

СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН

РАЗДЕЛЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ *n*-АЛКАН — *n*-АЛКЕН-1 НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

Настоящая работа, являющаяся продолжением предыдущей [1], посвящена исследованию адсорбции двухкомпонентных смесей *n*-октан — *n*-октен-1, *n*-нонан — *n*-нонен-1 и додекан — додецен-1 на молекулярных ситах типов CaA, CaX и NaX в паровой фазе с целью изучения возможностей применения синтетических цеолитов для выделения нормальных алкенов среднего молекулярного веса из их смесей с *n*-алканами.

Экспериментальная часть

Чистота исходных углеводородов составляла 94—100% (табл. 1).

Дополнительные опыты проводились с гептеном-2, состоящим из 20% *транс*- и 80% *цис*-изомеров, и *цис*- и *транс*-октенами-4. *Транс*-октен-4 содержал в качестве примеси 16,9% *цис*-изомера, чистота *цис*-октена-4 составляла 100%.

Таблица 1

Характеристика исходных углеводородов

Углеводороды	Т. кип., °С	Чистота, %	Метод анализа *	Примеси
<i>n</i> -Октан	125,6	100	1	
<i>n</i> -Нонан	150,7	96,2	1	
<i>n</i> -Додекан	214,5	97,0	2	
<i>n</i> -Октен-1	121,3	94,2	1	5,3% октен-2 (<i>цис</i> + <i>транс</i>)
<i>n</i> -Нонен-1	146,9	96,7	1 и 3	
<i>n</i> -Додецен-1	213,4	95,8	2	2,9% додецен-2 (<i>цис</i> + <i>транс</i>)

* 1 — капиллярная газовая хроматография; 2 — газохроматографический анализ на насадочной колонке; 3 — комбинированный метод.

Углеводороды C₈—C₉ анализировались на хроматографе «Хром-2». Применялись: 45-метровая капиллярная колонка (диаметр 0,2 мм) с триэтиленгликольдибутиратом или 80-метровая колонка со скваланом при 20—60° С, скорость азота — 0,5—1 мл/мин, разделение потоков 1:200 (см. табл. 1, метод 1). Некоторые анализы проводились комбинированным методом [2], состоящим в предварительном разделении *цис-транс*-

изомеров на 2-метровой насадочной колонке с раствором AgNO_3 в триэтиленгликоле (УХ-1) и в последующем анализе полученных *цис-транс*-групп на капиллярной колонке (метод 3 в табл. 1). Анализ C_{12} углеводородов осуществлялся на хроматографе УХ-1 (6-метровая колонка) с полифениловым эфиром (25%) на силцеле С-22 (фракция 60/72 меш), скорость гелия — 50 мл/мин (см. табл. 1, метод 2). Применялись следующие синтетические цеолиты с Горьковской опытной базы ВНИИ НП.: СаА Ц-202-249, СаХ Ц-202-255 и NaХ Ц-202-254. В качестве связующего применена глуховская глина.

Описание аппаратуры и методики в [1]. Более подробное исследование динамики сорбции и десорбции проводилось в аналогичной аппаратуре более большого объема. В этом случае в стеклянный адсорбер (длина 740 мм, диаметр 21 мм) помещалось 40—50 г цеолита (размером зерен 0,25—0,5 мм); количество исходной пробы составляло 20—35 г. Адсорбат и десорбат собирались отдельными фракциями. Адсорбция смесей углеводородов C_8 , C_9 и C_{12} проводилась соответственно при 150, 180 и 200—230° в атмосфере аргона. Десорбция осуществлялась водяным паром при 100° в токе аргона. C_{12} углеводороды десорбировались при 230°. Состав десорбатов смесей C_9 и C_{12} более подробно не исследовался. Для каждого опыта применялись новые цеолиты.

Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены некоторые характерные материальные балансы опытов с маленьким адсорбером. Для сравнения приводятся данные и для смесей *n*-гептан — гептен-1.

