

Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Ф. ПЛАТЭ, Т. Ф. БУЛАНОВА и академик
Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

**КОНТАКТНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЯТИОКИСЬ
ВАНАДИЯ И ДВУОКИСЬ ТОРИЯ***

Пятиокись ванадия известна как довольно распространенный катализатор окисления ⁽¹⁾, двуокись тория—как катализатор дегидратации ⁽²⁾. Тем не менее в ряде патентов ⁽³⁾ эти окислы упоминаются как катализаторы дегидрогенизации и циклизации парафиновых углеводородов в комбинации с окисью алюминия, которая в этих случаях играет роль носителя. Эти указания побудили нас испытать более детально упомянутые окислы в реакции контактной циклизации парафинов. Оказалось, что окись алюминия, пятиокись ванадия и метаванадат аммония, взятые в отдельности, не катализируют этой реакции, но вызывают довольно значительное при температурах около 500° и выше разложение парафинов на уголь и водород (особенно это относится к окиси алюминия, на поверхности которой при 540—550° углеводороды распадаются на 65%). Если же на окиси алюминия отложить 5—10% пятиокиси ванадия или двуокиси тория, то такие катализаторы при температуре около 500° способны вызывать в значительной степени циклизацию парафиновых углеводородов, хотя здесь потери на образование газов и угля на поверхности контакта превышают потери, имеющие место в присутствии окиси хрома, достигая 25—30% от исходного материала (сюда входят также и потери на определение коэффициента рефракции через каждый час в течение всего опыта).

Большое число опытов проведено с катализаторами, содержащими пятиокись ванадия: оказалось, что ее концентрация (5 или 10%) не играет особой роли в отношении активности катализаторов. Так же мало влияет на активность их и способ приготовления. Осаждение пятиокиси ванадия на окиси хрома (взамен окиси алюминия) не улучшило каталитических свойств окиси хрома; получился катализатор, весьма похожий по свойствам на чистую окись хрома. Кизельгур месторождения «Парби» оказался совершенно неподходящим носителем для пятиокиси ванадия и дал неактивный контакт. Окись алюминия, таким образом, играет особую роль как носитель и компонент сложного катализатора.

В качестве объектов исследования брались различные фракции синтина, в том числе и высококипящие (162—205°). Во всех случаях получались приблизительно одинаковые результаты в смысле характера работы катализатора и выхода ароматических углеводородов.

* См. ДАН, XXVII, № 5 и 6 (1940).

С течением времени пятиокись ванадия постепенно теряла свою активность, покрываясь слоем угля, что подтверждено прямым анализом бывшего в работе катализатора.

Необходимо отметить, что пятиокись ванадия легко регенерируется при нагревании в атмосфере воздуха при температуре опытов (500°); при этом целесообразно подвергать ее последующей обработке водородом при той же температуре; это заставляет предполагать, что катализатором в описываемых реакциях является не она, а низший окисел ванадия, получающийся при восстановлении ее водородом или продуктами реакции.

На активность катализатора не влияет предварительное (или в процессе регенерации) сильное прокаливание—в противоположность окиси хрома, которая после такой обработки становится малоактивной.

Для двуокиси тория характерно то, что в начале работы она не проявляет почти никакой активности и только с течением времени начинает разрабатываться, достигает известного максимума активности и затем постепенно начинает дезактивироваться. Такое характерное для окиси тория изменение активности вызывает предположение, что катализатором в изучаемых реакциях является не сама она, а сочетание ее с тем углем, который постепенно накапливается на ее поверхности во время работы. При этом содержание угля не должно превышать известного максимума, после достижения которого начинается снижение активности катализатора.

Такое предположение находит себе подтверждение в том, что если двуокись тория нанести не на окись алюминия, а на активированный уголь, то предварительного периода постепенного роста активности не наблюдается, и катализатор в первые часы работы проявляет значительную активность, которая затем постепенно падает.

Двуокись тория, нанесенная на окись алюминия, может подобно пятиокиси ванадия регенерироваться при 500° воздухом, удаляющим уголь с ее поверхности. Двуокись тория, нанесенная на активированный уголь, такой регенерации не поддается.

Экспериментальная часть

Исходными веществами в разных опытах служили следующие фракции синтина (табл. 1).

