

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

АЛКИЛИРОВАНИЕ ПРОПАНА И *n*-ПЕНТАНА ПРОПИЛЕНОМ
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ
В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

В предыдущей работе ⁽¹⁾ было показано, что в условиях высоких давлений (300—1500 атм.) и температур (400—500°) в присутствии окиси алюминия *n*-бутан вступает в реакцию с пропиленом с образованием сложной смеси жидких углеводородов. Образующийся катализат состоит в основном из предельных углеводородов и вес его больше веса превращенного пропилена. Ожидаемая гептановая фракция катализата была в 2 раза больше октановой или нонановой и имела наименьшее бромное число. 59% этой фракции составлял 3-метилгексан.

Приведенные факты позволяют утверждать, что алкилирование является здесь одним из основных направлений процесса. Эти же критерии наличия реакции алкилирования были приняты нами при изучении взаимодействия пропилена с пропаном и *n*-пентаном. Опыты проводились на той же установке проточного типа по методике, подробно описанной ранее ⁽¹⁾.

В качестве катализатора применялась окись алюминия, пропитанная бифторидом калия (10 вес. %), затем прокаленная в течение 3 час. при 400—420°, дважды обработанная 50% серной кислотой и промытая водой. В каждом опыте применялась свежая порция катализатора в количестве 50 мл.

Алкилирование пропан-пропиленовой промышленной фракции. Термическое алкилирование пропана пропиленом изучалось в работе ⁽²⁾. При деструктивном алкилировании ⁽³⁾ пропана в статических условиях в присутствии фтористого бора и хлористого водорода общая конверсия пропана составляла 10%.

В нашей работе исследовалось алкилирование на примере пропан-пропиленовой фракции. Фракционированием на колонке Подбильняка было установлено, что во взятой смеси содержится 12,3 объемн. % пропилена, остальное — пропан и незначительное количество жидких углеводородов. От следов сернистых соединений газ освобождался пропуском через спиртовой раствор хлорамина Т.

Распределение выхода катализата по фракциям, приблизительно соответствующим гексановой (до 75°), гептановой (75—100°) и октановой (100—125°), дано в табл. 1, опыты 1—3. Из таблицы видно, что в процессе взаимодействия пропилена с пропаном при 450—460° под давлением в 500 атм. выход ожидаемой гексановой фракции примерно в 1,5—2 раза превосходит выход других фракций, а содержание непредельных в ней ниже, чем в других фракциях.

Катализат, полученный в опыте 2, был разогнан на колонке в 47 теоретических тарелок. В процессе разгонки (см. рис. 1) была отобрана фракция, кипящая в узком интервале температур 58—61°, в количестве 14 объемн. % от алкилата. Бромное число ее равно было 26. После удаления непредельных хроматографированием 15 мл узкой фракции на силикагеле было получено 10 мл вещества с d_4^{20} 0,6548 и n_D^{20} 1,3720. Эти свойства близки к

свойствам 2-метилпентана. Методом комбинационного рассеяния света было определено, что в этом продукте содержится 95% 2-метилпентана, охарактеризованного по частотам в см^{-1} : 446; 815; 894; 1039; 1149; 1174 и 1300. Из 13 мл другой узкой фракции с т. кип. 67—70°, выделенной в процессе разгонки после двукратного пропускания через колонку с силикагелем, было получено 5,3 мл вещества с d_4^{20} 0,6735 и n_D^{20} 1,3800. Эти свойства соответствуют *n*-гексану, что подтверждается также характерными частотами спектра комбинационного рассеяния света: 826; 893; 901; 1040; 1140; 1304 см^{-1} .

