

Б. А. КАЗАНСКИЙ, И. Б. ЛОСИК и академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

**КОНТАКТНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПРЕСУТСТВИИ ОКИСИ ХРОМА, НАНЕСЕННОЙ НА ОКИСЬ
АЛЮМИНИЯ**

Окись алюминия, являющаяся типичным катализатором дегидратации, входит также в качестве промотора или носителя в состав многих катализаторов гидрогенизации и дегидрогенизации, играя в них очень важную роль. В качестве промотора она применяется в железных катализаторах для синтеза аммиака⁽¹⁾ или в «нормальном контакте» Фр. Фишера для синтеза бензина из смеси углерода и водорода⁽²⁾; в качестве носителя она играет весьма важную роль в никелевом катализаторе Н. Д. Зелинского⁽³⁾, сообщая никелю ярко выраженные свойства дегидрирующего катализатора, весьма похожие на платину или палладий.

В патентах и работах по дегидрогенизации и контактной циклизации парафиновых углеводородов неоднократно отмечалось, что окись хрома, нанесенная на окись алюминия, сказывается, как катализатор, более стойкой, чем без носителя⁽⁴⁾. Это обстоятельство побудило нас приготовить ряд катализаторов, содержащих оба окисла в разных количественных соотношениях, и испытать их в реакции контактной циклизации парафиновых углеводородов, входящих в состав фракций синтина, описанных в первом сообщении⁽⁵⁾. Предварительными опытами было установлено, что окись алюминия, как таковая, не вызывает ароматизации синтиновой фракции, хотя уже при 450—525° 40—50% углеводородов синтина разрушаются с образованием газообразных продуктов и угля⁽⁶⁾.

Катализаторы содержали от 33 до 93% окиси алюминия и от 67 до 7% окиси хрома; они испытывались по сравнению с фракцией синтина 83—138° в условиях, сходных с теми, которые описаны в предыдущей работе. В более широких пределах для некоторых из них менялась только скорость; если в большинстве случаев она была приблизительно равна 0,1 объема жирного синтина на 1 объем катализатора в час, то в отдельных случаях она достигала 0,2, 0,4 и даже 1,4 объема на 1 объем катализатора в час (например для катализатора, состоявшего из 1 моля Cr_2O_3 и $\frac{3}{4}$ моля Al_2O_3). Скорость прохождения синтина через контактное пространство сильно отражалась на выходах ароматических углеводородов, но для свеженитовленного катализатора даже в опытах с наибольшей из указанных выше скоростей количество образовавшихся ароматических углеводородов все же приближалось к 20—25% в первые часы работы, сильно снижаясь в последующих опытах.

Регенерация воздухом применялась в ряде случаев и дала хорошие результаты. Систематически регенерация воздухом применялась к ката-

№ катализатора	Исходные фракции реакции	Температура реакции	Состав катализатора	Темп-ра кип.	Свойства катализата						Октановое число	
					n_D^{20}	d_4^{20}	Англ. точка	Бромное число	Приблизительное содержание (%)			
									Поглощается смесью Катвин-Келя (%)	ароматич.		
1	83—138°	498°	$\frac{3}{4} Al_2O_3; 1 Cr_2O_3$	30—150	1,4160	0,7850	42,2	12,0	39	8	21	40
1a	83—138°	500°	$\frac{3}{4} Al_2O_3; 1 Cr_2O_3$	44—165*	1,4314	0,7622	24,2	10,0	43	6,7	35,3	54
2	83—133°	445—460°	$1 Al_2O_3; 1 Cr_2O_3$	35—130°	1,4245	0,7446	37,8	16,3	39	11	28	—
2a	83—138°	480°	$1 Al_2O_3; 1 Cr_2O_3$	30—160**	1,4450	0,7779	40,8	17,3	60,8	12	48,8	—
3	83—138°	445°	$Al_2O_3 + 14\% Cr_2O_3$	26—220	1,4180	0,7356	41,2	13,4	37,5	9	27,5	—
4	83—138°	450—480°	$Al_2O_3 + 7\% Cr_2O_3$	21—146	1,4135	0,7132	45,2	21,0	29	14	15	—
5	83—138°	480°	$Al_2O_3 + Cr_2O_3 + WO_3$	23—150	1,4360	0,7623	21,4	18,0	50	12	38	—
6	83—133°	480°	$Al_2O_3 + Cr_2O_3 + CuO$	21—139	1,4419	0,7618	12,0	19,5	55,4	12	43,4	—

* Опыт с катализатором 1a проводился с меньшими скоростями, чем предыдущий. См. текст.