Таблица 1

Температура кипения в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число	Содержание непредельных	Анилин-овая точка	Поглощается смесью Катвингели	Октановое число
83—138	1,3980	0,6978	17,7	10,5	66,0	13,1	10
138—162	1,4080	0,7070	8,4	6,7	70,9	—	—12
162—205	1,4175	0,7369	9,3	—	76,2	14,3	—

Испытание катализаторов. 1. Окись алюминия. Фракция синтина 83—138° со скоростью 10—15 мл/час пропусклась через трубку с кусочками продажной окиси алюминия (96 г). При 450—525° рефракция катализата почти не меняется (n_D^{20} 1,3940—1,4036), хотя 40—50 % синтина разрушаются с образованием газообразных продуктов и угля. При 540—555° рефракция катализата возрастает до n_D^{20} 1,4290, а полная деструкция углеводородов синтина достигает 65 %. Разгонка катализата и свойства отдельных фракций указывают, что ароматические углево-

дороды в присутствии окиси алюминия в описанных условиях почти не образуются. Чтобы проверить, не будет ли катализировать циклизацию уголь, отложившийся на окиси алюминия, после опытов при 555° температура была снижена до 485° и снова пропущен синтин; результаты оказались также отрицательными.

2. Пятиокись ванадия. Фракция синтина 83—138° пропускалась со скоростью 10—12 мл/час через трубку с продажной окисью ванадия в виде небольших пирамидок, слеplенных из пасты, приготовленной смешением порошка пятиокиси с водою, и затем высушенных при 150°. При температуре в 500° и выше рефракция катализата почти не меняется по сравнению с исходной фракцией (n_D^{20} 1,4000—1,4020), но катализатор покрывается рыхлой сажей.

3. Метаванадат аммония. Та же фракция синтина пропускалась при 500° через трубку с метаванадатом аммония, предварительно разложенным в токе азота при постепенном подъеме температуры до 500°. В первый час опыта рефракция катализата n_D^{20} 1,4443, через три часа 1,4070, т. е. заметных изменений углеводов исходной фракции не наступает. Прогревание катализатора в токе воздуха не активизирует его.

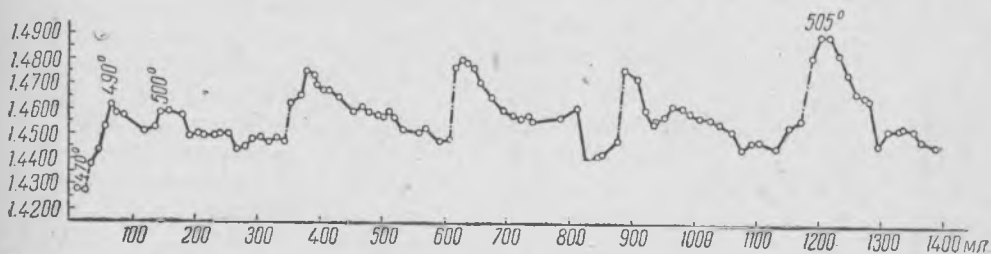
4. Окись алюминия с 5% V_2O_5 . Фракция синтина 83—138° пропускалась в токе азота при 500° через трубку с 80 г катализатора со скоростью 9—13 мл/час. Ход реакции отражен на кривой фиг. 1. За 112 час. переработано 1163 мл синтина; выгруженный катализатор содержал на своей поверхности около 22% угля. Так как он почти утратил свою активность, его пришлось регенерировать пропусканием воздуха при 500°, а затем восстановить водородом при той же температуре, после чего он работал с прежней активностью еще 75 час. (переработано еще 725 мл синтина). Первые 300 мл катализата перегонялись в пределах 27—180° и имели рефракцию n_D^{20} 1,4318. При более детальной разгонке этой смеси обнаружилось, что содержащиеся в ней непредельные и ароматические углеводороды распределяются неравномерно по фракциям: низкокипящие фракции богаты непредельными, а вышекипящие—ароматикой. Это видно из табл. 2.

Таблица 2

	Температура кипения в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин-новая точка	Бромное число	% непредельных	Поглощается смесью Катвинкеля
До обработки смесью Катвинкеля	27—90	1,3948	0,6888	—	51,2	28,8	31,5
После обработки смесью Катвинкеля	25—100	1,3850	0,6853	70,6	—	—	—
До обработки смесью Катвинкеля	90—120	1,4140	0,7295	50	11,0	7,3	27,8
После обработки смесью Катвинкеля	100—127	1,3910	0,6906	70,8	—	—	—
До обработки смесью Катвинкеля	120—135	1,4285	0,7555	41,3	5,6	4,0	34—
После обработки смесью Катвинкеля	115—128	1,3980	0,7041	71,4	—	—	—
До обработки смесью Катвинкеля	135—175	1,4770	0,8340	—7,8	5,2	3,7	73,5
После обработки смесью Катвинкеля	122—142	1,4047	0,7188	70	—	—	—

Такой характер распределения непредельных и ароматики может обуславливаться не только тем, что олефины обычно кипят ниже парафинов с тем же строением углеродного скелета, а ароматические углеводороды— выше парафинов с тем же числом углеродных атомов, но также и тем, что парафины более высокого молекулярного веса ароматизируются быстрее, чем низкомолекулярные.