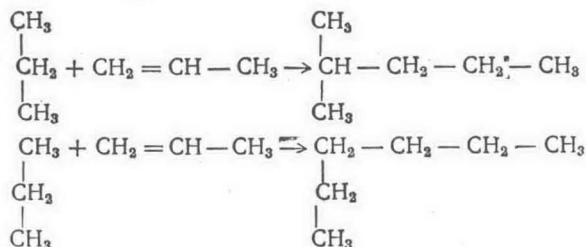
Таблица 1

№№ опытов	Условия опыта					Характеристика алкилатов по фракциям						
	содерж. пропилена в смеси, вес. %	т-ра в °C	давление в атм.	объемн. скор. в л жидк. на 1 л катализатора в час	Выход алкилата на взят. пропилен в объемн. %	до 76°		76—100°		100—150°		остаток в объемн. %
						бромн. число	содерж. в алк. объемн. %	бромн. число	содерж. в алк. объемн. %	бромн. число	содерж. в алк. объемн. %	
1	26,0	460	500	3,8	80	35	30,2	49	14,5	49	15,7	43,0
2	12,6	460	500	4,6	—	—	32,0	60	20,0	76	22,0	23,0
3*	12,6	450	500	—	—	—	бромное число алкилата 37					—
						37—76°		76—100°		100—125°		
4	20,7	450	500	2,8	123	85	9,7	78	13,5	52	26,6	50,1
5	20,7	470	1000	2,9	167	38	17,1	43	9,7	23	24,0	49,5
6	18,5	440	1700	2,8	—	67	14,0	64	5,4	26	23,1	57,5
7	21,2	475	350	6,3	123	—	25,0	—	6,7	44	22,0	46,5
8	21,2	435	500	2,7	137	75	15,7	70	7,7	41	22,0	50,0
9	20,0	435	500	2,1	122	64	20,8	82	5,7	37	21,2	52,3
10	21,2	490	500	6,5	104	44	16,0	45	10,0	31	25,0	48,4
11**	—	450	500	3,4	—	—	15,6	59	14,6	34	23,0	47,0

* Опыт в отсутствие катализатора.

** Опыт с *n*-пентаном.

Таким образом, реакции взаимодействия между пропаном и пропиленом можно выразить уравнениями:



Выход 2-метилпентана составляет 37%, а *n*-пентана 20 объемн. % от гексановой фракции или, соответственно, 11,8 и 6,4% от алкилата.

Опыт 1 был проведен в таких же условиях, как и опыт 2, но содержание пропилена в исходной смеси с пропаном было значительно больше — 26%. На долю гексановой фракции в этом опыте приходится 30,2 объемн. % полученного катализатора. Количество остатка, выкипающего при температуре выше 150°, здесь составило 43 объемн. % катализатора, т. е. в 2 раза больше, чем в опыте с 12% пропиленом. В отсутствие катализатора в этих условиях нормальный ход процесса нарушался вследствие образования твердых полимеров, закрывавших отверстие вентиля.

Алкилирование *n*-пентана пропиленом. Термическое и каталитическое деструктивное алкилирование *n*-пентана в статических условиях изучалось Я. М. Паушкиным⁽⁴⁾ с сотр. В оптимальных условиях конверсия *n*-пентана в жидкие углеводороды составляла 23%.

Наши опыты по алкилированию *n*-пентана пропиленом проводились при давлениях в 350—1700 атм. в интервале температур 435—490°. Содержание пропилена в смеси с пентаном составляло 18,5—21,2 вес. %. Пентан был приготовлен гидрированием пиперилена и имел т. кип. 36—37°, n_D^{20} 1,3592, d_4^{20} 0,6322, бромное число 3.

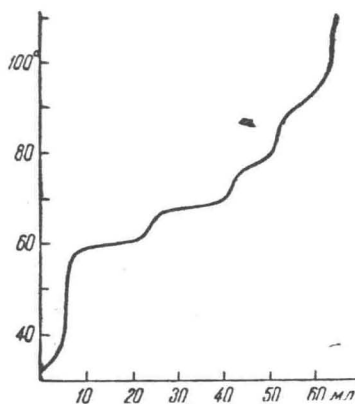


Рис. 1

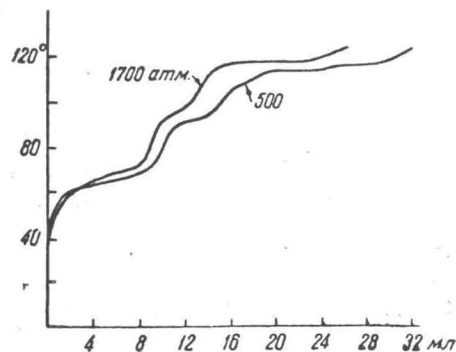


Рис. 2

Из табл. 1 (опыты 4—11) видно, что и в процессе алкилирования *n*-пентана выход ожидаемой октановой фракции превышает выход других фракций. Повышение давления с 350 до 1000 атм. приводит к увеличению выхода катализата со 123 до 167%, считая на взятый в реакцию пропилен.

