

К. В. ТОПЧИЕВА, В. А. ДОРОГОЧИНСКАЯ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ *n*-ГЕКСАНА НА ПЛАТИНИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ Y, ГРАНУЛИРОВАННОМ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 29 VI 1972)

Изопарафиновые углеводороды являются необходимой составной частью современных моторных топлив. Этим объясняется возрастающий интерес к технологическим процессам получения этих углеводородов, в частности, к изомеризации нормальных парафинов. Приведенные в качестве примера (табл. 1) антидетонационные свойства углеводородов C_6 показывают большие преимущества изогексанов, особенно диметилбутанов, по сравнению с *n*-гексаном; определенные в чистом виде октановые числа метилпентанов выше октанового числа *n*-гексана на 48—50 пунктов, а диметилбутанов почти на 70 пунктов. В случае добавления 0,8 мл/л тетраэтилсвинца (ТЭС) октановые числа диметилбутанов достигают 106—113 пунктов.

Как известно, реакция изомеризации *n*-гексана может протекать в широком интервале температур. Однако понижение температуры благоприятствует образованию диметилбутанов: в равновесных условиях при температуре 375° содержание диметилбутанов достигает 22,8%, при 300° 27,8%, при 250° 32,3%. В соответствии с этим с понижением температуры реакции улучшаются антидетонационные свойства изомеров.

Таблица 1

Антидетонационные свойства гексанов (1)

Гексаны	Т-ра кип., °С	Октановые числа *	
		без добавки ТЭС	с добавкой 0,82 мл/л ТЭС
<i>n</i> -Гексан	69	26,2/24,8	65,2/65,3
2-Метилпентан	60	73,5/73,4	91,1/93,1
3-Метилпентан	63	74,3/74,5	91,3/93,4
2,2-Диметилбутан	50	93,4/91,8	113,1/106,0
2,3-Диметилбутан	41	94,5/103,5	112,1/113,0

* Цифры слева от черты — моторный метод, справа — исследовательский.

Изомеризация *n*-гексана может осуществляться на хлористом алюминии, сульфиде вольфрама и других катализаторах. В последнее время большое внимание обращается на использование для этой цели цеолитов (2-4), содержащих металлы VIII группы. Обычно применяются цеолиты, гранулированные с помощью связующих веществ, чаще всего глины. Эти вещества не только уменьшают концентрацию цеолита в катализаторе, но и, как правило, активируют нежелательные побочные реакции и, прежде всего, реакцию крекинга.

В связи с разработанным в (5) способом грануляции цеолитов без связующих веществ представлялось интересным испытать их в качестве основы катализаторов изомеризации парафинов и, в частности, *n*-гексана. Испытания проводили на опытной лабораторной установке проточного типа

Таблица 2

Влияние различных катионных форм цеолита Y на активность Pt-цеолитного катализатора без связующего

Ионообмен- ная форма	Степень ионного обмена, экв. %	Выход продуктов реакции, вес. %			Ионообмен- ная форма	Степень ионного обмена, экв. %	Выход продуктов реакции, вес. %		
		C ₁ —C ₅	изо-C ₆	всего			C ₁ —C ₅	изо-C ₆	всего
SiO ₂ : Al ₂ O ₃ = 3,8					SiO ₂ : Al ₂ O ₃ = 4,8				
NaY	—	0,7	1,94	2,6	NaY	—	1,1	2,0	3,1
NaCaY	84,0	3,1	34,0	37,1	NaCaY	84,0	6,0	50,5	56,5
CaY	95,0	5,0	36,2	41,2	CaY	96,0	5,0	58,0	63,0
CaHY	92,0	6,0	48,0	54,0	CaHY	96,5	7,6	62,8	70,4
HY	95,0	3,0	52,0	55,0	HY	96,0	16,7	61,9	77,6

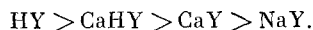
с рабочим объемом реактора 20 мл. В качестве сырья использовался гексан следующего состава: *n*-гексан 98,5%, 2-метилпентан 0,6%, 3-метилпентан 0,9%. При сопоставительном испытании различных образцов катализаторов опыты проводили при температуре 350°, давлении водорода 30 ат., объемной скорости 1 час⁻¹, мольном соотношении H₂: *n*-C₆H₁₄ = 5,5.

Первая серия опытов была проведена на различных формах цеолита Y без связующего, имеющего соотношение SiO₂ / Al₂O₃ = 3,8 и содержащего 0,5% Pt. Нанесение платины на цеолит осуществлялось из водных растворов тетрааминоплатохлорида.