Катализатор № 4 был также обследован при работе с фракцией 83—138° в токе воздуха, исходя из предположения, что в таких условиях отложение угля на нем может происходить в меньшей степени. Оказалось, что в течение дневного опыта рефракция катализатора сначала растет, а затем к концу дня падает. Средние рефракции катализаторов, собранных в течение 6—7-часовых опытов, сначала возрастают, а затем также падают. Потери синтина,



Фиг. 1. — — — — — регенерация; — — — — — повышение температуры.

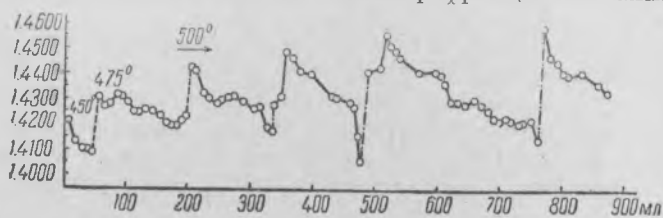
очевидно, за счет окисления, довольно значительны (45—50%); продукт получается более темноокрашенный, чем в отсутствии воздуха. Детальнее он не исследовался.

5. Окись алюминия с 10% V_2O_5 . Фракция синтина 83—138° пропускалась над этим катализатором при тех же условиях, что над предыдущим, но с той только разницей, что нагревание его в начале опыта и охлаждение в конце велись в токе водорода, а сам опыт—в азоте. Всего катализатор работал 75 час. при 475—500°, после чего был выгружен из трубки, прокален при 800°, обработан концентрированным раствором аммиака, по удалении его снова загружен в печь и работал еще 20 час. с прежней активностью. Катализат перегонялся—в пределах 43—200° и имел n_D^{20} —1,4228, d_4^{20} 0,7427, бромное число 13,23, содержание непредельных 8%, смесью Катвинкеля поглощалось 37%. Анилиновая точка катализата равнялась 39 и октановое число 47. Таким образом продукт, полученный с катализатором, содержащим 10% V_2O_5 , мало отличался от продукта, полученного с катализатором, содержащим 5% V_2O_5 .

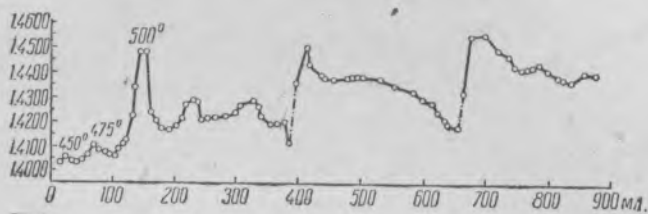
В опытах, где катализатор еще сохранял значительную активность, дважды отбирались и анализировались пробы выделявшегося при реакции газа. Оказалось, что в газе СО содержалось 77—82% водорода, 5,4—7,2% непредельных и 12,3—15,8% метановых углеводородов (за вычетом азота).

С двумя образцами описываемого катализатора были проведены непрерывные (если не считать пятикратного перерыва тока на 30—40 мин. городской электростанцией) круглосуточные опыты. В каждом случае катализатор, за вычетом времени, затраченного на регенерацию и перерывы тока, работал около 105 час. при 450—500° и средней скорости пропуска синтина 8,5 мл/час. Один опыт велся в токе водорода, другой в токе азота. Температура в обоих случаях сначала держалась при 450° в течение 5 час., затем повышалась до 475°. Так как в атмосфере азота катализатор начал работать уже при 475°, то опыт велся при этой температуре до тех пор, пока рефракция катализата не упала до 1,4200 (при начальном

n_D^{20} 1,4310), после чего температура была поднята до 500° и держалась на этом уровне до тех пор, пока рефракция снова не упала до 1,4200. Тогда катализатор регенерировался при той же температуре воздухом (3—4 часа), предварительно пропускаемым через склянку Тищенко с раствором аммиака. После этого рефракция катализата снова возрастала



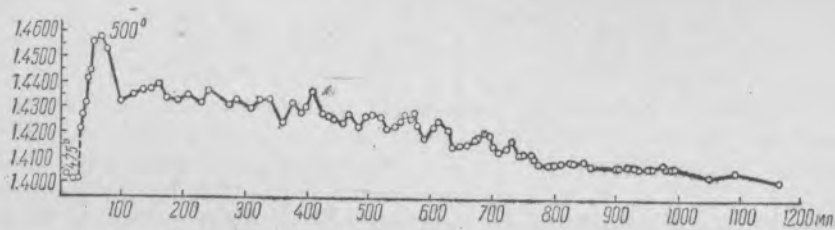
Фиг. 2. — — — — — регенерация;
— — — — — повышение температуры.