При повышении давления от 500 до 1700 атм. содержание октановой фракции в катализате не возрастает. Бромное число ее снижается с 44 до 24, вероятно, вследствие уменьшения крекинга. Последнее подтверждается тем, что гептановая фракция, являющаяся продуктом реакции крекинга, в катализате опыта 4 в 2 раза меньше, чем в опыте 6. Кроме того, в опыте 6 при 1700 атм. совершенно отсутствует отложение угля на катализаторе.

Таблица 2

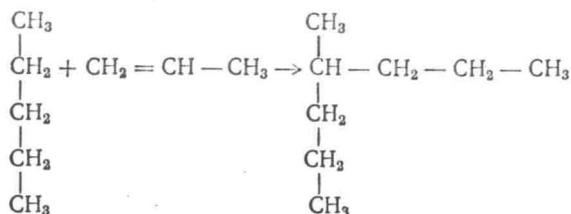
Т. кип. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Содерж. во фракции в объемн. %
100,0—115,5	1,4008	0,7155	13,0
115,5—116,3	1,3993	—	6,2
116,3—117,8	1,3989	0,7098	55,7
117,8—126,0	1,4011	0,7148	21,6

При повышении температуры с 435 до 490° количество газообразных продуктов крекинга увеличивается в 4 раза. Углеродное число газообразных продуктов равно 3,8, что указывает на наличие в них бутана. Как видно из табл. 1 (опыты 4—10) и кривых фракционирования (рис. 2), на долю октановой фракции приходится 21—26 объемн. % образующегося в процессе катализата. Около 50% октановой фракции выкипает в узком интервале 117—119°.

С целью более детального исследования состава октановой фракции катализаты, полученные в опытах 4, 6, 8 и 9, были соединены вместе и подвергнуты двукратному хроматографированию на силикагеле. При этом была выделена фракция предельных углеводородов с n_D^{20} 1,3998. Фракции, полученные при разгонке ее на колонке в 47 теоретических тарелок, приведены в табл. 2. Как видим, свыше 55% предельных углеводородов октановой фракции выкипает в узком интервале температур 116—118°. Физи-

ческие константы и спектры комбинационного рассеяния света (частоты: 318; 738; 821; 873; 910; 949; 1042; 1076; 1151; 1171; 1301; 1442 и 1462 см⁻¹) этого продукта отвечают 4-метилгептану.

Таким образом, реакция алкилирования *n*-пентана пропиленом может быть представлена схемой:



Методом комбинационного рассеяния света по частотам: 821; 874; 895; 961; 1040; 1076; 1147; 1167; 1302; 1444 и 1464 см⁻¹ установлено также наличие во фракции 118—125° 3-метилгептана.

В условиях процесса *n*-пентан может крекироваться с образованием олефинов и жидких углеводородов (4). Поэтому был проведен опыт 11 с одним *n*-пентаном в отсутствие пропилена при 450° и 500 атм. При этом 7 вес. % его превратились в вышекипящие жидкие углеводороды, т. е. приблизительно в 3 раза меньше, чем при алкилировании *n*-пентана пропиленом.

Фракции катализаторов, полученные при алкилировании пентана пропиленом, с т. кип. выше 100° показывали положительную формалитовую реакцию. Поэтому была сделана попытка выделить из них ароматические углеводороды. Была применена методика разделения углеводородов на силикагеле (5). Фракция с т. кип. 100—125°, полученная в опытах 6 и 9, содержала лишь следы ароматических углеводородов. Части алкилатов с т. кип. выше 125°, полученные в опытах 5, 8, 9 и 10, были соединены вместе и разогнаны в вакууме при 5 мм. Полученные при этом первые три фракции были подвергнуты хроматографическому разделению на силикагеле (см. табл. 3).

Из табл. 3 видно, что во фракциях, кипящих выше 125° (760 мм), содержатся значительные количества ароматических углеводородов. С повышением температуры кипения фракции содержание в ней ароматических углеводородов возрастает и во фракции 65—100° (при 5 мм рт. ст.) достигает 28 объемн. %.

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

Поступило
3 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Фрейдлин, А. Баландин, Н. Назарова, ДАН, 96, № 5, 1011 (1954). ² F. E. Frey, C. C. Oberfill, Refiner Natural Gasoline, 18, 486 (1939). ³ E. C. Hughes, W. G. Darling, Ind. Eng. Chem., 43, 746 (1951). ⁴ Я. М. Паушкин, А. В. Толчиев и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 260 (1953). ⁵ Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ и др., ДАН, 27, 658 (1940).