Таблица 2

Материальные балансы некоторых опытов

Цеолит	Компоненты смеси	Содержание алкена-1, %	Температура адсорбции, °С	Количество адсорбата (% от веса цеолита)	Количество десорбата (% от адсорбата)
СаА	Гептан, гептен-1	17,2	100	8,5	72
СаХ	Гептан, гептен-1	22,0	100	11,2	91,2
NaХ	Гептан, гептен-1	27,8	100	12,9	91,1
СаА	Октан, октен-1	27,9	150	6,9	77,2
NaХ	Октан, октен-1	20,5	150	9,8	97,1
СаА	Нонан, нонен-1	18,3	180	7,7	63,9
NaХ	Нонан, нонен-1	18,3	180	10,9	87,3
СаА	Додекан, додецен-1	18,7	230	6,5	38,9
СаА	Додекан, додецен-1	46,9	230	7,0	0
NaХ	Додекан, додецен-1	22,8	230	10,5	65,5

Как видно из табл. 2, количество адсорбата для цеолитов СаА, СаХ и NaХ составляет 7—9, 11 и 10—13% соответственно. Эти результаты хорошо согласуются с данными об адсорбционной емкости этих цеолитов. Количество адсорбата несколько уменьшается с увеличением молекулярной массы углеводородов от C_7 до C_{12} . Выход десорбата также зависит от типа цеолита и молекулярной массы углеводородов и составляет для СаА и NaХ 60—70 и 70—97% соответственно (рис. 1). При повышении содержания *n*-алкена-1 в исходной смеси количество десорбата уменьшается. Это связано с протеканием нежелательных побочных реакций главным образом полимеризации в олефиновой части. Более низкий вы-

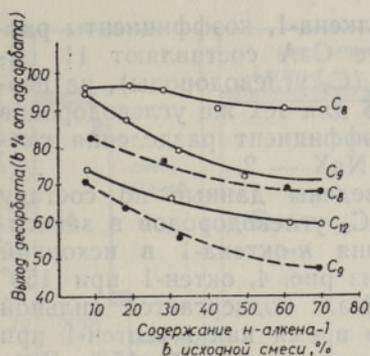


Рис. 1. Выход десорбата с цеолитов CaA и NaX.
— — — CaA; — NaX.

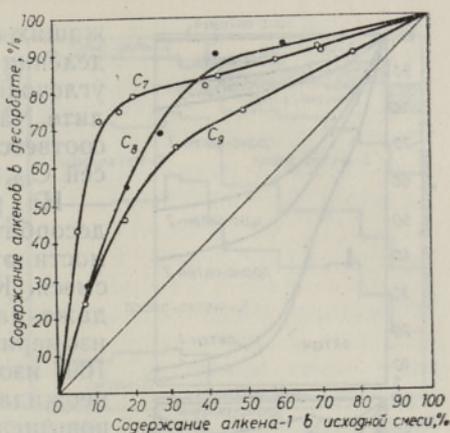


Рис. 2. Адсорбция двухкомпонентных смесей *n*-алкан — *n*-алкен-1 C₇—C₉ на цеолите CaA Ц-202-249.

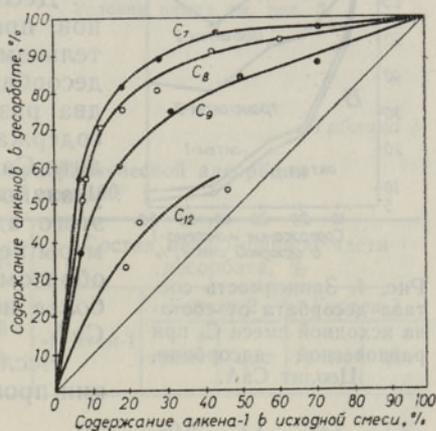


Рис. 3. Адсорбция двухкомпонентных смесей *n*-алкан — *n*-алкен-1 C₇—C₉ и C₁₂ на цеолите NaX Ц-202-254.

ход десорбата для углеводородов C₉ объясняется, по-видимому, слишком низкой температурой десорбции для этих смесей (100°). Смесь додекан — додецен-1 десорбируется частично даже при 200—230° с выходами с цеолита NaX — 60—66%, а с CaA — 0—40%. Общие потери на цеолите NaX минимальны, как это было указано уже Г. Петряевой и др. [3] для смесей гексан — гексен-1. Десорбция углеводородов C₁₂ с цеолита CaA при 230° в зависимости от состава исходной смеси вообще не происходит или происходит с большими трудностями, а с цеолита NaX — сопровождается крекингом. Количество более легкокипящих продуктов в десорбате в последнем случае доходит до 35%. Смеси, содержащие *n*-додецена-1 более 20%, с цеолита CaA не десорбировались при условиях, выбранных нами в данной работе.

