

М. И. ДЕМЕНТЬЕВА, Е. К. СЕРЕБРЯКОВА, А. В. ФРОСТ

**КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ НОРМАЛЬНЫХ БУТИЛЕНОВ ДО ДИВИНИЛА**



(Представлено академиком В. Е. Тищенко 2 III 1937)

Знание констант равновесия реакции дегидрирования бутиленов до дивинила представляется очень важным, так как может указать путь получения дивинила из бутиленов методом непосредственной каталитической дегидрогенизации. Возможность такой дегидрогенизации была видна из опытов Фрея и Геппке<sup>(1)</sup> по изучению констант равновесия реакций дегидрогенизации н. бутана, которые нашли, что наряду с бутиленами при дегидрогенизации бутана над окисью хрома как катализатором образуются ничтожные, но вполне заметные количества дивинила. В своем исследовании мы также остановились на окиси хрома как катализаторе. Опыты производились в приборе проточного типа. Реактором служила U-образная трубка из тугоплавкого стекла, помещенная в свинцовую баню. Температура реакции измерялась термометром, помещенной в слой катализатора. Анализ газа проводился следующим образом: дивинил определялся поглощением в расплавленном малеиновом ангидриде, н. бутилены—поглощением в 84% серной кислоте, этилен поглощался бромом, водород и предельные газы сжигались над окисью меди. В некоторых опытах анализ вышеописанным методом контролировался разгонкой газа, с последующим анализом отдельных фракций (табл. 1). Из результатов разгонки видно, что обычный метод анализа не вносил заметных ошибок, так как в получающемся газе содержится только очень незначительное количество пропилена.

В ряде опытов определения дивинила контролировались тетрабромидным методом.

Молекулярный вес жидких продуктов определялся криоскопическим методом. Количество жидких продуктов в опытах при температурах ниже 480° было очень незначительным и во внимание не принималось.

Проведенные опыты показали, что примененный нами катализатор позволяет производить измерения в интервале температур 480—534° С. В этом интервале равновесие успевало устанавливаться с точностью до погрешностей анализа. При более низких температурах реакция течет настолько

Таблица 1

Температура 480°  
Состав газа до и после опыта в объ-  
емных процентах

	Исходный	Конечный
H <sub>2</sub>	10.0	12.2
CН <sub>4</sub>	11.1	3.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0	6.1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0	3.5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0	1.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.0	0.4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.0	0.1
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	66.7	62.4
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	6.2	4.2
C <sub>5</sub> H <sub>m</sub>	0.0	6.2

медленно, что равновесия достигнуть не удается. При температурах выше 540° С очень быстро текут реакции гомогенной полимеризации, которые вызывают образование мешающих изучению основной реакции больших количеств жидких полимеров.

Изменение времени контактации и состава газа не вызывало систематических изменений в рассчитанных на основании экспериментальных данных константах равновесия. Довольно значительные колебания полученных констант равновесия обусловлены погрешностями в анализе. Ошибка в определении дивинила могла достигать 1%, что при незначительном его содержании в конечной смеси приводит к большим расхождениям между данными отдельных опытов. Вторым источником ошибок являются процессы полимеризации дивинила, которые приводят к постоянному уменьшению его концентрации и не дают тем самым возможности установиться вполне точно соотношению, соответствующему равновесию интересующей нас реакции.

Для устранения этих ошибок была сделана попытка провести изучение равновесия при пониженном давлении. Ожидалось, что понижение давления окажет благоприятное влияние, так как равновесная концентрация дивинила в вакууме выше, чем при атмосферном давлении, и, с другой стороны, процессы полимеризации при пониженном давлении должны иметь меньшее значение. Однако, применяя в качестве катализатора окись хрома, использованную для работы при атмосферном давлении, мы не смогли добиться увеличения точности результатов. При температурах 480 и 534° С и давлении 100 мм, при времени контактации от 1 до 10 сек. над окисью хрома происходил оживленный распад изучаемых углеводородов до углерода, водорода и низших парафинов, протекавший чрезвычайно глубоко. В зависимости от состава исходной смеси и времени контактации отношения, определяемые уравнением:  $K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{C_4H_6}}{P_{n-C_4H_8}}$ , колебались для 480° от 0.0019 до 0.0058 и для 534° от 0.005 до 0.028—числа сильно пониженные. Очевидно, для получения более точных данных придется провести работу по подысканию катализатора, который при пониженных давлениях катализировал бы реакции распада в меньшей степени.

Из данных отдельных опытов рассчитывались средние величины констант равновесия для температур 480 и 534° С. Эти величины, а также верх-

ние пределы констант равновесия для температур 404 и 444° С приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сводка результатов по изучению равновесия реакции  
 $n\text{-C}_4\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$

$T$ °С	$T$ °К	Эксп. * $K_p$	Эксп. $\lg K_p$	Вычисл. $\lg K_p$	Выч. $K_p$
404	677	$< 0.006$	$< -2.2$	-2.85	0.0014
444	713	$< 0.008$	$< -2.1$	-2.87	0.0043
480	753	$0.013 \pm 0.005$	-1.89	(-1.89)	(0.013)
534	807	$0.048 \pm 0.015$	-1.32	(-1.32)	(0.048)

Так как при температурах 404 и 444° С равновесия достигнуть не удалось, а реакция при этих температурах изучалась только со стороны смесей, содержащих избыток водорода и дивинила, то приведенные для этих температур данные следует рассматривать только как максимальные значения. Действительные значения, как мы увидим дальше, должны быть немного ниже.

Приведенные в табл. 2 константы равновесия для 480° и 534° охватываются уравнением:

$$\lg K_p = -\frac{6413}{T} + 6.63 \pm 0.13.$$

Это уравнение приводит к тепловому эффекту реакции

$$Q = -29.0 \text{ б. кал/моль,}$$

погрешность которого (на основании приведенных в табл. 2 погрешностей констант равновесия) составляет около 10—12 б. кал/моль.

Непосредственные измерения теплот гидрирования дивинила и нормальных бутиленов, выполненные Кистяковским (2) и сотрудниками, дают для 82° С следующие значения: теплота гидрирования дивинила до  $\alpha$ -бутилена 26 700 кал/моль,  $\beta$ -cis-бутилена—28 500 кал/моль и  $\beta$ -trans-бутилена 29 400 кал/моль.

Рассчитанное нами по данным равновесия число находится в согласии с этими величинами.

Опытно-исследовательский завод «Химгаз»  
 Ленинград.

Поступило  
 2 III 1937.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. E. Frey, W. F. Huppke, Ind. Eng. Chem., 25, 54 (1933). <sup>2</sup> G. B. Kistiakowski, I. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, Journ. Am. Chem. Soc., 57, 876 (1935); 58, 146 (1936).

\* Давление в атмосферах;  $K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{C}_4\text{H}_6}}{P_n \cdot \text{C}_4\text{H}_8}$