

нов-1 и -2, полученная при дегидратации пинаколинового спирта. Анализы продуктов реакции проведены на хроматографе ХЛ-4, где в качестве жидкой фазы применялся $\beta\beta'$ — оксидипропионитриловый эфир.

Наилучшие результаты получены на катализаторе К-16; эти данные помещены в таб. 1. Как видно из данных этой таблицы, при температуре 550°С, разбавлении исходного сырья паром в мольном соотношении 1 : 10 и времени контакта 0,3—0,4 сек. выход 2, 3-диметилбутадиена-1, 3 составляет 41,2—42,5% на пропущенный и 89,5—90,5% на разложенный 2, 3-диметилбутен. Увеличение температуры дегидрирования до 570—580°С влечет за собой снижение селективности реакции дегидрирования.

При проведении дегидрирования в разработанной в ИНХП технологической системе (непрерывного действия) и использовании порошкообразного циркулирующего катализатора К-16 выходы 2, 3-диметилбутадиена-1, 3 достигают 55,0—60,0% за проход при селективности процесса 85,0—88,0%.

Получение 2, 3-диметилбутадиена-1, 3 дегидрированием димеров пропилена — 2, 3-диметилбутенов-1 и -2 — позволит расширить сырьевую базу синтетических каучуков за счет пропилена, а также получить новый вид синтетического каучука — «метилкаучук».

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. У и т б и. «Синтетический каучук», Ленинград, 1957 г.

**З. В. Грязнова, Г. П. Епишина, В. В. Крымова,
В. В. Печковский, Л. С. Ещенко, Н. В. Гребенько**

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФАТА АЛЮМИНИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова, г. Москва, Минск*

Фосфаты некоторых металлов обладают высокой каталитической активностью в реакциях кислотно-основного типа. В окислительно-восстановительных процессах фосфаты исследовались мало. На Bi , Fe и Pb — фосфатах была показана возможность получения непредельных алифатических кислот и эфиров; на Sr , Ni — фосфатах образовались олефины и диены при дегидриро-

или алифатических C_4 — C_8 и алкилзамещенных ароматических C_6 — C_{10} углеводородов. В реакции окислительного дегидрирования этилбензола обнаружено промотирующее действие поверхностных фосфатов, образующихся при нанесении фосфорной кислоты на окись алюминия.

В настоящей работе выяснялась возможность окислительного дегидрирования циклогексана, циклогексена, циклогексадиена-1,3 на гелеобразном фосфате алюминия ($P/Al = 0,9$, $r_{пор} = 50-60 \text{ \AA}$).

Каталитическая активность фосфата алюминия исследовалась в зависимости от предварительной термообработки. Термообработку катализатора проводили в токе сухого воздуха в течение двух часов при температурах от 400° до 700° C , а также в токе перегретого пара при 650° C в течение четырех часов.

Найдено, что циклогексан дегидрируется до циклогексена и бензола; циклогексадиен-1,3 превращается с большой скоростью и образуется только бензол. В продуктах превращения циклогексена обнаружены циклогексан и бензол, причем скорость реакции диспропорционирования циклогексена невелика по сравнению со скоростью дегидрирования его до бензола. Из выявленного соотношения скоростей реакции дегидрогенизации циклогексана, циклогексена и циклогексадиена-1,3 можно предположить, что реакция дегидрирования циклогексана протекает стадийно и может быть описана следующей схемой:



Учитывая особенности поведения циклогексена на алюминий-фосфатном катализаторе, более подробно исследовалось окислительное дегидрирование циклогексена.

Превращение циклогексена наблюдалось уже после предварительной обработки катализатора при 450° . В продуктах реакции обнаружены бензол, углекислый газ и незначительное количество циклогексана (до 2%) — окись углерода в продуктах реакции отсутствовала. Соотношение продуктов реакции в катализаторе в значительной степени зависит от температуры предварительной обработки катализатора.

Как видно из рис. 1, на кривой, описывающей выход бензола, наблюдается два максимума после предварительной термообработки при 550° и 650° .

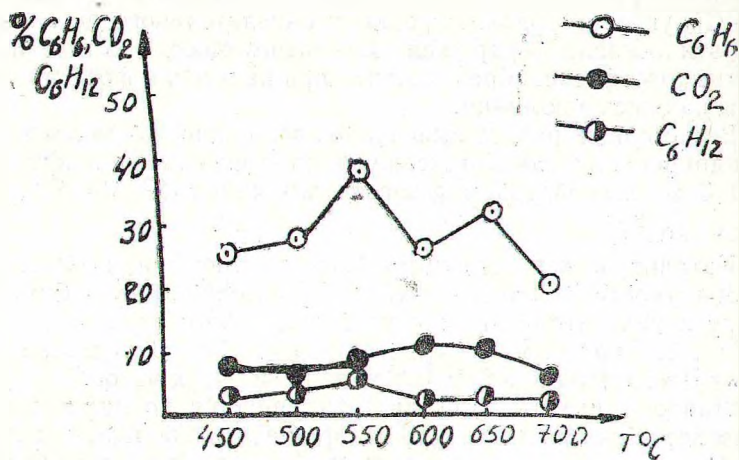


Рис. 1. Зависимость выхода C_6H_6 , CO_2 и C_8H_{12} от предварительной термообработки $AlPO_4$. Т реакции = 450°

Образование углекислого газа практически не зависит от температуры предварительной обработки катализатора, т. е. количество кислорода, ведущего реакцию до углекислого газа, постоянно. Наблюдаемый рост выхода бензола после обработки при 550° связан с изменением свойств фосфата алюминия, вызванных потерей конституционной воды — по данным термогравиметрии при этой температуре теряется 95,5% воды. Дальнейшая потеря воды сказывается отрицательно, и повышение активности после обработки при 650° определяется уже другими факторами.