** Опыт велся при ежедневной регенерации катализатора водородом. См. текст.

лизатору, содержавшему 1 моль окиси хрома на 1 моль окиси алюминия; в этом случае она состояла в том, что катализатор охлаждался после опыта в токе воздуха и нагревался перед опытом также в токе воздуха. Активность катализатора поддерживалась при этом на довольно значительной высоте и в течение дневного опыта изменялась мало. Продолжительность работы каждого катализатора без регенерации составляла в среднем 40—70 часов с ежедневными перерывами; за этот период активность его сильно снижалась.

Влияние состава катализатора на характер его работы сказывается таким образом, что катализаторы с большим содержанием окиси хрома проявляют большую активность, с меньшим—меньшую, но более постоянную активность, причем катализатор с содержанием даже всего около 7% Cr_2O_3 проявил ясно выраженную способность вести реакцию контактной циклизации парафинов и мог регенерироваться воздухом.

Кроме упомянутых катализаторов испытывались и такие, которые кроме окислов алюминия и хрома содержали также небольшие добавки окиси меди и трехокиси вольфрама. Эти катализаторы также оказались активными, особенно последний, для которого положительная роль WO_3 показана прямым сравнением его работы с работой катализатора того же состава, но не содержащего этой добавки. Оба катализатора также способны восстанавливать свою активность при обработке воздухом при температуре реакции без последующей обработки водородом.

Экспериментальная часть

Исходным материалом почти во всех опытах служила фракция синтина с темп. кип. 83—138°, n_D^{20} 1,3980, d_4^{20} 0,6978, бромным числом 17,7, анилиновой точкой 66,0, октановым числом 10.

1. Катализатор—1 моль Cr_2O_3 : $\frac{3}{4}$ моля Al_2O_3 . Перед опытами прогревался в водороде при 415° в течение 11 час., при 460° дегидрировал циклогексан на 80% (n_D^{20} катализата 1,4820). С этим катализатором были проведены две серии опытов: с малыми и с большими скоростями прохождения синтина.

В опытах с малыми скоростями можно было легко наблюдать, с одной стороны, влияние скорости на степень ароматизации, а с другой,—падение активности со временем, что видно из следующих экспериментальных данных.

					Для катализата	
Темп-ра	500°	Объемн. скор.	0,15	Продолж. опыта	1 ч.	n_D^{20} 1,4790
»	500°	»	»	»	1 ч.	n_D^{20} 1,4584
»	500°	»	0,1	»	1 ч.	n_D^{20} 1,4609
»	500°	»	0,15	»	3 ч.	n_D^{20} 1,4513
»	500°	»	0,15	»	3 ч.	n_D^{20} 1,4335
»	500°	»	0,15	»	3 ч.	n_D^{20} 1,4335
»	500°	»	0,15	»	2 ч.	n_D^{20} 1,4305
»	500°	»	0,15	»	4, 5 ч.	n_D^{20} 1,4220
						15 ч. 30 м.

В дальнейшем опыт продолжался еще 40 час., в течение которых рефракция катализата снизилась до 1,4088.

В опытах с большими скоростями были получены следующие результаты со свежим образцом катализатора, прогретым предварительно в водороде.

					Для катализата		
Темп-ра	493—498°	Объемн. скор.	1,4	Через	1 ч.	n_D^{20} 1,4260	
»	493—498°	»	»	0,4	»	2 ч.	n_D^{20} 1,4380
»	493—498°	»	»	0,4	»	3 ч.	n_D^{20} 1,4270
»	493—498°	»	»	0,4	»	4 ч.	n_D^{20} 1,4222
»	493—498°	»	»	0,4	»	6 ч.	n_D^{20} 1,4150

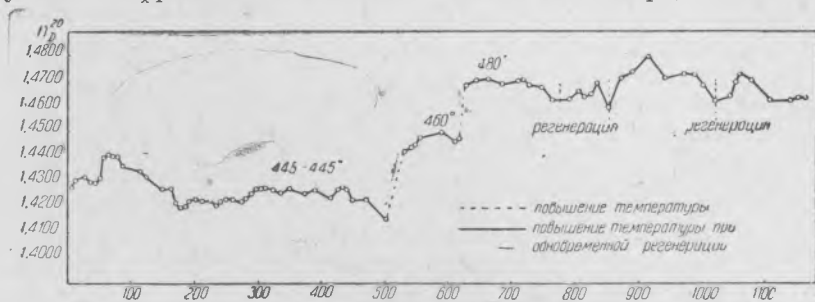
Всего опыты продолжались 45 час. Катализат, собранный в первый период работы катализатора, имел следующие свойства: темп. кип. $41—165^\circ$; n_D^{20} 1,4344; d_4^{20} 0,7622; анилиновая точка 24,6; смесь Катвинкеля поглощает 43%, непредельных 6,8%; октановое число 54.

Катализат, полученный на утомленном катализаторе, имел n_D^{20} 1,4160; d_4^{20} 0,7350; анилиновую точку 42,2; непредельных 8%; октановое число 40.

