 (1952). ³ E. C. Hughes, S. M. Darling, Ind. Eng. Chem., **43**, 746 (1951). ⁴ А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, Фтористый бор, как катализатор в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации, М.—Л., 1948. ⁵ R. E. Burk, ам. пат. 2405994 (1946), см. G. Egloff, G. Hulba, Alkylation of Alkanes, N. Y., 1948.