На рис. 2 и 3 изображена зависимость состава десорбата от исходной смеси при равновесной адсорбции смесей *n*-алкан — *n*-алкен-1 C₈ и C₁₂ на цеолитах CaA и NaX в паровой фазе. Селективность цеолитов относительно нормальных алкенов уменьшается с повышением молекулярной массы алкена. Десорбат с цеолита NaX содержит в среднем на 5—15% больше *n*-алкенов по сравнению с десорбатом с цеолита CaA. На обоих цеолитах обогащение сорбата додеценом происходит значительно хуже, чем более низкокипящими алкенами. Десорбаты, полученные из исходных смесей, содержащих 10 и 30% додецена-1 с цеолита NaX, содержат 23 и 48% додеценов. В то же время суммарное содержание *n*-алкенов в десорбатах, полученных из соответствующих смесей *n*-алкан — *n*-алкен-1 C₇, C₈ и C₉, составляет 66 и 91, 62 и 85, 45 и 73%.

Цеолит NaX характеризуется наивысшими коэффициентами разделения (рассчитанные по составу десорбата), которые уменьшаются с увеличением молекулярной массы разделяемой смеси. Для смесей, содер-

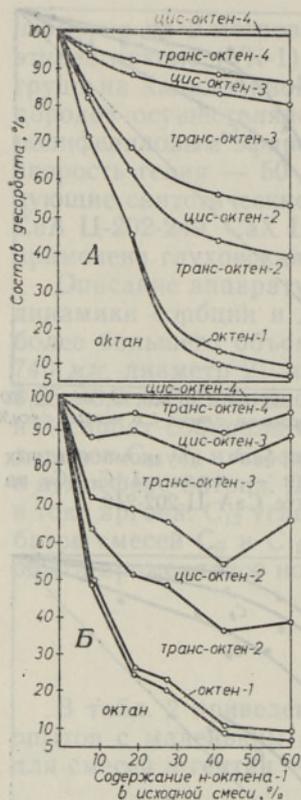


Рис. 4. Зависимость состава десорбата от состава исходной смеси C_8 при равновесной адсорбции. Цеолит СаА.

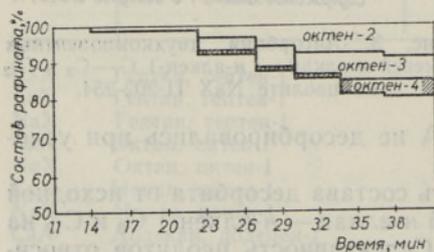


Рис. 5. Изменение состава рафината со временем адсорбции смеси n -октан — n -октен-1 (19% в исходной смеси) на цеолите СаА при температуре 150°. Количество адсорбата — 6,8% (от веса цеолита), выход десорбата — 83% (от веса адсорбата).

до 1%. Распределение изомерных нормальных октенов в десорбате с цеолита NaX изображено на рис. 7. Первыми десорбируются октен-1, транс-октены-2, -3, -4 и цис-октен-2. Цис-октены-3 и -4 появляются в десорбате позже и их содержание в первых фракциях десорбата незначительно.

жащих 8—20% n -алкена-1, коэффициенты разделения на цеолите СаА составляют 11 (C_7 углеводороды) и 4 (C_8 углеводороды), на цеолите NaX — 12 и 6 для тех же углеводородов соответственно. Коэффициент разделения смесей C_{12} на цеолите NaX — 2.

На рис. 4 приведены данные по составу десорбатов смесей C_8 углеводородов в зависимости от содержания n -октена-1 в исходной смеси. Как видно из рис. 4, октен-1 при 150° даже на цеолите NaX подвергается сильной изомеризации, в то время как n -гептен-1 при 100° изомеризовался в пределах 7—15%. Этот неожиданный результат может быть объяснен повышенной каталитической активностью сорбента при 150°, в частности глуховской глины, присутствующей в цеолите в качестве связующего.

Десорбат состоит из всех изомеров n -октенов, причем n -октен-1 присутствует в незначительном количестве. В отличие от цеолита СаА десорбат с цеолита NaX содержит примерно в два раза больше цис-октена-2. Более высокое содержание транс-изомеров в десорбатах с цеолита СаА может быть объяснено, как уже ранее указано [1], меньшими размерами «окон» пор этого адсорбента. Возникая в порах, цис-изомеры не могут выйти и десорбируются главным образом транс-формы. Это сопровождается более низкими выходами десорбата с цеолита СаА.