2. Катализатор—1 моль Cr_2O_3 : 1 моль Al_2O_3 . Перед опытами катализатор прогревался в водороде 30 час. от 200 до 450° . Фракция синтина $83—138^\circ$ пропусклась через катализатор с объемной скоростью около 0,1 при температуре $445—450^\circ$ в течение 82 час. Катализат, полученный за это время, перегонялся при $35—139^\circ$ и имел n_D^{20} 1,4245; d_4^{20} 0,7446; анилиновую точку 37,8; непредельных 10,43%, ароматических 29%. В дальнейшем температура была поднята до 460° , что привело к повышению рефракции катализата в среднем до n_D^{20} 1,4450. Через 14 час. температура снова была поднята до 480° , и в конце и в начале каждого дневного опыта применялось продувание воздуха при температуре опыта. С помощью такой периодической регенерации катализатор работал, не снижая активности, еще 78 час. и дал катализат, имевший в среднем n_D^{20} 1,4585. В дальнейшем опыты с этим катализатором были прекращены за отсутствием фракции синтина. Катализат с n_D^{20} 1,4585 перегнался в пределах $30—224^\circ$, причем фракция $30—160^\circ$ имела n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 0,7779; анилино-

вую точку 10,8; непредельных 10,55%; ароматических 50,25%. Фракция 160—224° имела n_D^{20} 1,5390 и под конец перегонки кристаллизовалась в отводной трубке перегонной колбы.

Свежая порция описываемого катализатора бралась в работу без предварительного восстановления его водородом. Катализатор прогревался в токе воздуха при 480° до тех пор, пока не прекратилось выделение воды из него, а затем в атмосфере азота с объемной скоростью 0,1—0,12 пропускалась фракция синтина 83—138°. Опыты продолжались шесть



Фиг. 1.

дней (36 час.) с ежедневной регенерацией воздухом. Средняя рефракция катализата n_D^{20} 1,4400.

Опыты с катализатором № 2 отражены на кривой фиг. 1.

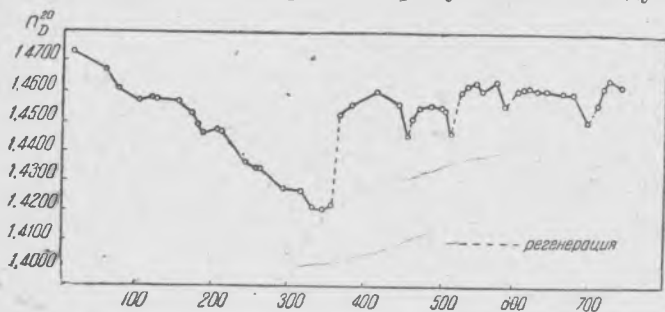
3. Катализатор — окись алюминия + 14% окиси хрома. Прогретый при 445° в токе водорода катализатор в первые 18 час. работы при 445° и объемной скорости около 0,1 проявлял довольно значительную активность (n_D^{20} катализата 1,4450—1,4750), которая впро-

чем сильно падала в течение перерыва между ежедневными опытами; обыкновенно в течение рабочего дня активность постепенно росла и достигала максимума в конце дня. Через 18 час. активность катализатора довольно сильно упала (n_D^{20} катализата 1,4220), но в дальнейшем продолжала снижаться значительно медленнее (от n_D^{20} 1,4220 до n_D^{20} 1,4060). В общем катализатор проработал 72 час. (см. кривую на фиг. 2) и объединенный катализат перегонялся в

пределах 26—220°, имея n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 0,7356; анилиновую точку 41,2; непредельных углеводородов 9%; ароматических 27,5%.

4. Катализатор — окись алюминия с 7% окиси хрома. Прогретый при 450° в токе водорода катализатор работал 40 час. без регенерации при температурах 450—480°, давая в первые часы работы продукт с n_D^{20} 1,4250, а в конце этого периода с n_D^{20} 1,4130. После этого катализатор прогревался в токе воздуха при 480°; после такой регенерации получился катализат с n_D^{20} 1,4322. В дальнейшем нагревание и охлаждение трубки с катализатором в начале и в конце рабочего дня проводилось в токе воздуха, и при этих условиях рефракция катализата регулярно поддерживалась на постоянном уровне n_D^{20} 1,4250—1,4325. Катализатор проработал таким образом еще 40 час. и, выгруженный из печи, не обнаружил никаких следов угля на своей поверхности. Катализат перегонялся при 21—146° и имел n_D^{20} 1,4190; d_4^{20} 0,7158; бромное число 21; анилиновую точку 45,2; смесь Катвинкеля поглощала 29%.

