

Г. М. ПАНЧЕНКОВ, К. В. ТОПЧИЕВА, Е. А. УСПЕНСКАЯ и А. В. ФРОСТ

**КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ
ВОДОРОДА В БЕНЗИНАХ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВИРОВАННОЙ
ГЛИНЫ**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 15 VII 1946)

Еще работами С. С. Наметкина и Л. Н. Абакумовской⁽¹⁾ доказано существование реакций перераспределения водорода в углеводородах при полимеризации над серной кислотой. Позднее Гайер⁽²⁾ обнаружил образование предельных углеводородов при полимеризации олефинов над активными алюмосиликатами. Резкое сокращение процентного содержания непредельных в узкой фракции бензина после пропуска при температуре 260° над активной глиной было показано А. А. Михновской и А. В. Фростом⁽³⁾. Образование большого количества гексана и изогексана при пропускании гексилена над активной глиной было показано А. Ф. Николаевой и А. В. Фростом⁽⁴⁾. Таким образом, при действии алюмосиликатов на непредельные углеводороды происходит образование предельных соединений за счет перераспределения водорода и образования полимеров, обедненных водородом. Кинетика диспропорционирования водорода в бензинах в присутствии катализатора типа Гайера была ориентировочно изучена В. М. Грязновым, В. В. Коробовым и А. В. Фростом⁽⁵⁾. Ими было показано, что процесс диспропорционирования приблизительно подчиняется уравнению мономолекулярной реакции.

Целью данной работы было изучение кинетики диспропорционирования водорода в бензинах термического крекинга в присутствии глины (активированного асканита, примененного и в работах^(3,4)). Была взята бензиновая фракция термического крекинга с концом кипения 150° и иодным числом, равным 102. Собранный катализат подвергался разгонке, выделялась фракция с концом кипения 150° и определялось иодное число по методу Маргошеца. Примененный катализатор был спрессован в небольшие таблетки диаметром около 9 мм и толщиной 3 мм.

Химический состав катализатора следующий: SiO₂ — 52,58%, Al₂O₃ — 9,18%, Fe₂O₃ — 2,30%, TiO₂ — 0,31%, CaO — 0,38%, MgO — 1,09%, R₂O — 0,43%, SO₃ — 0,93%, влаги 17,96%.

Для нахождения уравнения скорости процесса проводились опыты при температуре 400 и 325° при длительности цикла τ (времени работы катализатора между 2 регенерациями) 20 мин. и при различных объемных скоростях пропускания исходного бензина. Объемная скорость определялась как отношение объема пропущенного бензина к объему катализатора в час.

В табл. 1 приведены результаты опытов для двух катализаторов, отличающихся своей активностью. В этой таблице, так же как и в следующих, приняты следующие обозначения: v — объемная скорость

J — иодное число по Маргшведу; k_1 и k_2 — константы скоростей реакций, рассчитанные по уравнению первого порядка для двух катализаторов, отличающихся по своей активности

$$k_i = v 2,3 \lg \frac{J_0}{J}, \quad (1)$$

где J_0 — иодное число исходного бензина.

В уравнении (1) приближенно принято, что время реакции обратно пропорционально объемной скорости.

Таблица 1

$t=400^\circ; \tau=20 \text{ мин.}$			$t=325^\circ; \tau=20 \text{ мин.}$		
v	J	k_1	v	J	k_2
0,967	40,7	0,883	0,303	3,6	1,01
1,026	14,7	0,845	0,315	3,4	1,07
1,311	53,0	0,839	0,441	5,9	1,25
2,142	65,4	0,950	0,867	30,7	1,01
2,643	73,8	0,854	1,591	41,6	1,21
2,715	74,5	0,852			

Для обоих образцов характерно возрастание иодного числа с увеличением скорости пропускания бензина через катализатор, как это и вытекает из уравнения (1). При увеличении длительности цикла иодные числа, как правило, возрастают, а константы скоростей в уравнении (1) падают для катализаторов одинаковой природы, но различных по активности, что видно из табл. 2.

Таблица 2

$t=400^\circ$				$t=325^\circ$			
τ	v	J	k_2	τ	v	J	k_2
10	0,471	37,8	0,455	10	0,810	10,6	1,97
20	0,561	48,1	0,421	20	0,837	30,7	1,02
40	0,596	48,7	0,423	40	0,891	35,7	0,94

Падение активности катализатора со временем объясняется закрытием поверхности катализатора продуктами полимеризации — бедными водородом углеводородами, неправильно называемыми „коксом“.

Таблица 3

t	$v=0,865$		$v=0,305$	
	J	k_2	J	k_2
280	30,8	1,163	3,3	1,181
325	30,7	1,164	3,6	1,102
350	30,0	1,172	—	—
400	30,6	1,165	3,3	1,181

Для выяснения области протекания реакции были поставлены опыты по определению зависимости скорости реакции от температуры при двух значениях объемной скорости. Результаты представлены в табл. 3. Длительность цикла во всех опытах 20 мин.

Как видно из приведенных данных, скорость реакции практически не зависит от температуры, и, следовательно, реакция лежит в диффузионной области, т. е. скорость протекания реакции на поверхности больше, чем скорость диффузии исходных веществ к поверхности катализатора. Для скорости диффузии должно быть справедливым уравнение первого порядка относительно концентрации реагирующего вещества, т. е. уравнение (1) в данном случае является результатом того, что диффузионные процессы протекают медленнее, чем скорость превращения веществ на поверхности катализатора.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 VII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Наметкини и Л. Н. Абакумовская, ЖОХ, **6**, 1166 (1936). ² F. H. Gayer, Ind. Eng. Chem., **26**, 1122 (1933). ³ А. А. Михновская и А. В. Фрост, ДАН, **37**, № 7—8, 252 (1942). ⁴ А. Ф. Николаева и А. В. Фрост, ЖОХ, **13**, 733 (1943). ⁵ В. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост, ДАН, **48**, 360 (1945).