Исследование динамики адсорбции и десорбции проводилось со смесями n -октан — n -октен-1.

Общие закономерности, обнаруженные нами для этих углеводородов, аналогичны предложенным Г. Петряевой и др. [3] для гексан-гексеновых смесей. В результате селективной адсорбции октена-1 в первых фракциях рафината присутствует только n -октан (рис. 5). После насыщения цеолита октеном выходит и смесь нормальных октенов, содержание которых возрастает до первоначальной концентрации в исходной смеси. В первую очередь водяным паром десорбируется n -октан, со временем десорбат обогащается n -октенами до 97—99% (рис. 6) и концентрация n -октана понижается

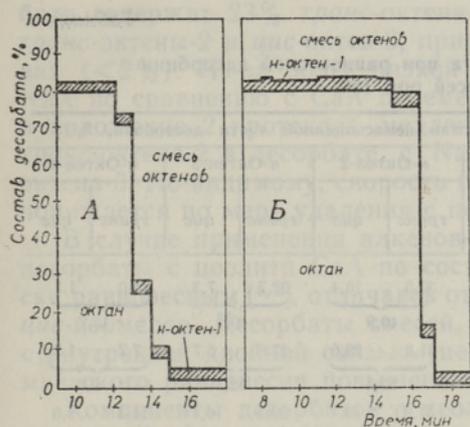


Рис. 6. Изменение состава десорбата со временем десорбции. Характеристика опыта на рис. 5. Для цеолита NaX количество адсорбата — 10,6% и выход десорбата — 96%.

А — CaA; Б — NaX.

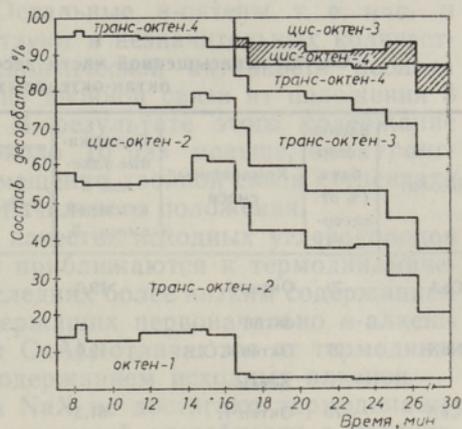


Рис. 7. Изменение состава ненасыщенной части десорбата со временем десорбции. Цеолит NaX.

Условия опыта см. рис. 5.

Таблица 3

Состав ненасыщенной части десорбата при равновесной адсорбции гептан-гептеновых смесей при 100°

Цеолит	Выход десорбата (% от адсорбата)	Компоненты исходной смеси	Содержание гептенов в исходной смеси, %	Состав ненасыщенной части десорбата, %				
				Гептен-1	Гептен-2		Гептен-3	
					транс	цис	транс	цис
CaX	65	Гептен-1, гептан	70	18,6	40,5	7,1	32,1	1,7
					47,6		33,8	
NaX	85	Гептен-1, гептан	70	92,6	2,5	4,9	—	—
					7,4			
NaX	98	Гептен-1, гептан	8,7	91,1	4,9	4,0	—	—
					8,9			
CaA	44	транс-Гептен-2, цис-гептен-2	20 80	4,8	36,2	21,8	33,1	4,1
					58,0		37,2	
—	—	Гептен-1 при 190°*	—	3,0	48,5		48,5	
—	—	Гептен-1 при 197°*	—	3,0	31,8	15,1	37,2	12,9
					46,9		50,1	

* Составы термодинамически равновесных смесей из гептена-1 по данным литературы [4, 5].

Десорбат с цеолита CaX содержит вещества с молекулярным весом 217—295, которые по элементарному анализу содержат 11—13% кислорода.