Фиг. 3

та обоих катализаторов представлена на фиг. 2 и 3.

Катализатор описываемого состава был испытан также и с фракцией синтина 162—205°. Оказалось, что и в этом случае реакция идет достаточно гладко, но с большими потерями, которые при 500° составляли 38% (считая



Фиг. 4. — — — — — повышение температуры.

водород, отщепившийся при циклизации и дегидрогенизации, и потери при определении показателя преломления катализата через каждый час). Катализатор, как и в предыдущих случаях, может регенерироваться воздухом при 500° , достигая прежней активности. Работа его представлена на кривой фиг. 4.

6. Окись хрома с 10% V_2O_5 . Катализатор при 450 — 470° вел себя так же, как ведет чистая окись хрома, т. е. в первые часы проявил большую активность, но затем быстро отравился.

7. Кизельгур «Парби» с 10% V_2O_5 . Катализатор оказался совершенно не активным: рефракция катализата, полученного из фракции синтина 83—138°, не превышала 1,4050 (20°).

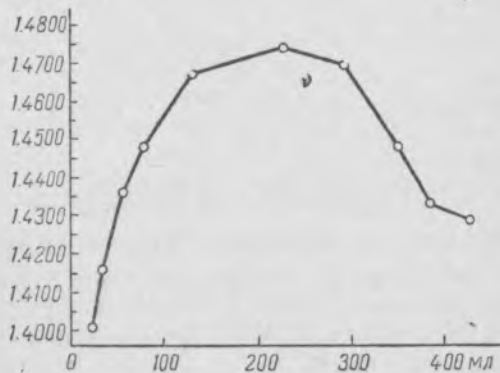
8. Окись алюминия с 10% ThO_2 . Фракция синтина 83—138° пропускалась через катализатор при 500° со скоростью 7—11 мл/час. Своеобразный рост активности катализатора и последующее ее падение видны из кривой фиг. 5. Выгруженный из трубки катализатор покрыт углем. Катализатор работал при этих условиях без регенерации 56 час.,

после чего регенерировался воздухом при 500° . Общие потери углеводородов при опытах составили в среднем 35—40%.

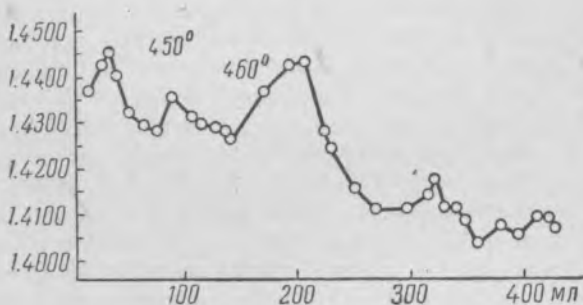
9. Активированный уголь с 10% ThO_2 . В противоположность предыдущему катализатор сразу проявляет довольно высокую активность по отношению к фракции 83—138° даже при $450\text{--}470^{\circ}$, но активность его падает быстрее, причем регенерация воздухом не приводит к положительным результатам (см. кривую фиг. 6).

10. Окись алюминия с 10% V_2O_5 и 2% ThO_2 . Катализатор при $475\text{--}500^{\circ}$ работал с фракцией 83—138° совершенно так же, как и катализатор 5, так что добавка двуокиси тория, повидимому, не улучшила его свойств.

Выводы. 1. Окись алюминия, пятиокись ванадия и метаванадат аммония, взятые в отдельности, не катализируют реакции циклизации парафинов. 2. Окись алюминия с 5—10% пятиокиси ванадия интенсивно катализирует процесс циклизации парафиновых углеводородов при 500° , постепенно теряя при этом свою активность и покрываясь углем, образующимся при разложении углеводородов. 3. Эти катализаторы могут регенерироваться нагреванием в токе воздуха и приобретать при этом первоначальную активность. 4. Двуокись тория, нанесенная на окись алюминия, также способна катализировать процесс циклизации парафиновых углеводородов. В этом случае наблюдается постепенный рост активности катализатора, доходящей до известного максимума, и затем падение ее. Здесь также возможна регенерация катализатора воздухом.



Фиг. 5



Фиг. 6

Институт органической химии
Академии Наук СССР
Отделение академика Н. Д. Зелинского

Поступило
17 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимтехиздат, стр. 62, 64, 65 (1932). ² Там же, стр. 171, 177, 181 и др. ³ Ит. пат. 351078, С 1938 I, 4261; Англ. пат. 483185, Chem. Abs., 32, 7054 (1938); Франц. пат. 825815, Chem. Abs., 32, 6664 (1938).