Независимо от температуры предварительной термообработки активность всех образцов катализаторов возрастает с увеличением температуры реакции. На рисунке 2 приведена температурная зависимость превращения циклогексена после термообработки при 550° . Количество бензола и углекислого газа с ростом температуры увеличивается, а селективность фосфата алюминия относительно образования бензола при этом падает.

С увеличением концентрации кислорода резко возрастает образование углекислого газа, причем происходит главным образом окисление циклогексена, так как степень окисления циклогексана в данных условиях незначительна (менее 1%), а бензол не претерпевает никаких изменений.

На катализаторе, обработанном при 500° , 550° , 700° , были проведены опыты по определению суммарного порядка реакции, и также порядка реакции по кислороду и циклогексену. Было по-

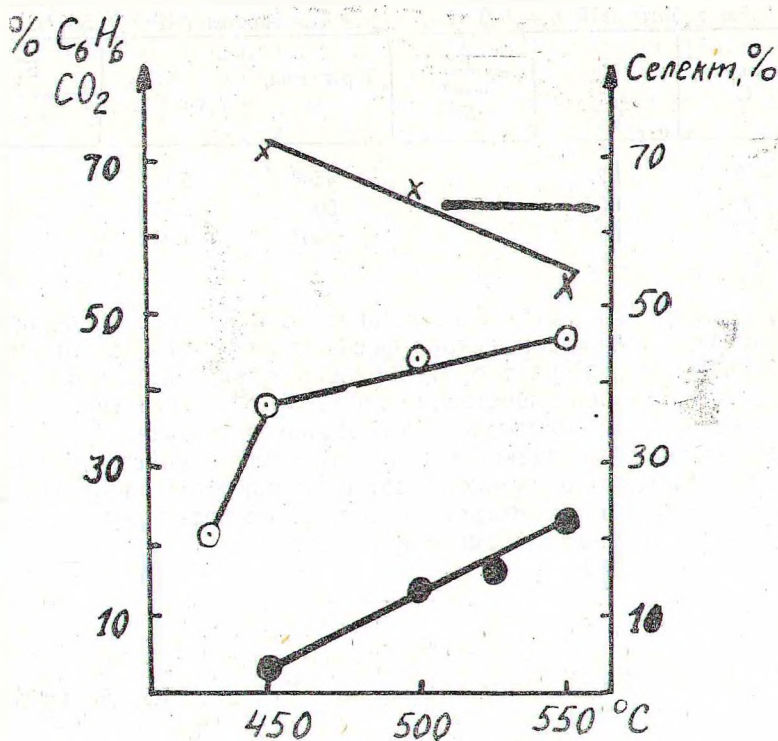


Рис. 2. Температурная зависимость превращения циклогексена и селективности образования бензола в реакции окислительного дегидрирования циклогексена на AlPO_4 . (T обработки = 550°) —○— C_6H_6 , —●— CO_2

казано, что порядок реакции по кислороду равен нулю, порядок реакции по циклогексену равен единице и суммарный порядок равен единице.

На образце, обработанном при 500° , порядок реакции по кислороду приближается к нулевому, а на катализаторе, прокаленном при 700° , кинетических данных получить не удалось из-за его нестабильной работы. Оптимальной температурой предварительной термообработки была $T = 550^\circ$. Для сравнения активности образцов, предварительно обработанных при 500 и 550°C , были определены величины констант скоростей реакций и кажущихся энергий активаций.

Т обработки $AlPO_4 = 500^\circ C$			Т обработки $AlPO_4 = 550^\circ C$		
Т реакции, $^\circ C$	К, $сек^{-1}$	Е, $\frac{ккал}{моль}$	Т реакции, $^\circ C$	К, $сек^{-1}$	Е, $\frac{ккал}{моль}$
430°	1,2		450°	2,15	
450°	1,57	9 ± 1	500°	2,65	4 ± 1
475°	1,86		550°	2,95	
500°	2,18				

Полученные кинетические данные (Е и К) говорят об изменении типов активных центров фосфата алюминия в процессе термообработки. Вероятно, на образцах, обработанных при 550°, реакция идет преимущественно на центрах одного типа — апотонных, обеспечивающих хемосорбцию кислорода.

Результаты исследования каталитических свойств фосфата алюминия и влияние на них кислотности, пористости и других физико-химических параметров позволяют сделать некоторые выводы относительно изучаемого процесса.

Ю. А. Гужова

ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ДЕКАНА В УСЛОВИЯХ ПЛАТФОРМИНГА И ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ

*Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт,
г. Грозный*

Применение алкилароматических углеводородов C_{10} непрерывно расширяется и становится все более разнообразным (1, 2, 3). Основными направлениями их использования являются топлива, растворители (4, 5, 6) и некоторые специальные продукты (7).

В качестве сырья для их промышленного производства используют ароматическую фракцию C_{10} бензина риформинга, в котором содержится обычно незначительное количество (не более 2—3 масс. %) ароматической фракции C_{10} (8, 9).

В то же время содержание н-декана во фракции C_{10} катализаторов риформинга достигает 11—12% (10, 11). Так как н-декан является одним из основных представителей парафиновых углеводородов C_{10} , входящих в состав бензиновых фракций C_{10} , и ис-