Таблица 4

Состав ненасыщенной части десорбата при равновесной адсорбции октан-октеновых смесей при 150°

Цеолит	Выход десорбата (% от адсорбата)	Компоненты смеси	Содержание алкенов в исходной смеси, %	Состав ненасыщенной части десорбата, %						
				n-Октен-1	n-Октен-2		n-Октен-3		n-Октен-4	
					транс	цис	транс	цис	транс	цис
СаА	70	Октен-1,	19,0	3,4	30,5	10,4	32,7	7,3	14,0	1,7
		октан			40,9		40,0		15,7	
NaX	97	Октен-1,	19,0	2,9	31,8	23,6	27,0	5,7	7,7	1,3
		октан			55,4		32,7		9,0	
СаА	70	Октен-1,	61,3	3,1	31,9	13,7	29,3	6,1	14,3	1,6
		октан			45,6		35,4		15,9	
NaX	90	Октен-1,	61,3	3,2	30,8	28,6	24,6	6,2	5,6	1,0
		октан			59,4		30,8		6,6	
СаА	71	транс-Октен-4,	25,0	<1*	28,4	7,1	25,8	10,0	19,0	6,4
		цис-октен-4	4,2	35,5		35,8		25,4		
NaX	84	транс-Октен-4,		<1*	1,8	1,0	23,3	1,8	45,2	21,0
		цис-октен-4, октан			2,8		25,1		66,2	
СаА	71	цис-Октен-4,	22,4	<1*	27,5	10,2	24,8	8,5	17,6	11,4
		октан			37,7		33,3		29,0	
СаА без связующего, из ГрозНИИ	80	Октен-1,	29,7	14,5	34,5	15,5	23,1	3,6	7,5	1,3
		октан			50,0		26,7		8,8	
NaX без связующего, партия Б-938-979 из ГрозНИИ	73	Октен-1,	30,1	3,1	30,7	15,2	30,4	4,6	13,8	2,2
		октан			45,9		35,0		16,0	
—	—	Октен-1**		2,5	39		39		10,5	

* <1 — n-октен-1 не обнаружен.

** Состав термодинамически равновесной смеси из октана-1 при 190° [4].

При равновесной адсорбции смесей, содержащих n-алкены-2 и -4 (транс- и цис-гептены-2, цис- и транс-октены-4), было обнаружено перемещение двойной связи не только к середине цепи, а также с середины к концу (табл. 3 и 4). С целью сравнения приведены результаты для некоторых смесей с алкенами-1.

Из смеси цис-транс-гептенов-2 на цеолите СаА образуются как цис-транс-гептены-3, так и гептен-1 (~5%).

В десорбате с цеолита СаА смеси, состоящей первоначально из 25% транс-октана-4, 4,2% цис-октана-4 и 70,8% октана, присутствуют в почти равных количествах октены-2 и -3, при этом преобладают транс-изомеры (à 16—17% в десорбате). Главным компонентом десорбата той же исходной смеси с цеолита NaX является октен-4, т. е. исходный углеводород, но он подвергается цис-транс-изомеризации, в результате чего содержание цис-изомера доходит до 21%. Олефиновая часть этого десор-

бата содержит 23% *транс*-октена-3. Остальные *n*-октены, т. е. *цис*- и *транс*-октены-2 и *цис*-октен-3, присутствуют в незначительных количествах (<2%). Из-за более низкой каталитической активности цеолита NaX по сравнению с CaA перемещение двойной связи из положения 3 в положение 2 протекает медленно. В результате этого содержание *транс*-октена-2 в десорбате с NaX около 10 раз меньше, чем *транс*-октена-3. По-видимому, скорость перемещения двойной связи ступенчато понижается по мере удаления с первоначального положения.

В случае применения алкенов-1 в качестве исходных углеводородов десорбаты с цеолита CaA по составу приближаются к термодинамически равновесным [4, 5], отличаясь от последних более низким содержанием *цис*-изомеров. Десорбаты смесей, содержащих первоначально *n*-алкены с внутренней двойной связью (цеолит CaA), отличаются от термодинамического равновесия повышенным содержанием исходных алкенов.

Компоненты десорбатов с цеолита NaX не достигают термодинамического равновесия. Уменьшение разделяющей способности с увеличением молекулярной массы разделяемых углеводородов, нежелательные побочные реакции (полимеризация, изомеризация) и трудности при десорбции являются главными препятствиями применения указанных цеолитов для препаративного выделения *n*-алкенов среднего молекулярного веса с целью получения чистых углеводородов из сложных углеводородных смесей при выбранных нами условиях. Возможно, что проведение процесса при более мягких условиях (адсорбция в жидкой фазе, десорбция в вакууме) открывает некоторые новые возможности в этой области. Цеолиты типа NaX могут быть применены при разделении более простых смесей углеводородов C₆—C₇.