5. Катализатор—1 моль Cr_2O_3 +1 моль Al_2O_3 +окись вольфрама (5% WO_3). Предварительно прогревался в течение 20 час. в токе водорода при 250—450°. Опыты с фракцией 83—138° проводились в токе азота при 480° с объемной скоростью 0,2. В первые часы рефракция катализата превышала 1,4700, но в течение 34 час. постепенно снизилась до n_D^{20} 1,4330. Попытка повысить активность катализатора прогреванием в токе водорода при 480° (8 час.) не достигла цели, и рефракция продолжала снижаться. После регенерации пропусканьем воздуха при 480°



Фиг. 3.

рефракция катализата поднялась до n_D^{20} 1,4555 и в дальнейшем при ежедневной регенерации воздухом подолжала удерживаться около этого уровня, как видно из кривой фиг. 3. Всего катализатор проработал 104 час. При перегонке катализата отобрана фракция 23—150°. Она имела n_D^{20} 1,4360; d_4^{20} 0,7623; бромное число 18; анилиновую точку 21,4; смесь Катвинкеля поглощалась 50%.

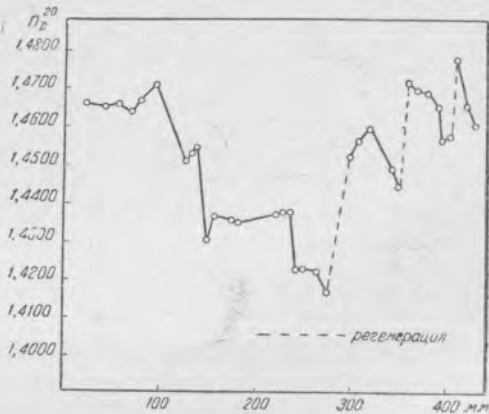
Катализатор испытывался и по отношению к синтиновой фракции 138—162°. В этом случае коэффициент рефракции катализата оказался еще выше: n_D^{20} 1,4750—1,4800.

В дальнейшем ставились опыты с обеими фракциями синтина (83—138° и 138—162°) при повышенных скоростях. При объемной скорости около 1 в течение первого часа после регенерации получались катализаты с рефракцией n_D^{20} 1,4350—1,4460.

Параллельно с испытуемым катализатором был приготовлен образец такого же состава, но без окиси вольфрама. Оказалось, что он отличается заметно более низкой активностью. Через 55 час. работы в тех же условиях, что указано выше, и при ежедневных

регенерациях воздухом получился катализат, фракция которого 21—150° имела n_D^{20} 1,4280; d_4^{20} 0,7407; бромное число 22,3; анилиновую точку 35,2; смесь Катвинкеля поглощалась 30%.

6. Катализатор—1 моль Cr_2O_3 +1 моль Al_2O_3 +5% CuO . Катализатор перед опытами прогревался в токе азота при постепенном повышении температуры до 480°. Фракция синтина 83—138° пропусклась над этим катализатором при 480° с объемной скоростью около 0,1 в течение 30 час. Коэффициент рефракции катализата за это время снизился с 1,4625 до 1,4238. После этого ежедневно стала применяться регенерация возду-



Фиг. 4.

хом при температуре опытов, и рефракция стала возрастать (1,4510—1,4700). Всего катализатор проработал 50 час., и за это время получился продукт, фракция 21—139° которого имела n_D^{20} 1,4419; d_4^{20} 0,7698; бромное число 18,5; анилиновую точку 12; смесь Катвинкеля поглощала 55,4%. Работа катализатора представлена на кривой фиг. 4.

В ы в о д ы. 1. Испытаны четыре катализатора, содержащих окись хрома в различных процентных отношениях, нанесенную на окись алюминия. Более активными являются те из них, которые содержат больше окиси хрома; однако катализатор с 7% окиси хрома все же обладает достаточной активностью и стойкостью.

2. Катализаторы могут регенерироваться воздухом при температуре опытов и восстанавливают при этом свою активность.

3. Прибавка к катализаторам, содержащим окиси хрома и алюминия в отношении 1 моль: 1 моль, небольших количеств трехокси вольфрама и окиси меди повышает их активность.

Институт органической химии
Академия Наук СССР
Москва

Поступило
17 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Larson a. Brooks, Ind. Eng. Chem., 18, 1305 (1926); см. также Г. Кертис, Связанный азот, стр. 117 (1934). ² F. Fischer u. K. Meyer, Brennst-Chem., 12, 225 (1931); 14, 47 (1933). ³ Zelinsky u. Komarewsky, Ber., 57, 677 (1924). ⁴ Burgin, Groll a. Roberts, Oil and Gas Journ., 37, 48 (1938). ⁵ См. сообщение I, ДАН, XXVII, № 5 (1940). ⁶ См. сообщение IV, ДАН, XXVII, № 7 (1940).