Результаты опытов (табл. 2) показали, что натриевая форма цеолита практически неактивна. Введение вместо Na⁺ 84% катиона Ca²⁺ увеличивает выход изомеров гексана до 34%, а почти полная замена Na⁺ на Ca²⁺ не оказывает дальнейшего существенного влияния. Более активной оказалась смешанная форма CaHY: при введении 67,5% NH₄⁺ в Ca-форму с последующей прокалкой с целью декатионирования; выход изогексанов достиг 48% при образовании продуктов крекинга 6,0%.

Из изученных образцов катализаторов наибольшую активность проявил почти полностью декатионированный образец HY: выход изогексанов в условиях испытания оказался равным 52% при 3% образования продуктов крекинга.

Таким образом, испытанные образцы по активности расположились в следующем порядке:



Кроме формы цеолита на активность платиноцеолитных катализаторов в реакции изомеризации *n*-гексана существенное влияние оказывает величина соотношения SiO₂ / Al₂O₃. Это видно из данных, приведенных в табл. 2 и характеризующих активность катализаторов, которые приготовлены на основе цеолита Y без связующего с высоким соотношением SiO₂ / Al₂O₃, равным 4,8, и содержат 0,5% Pt, нанесенной указанным выше способом.

Выход изогексанов на активных формах цеолита возрос с 34—52% при соотношении SiO₂ / Al₂O₃ = 3,8 до 50—63% при соотношении SiO₂ / Al₂O₃ = 4,8. Как и в предыдущем случае, наиболее активными оказались формы CaHY и HY. Однако при испытании HY при температуре 350° выявилась его повышенная активность не только в реакции изомеризации, но и в крекинге; выход углеводородов C₁—C₅ достиг 16,7%.

Последующие исследования показали, что в случае снижения температуры реакции на 20° на этом катализаторе удается в значительной степени затормозить реакцию крекинга: выход легких углеводородов C₁—C₅ уменьшается в четыре раза — с 16,7 до 4,4% при выходе изогексанов 63,3%. Детальное изучение различных методов нанесения платины на цеолиты позволило найти пути к дальнейшему повышению активности катализаторов. Из числа опробованных методов наилучшим оказался метод

Активность платино-цеолитного катализатора, синтезированного на основе цеолита CaHY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$) без связующего путем взаимодействия с хлоркальциевым раствором тетрааминоплатохлорида

Показатели	Т-ра, °C	Выход продуктов реакции, вес. %			Состав изомеризата гексана, %			
		C ₁ -C ₅	изо-C ₆	всего	2,2-ДМБ	2,3-ДМБ	2-МП	3-МП
Расчетные в равновес- ных условиях ⁽⁴⁾	330	—	79,7	79,7	20,9	11,0	41,1	27,0
Фактически достигну- тые	290	0,3	42,9	43,2	16,3	9,7	42,7	31,3
	310	1,0	67,6	68,6	16,2	9,7	42,7	31,4
	330	2,7	74,0	76,7	16,2	9,5	42,8	31,4
	350	15,5	64,3	79,8	16,1	9,4	43,0	31,5

ионного обмена катиона цеолита на катион платины в хлоркальциевом растворе тетрааминоплатохлорида. Этот метод обеспечивал равномерность распределения платины по объему гранулы цеолита.

Полученные результаты (табл. 3) были близки к равновесным показателям. В частности, при незначительном крекинге (2,7%) выход изогексанов при 330° достиг 74%, что составляет свыше 93% от равновесного. Высока активность синтезированного катализатора и при 310° — выход изомеров гексана равен 67,6% при величине крекинга 1%.

Таким образом, приготовленные в оптимальных условиях ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$, применение для ионного обмена хлоркальциевого раствора тетрааминоплатохлорида) катализаторы на основе цеолитов Y без связующего вещества обладают высокой изомеризирующей активностью при температурах на 20—40° ниже обычно применяемых для катализаторов такого типа, причем реакция крекинга практически полностью заторможена.

Грозненский нефтяной
научно-исследовательский институт

Поступило
19 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. G. Lovell, Knocking, Characteristics of Hydrocarbons, APY Project 45, 1948.
² X. М. Миначев, В. И. Гаранин, Л. И. Пигузова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 24 (1966). ³ X. М. Миначев, В. И. Гаранин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1001. ⁴ J. A. Rabo, P. E. Pickert, R. L. Mays, Ind. and Eng. Chem., 53, 733 (1961).
⁵ Я. В. Мирский, А. З. Дорогощичский, ДАН, 170, 644 (1966).