Выводы

1. Разделяющая способность цеолитов CaA и NaX в отношении двухкомпонентных смесей *n*-алкан — *n*-алкен-1 уменьшается с повышением молекулярной массы углеводородов, в частности выше C₉, и становится незначительной для C₁₂ смесей. Вместе с тем затрудняется и десорбция водяным паром.
2. Десорбция смесей, содержащих алкены C₁₂, водяным паром протекает с низкими выходами (не более 55% от адсорбата на цеолите NaX) и сопровождается нежелательными побочными реакциями (крекинг).
3. На цеолитах CaA и NaX протекают реакции перемещения двойной связи как с конца цепи к центру, так и в обратном направлении, а также взаимные превращения *цис-транс*-конфигурации. Каталитическая активность цеолита NaX при 100° незначительна, но она сильно увеличивается при повышении температуры до 150°.
4. Цеолиты NaX могут быть применены для разделения простых смесей более низкокипящих углеводородов (C₆—C₇).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим, Геол., **16**, 313 (1968).
2. Эйзен О., Ранг С., Эйзен Ю., Изв. АН ЭССР, Хим, Геол., **15**, 77 (1967).
3. Петряева Г. С., Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И., Докл. АН СССР, **172**, 361 (1967).
4. Asinger F., Fell B., Erdöl und Kohle, **19**, 177 (1966).
5. Кабо Г. Я., Андреевский Д. Н., Савиницкая Г. А., Нефтехимия, **7**, 364 (1967).

SILVIA RANG, O. EISEN

KAHEKOMPONENTSETE *n*-ALKAAN—*n*-ALKEEN-1 SEGUDE LAHUTAMINE SÜNTEETILISTEL TSEOLIITIDEL AURUFAASIS

Uuriti binaarseste segude oktaan—okteen-1, nonaan—noneen-1 ja dodekaan—dodecseen-1 adsorptsiooni ja desorptsiooni seaduspärasusi sünteetilistel tseoliitidel CaA ja NaX aurufaasis vastavalt temperatuuridel 150, 180 ja 230°C (desorbeeriv agent — veeaur inertgaasi voolus) ning nimetatud tseoliitide katalüütilist aktiivsust kaksiksideme isomerisatsioonile eespool märgitud tingimustel.

Tseoliitide CaA ja NaX võime eraldada *n*-alkeene ülaloodud segudest väheneb süsivesinike molekulkaalu tõustes. Sellele kaasneb desorptsiooniprotsessi komplitseerumine. Dodetseeni segude desorptsioon toimub väikeste saagiste ja ebasoovitavate kõrvalreaktsioonidega. Kaksiksideme nihkumine *n*-alkeeni molekulis toimub nii ahela otsast keskele kui ka vastupidi, nagu selgus täiendavatest katsetest internaarseste alkeenidega. Tseoliiti NaX võib kasutada madalamatel temperatuuridel keevate *n*-alkeenide (C₆—C₇) eraldamiseks lihtsamatest segudest.

SILVIA RANG, O. EISEN

ABTRENUNG VON BINÄREN *n*-ALKAN—*n*-ALKEN-1-GEMISCHEN AN SYNTHETISCHEN ZEOLITHEN IN DER DAMPFPHASE

Es werden die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten des Adsorptionsgleichgewichtes der Systeme *n*-Oktan—*n*-Oktan-1, *n*-Nonan—*n*-Nonen-1 und *n*-Dodecan—*n*-Dodecen-1 an synthetischen Zeolithen CaA und NaX in der Dampfphase bei den Temperaturen 150, 180 und 230°C mitgeteilt. Als desorbierendes Agens diente Wasserdampf.

Das Trennvermögen dieser Zeolithe vermindert sich mit steigender Molekularmasse der Kohlenwasserstoffe. Die Desorption der Dodecengemische vom Zeolith NaX geht mit 55% Ausbeute (auf Adsorbat bezogen) und wird bei 230° von unerwünschten Nebenreaktionen (Krackung) begleitet.

Schon bei einer Temperatur von 150° tritt auch am Zeolith NaX eine umfangreiche Doppelbindungsisomerisierung auf. Aus diesen Gründen können die Zeolithe NaX für die präparative Gewinnung von reinen Alkenen in der Dampfphase nur aus einfachen Gemischen im Molekularbereich C₆—C₇ angewandt werden.