

Академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ, Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИВЕРМАН,
И. Б. ЛОСИК, А. Ф. ПЛАТЭ и С. Р. СЕРГИЕНКО

КОНТАКТНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Публикуемые нами работы, выполненные еще в 1938 г., представляют собою дальнейшее развитие изучения контактных реакций, изменяющих химическую природу углеводородов. Работы эти тесным образом связаны с прежними нашими исследованиями, общая сводка которых была дана академиком Н. Д. Зелинским в декабре 1936 г. на сессии Академии Наук СССР, посвященной проблемам органической химии, но опубликована в трудах сессии только в конце 1939 г. (1). Тогда еще было сказано, что изучение контактных превращений углеводородов, имея прежде всего теоретическое значение, приводит к выводам, полезным для практических целей. Контактная ароматизация бензиновых и лигроиновых фракций нефти дает нам метод, который позволяет, исходя из неароматических углеводородов, искусственно вырабатывать весьма большие количества ароматики.

Реакции контактной циклизации парафиновых углеводородов за последние годы в текущей химической журнальной и патентной литературе уделяется постоянное внимание. В 1936 г. опубликованы работы Молдавского с сотрудниками (2), затем Казанского и Платэ (3), Каржева, Северьяновой и Сиова (4); в начале 1939 г. появилась статья Коха (5), в которой автор приводит сводку полученного другими исследователями по этому вопросу опытного материала и описывает собственные опыты по проверке уже известных опытных литературных и патентных данных. Во второй половине 1939 г. опубликованы работы Тэйлора и Туркевича (6) и Тэйлора и Гольдвассера (7), в которых авторы касаются преимущественно вопроса о каталитическом превращении *n*-гептана в толуол в присутствии геля окиси хрома, хотя попутно с обсуждением возможного механизма этой реакции сообщают также о своих наблюдениях по каталитической циклизации и других углеводородов, а также по дегидрогенизации в присутствии окиси хрома циклогексена и циклогексадиена, которые могут являться промежуточными продуктами при каталитическом превращении *n*-гексана в бензол. Обсуждению возможного механизма каталитической циклизации парафинов посвящены также сообщения Питкетли и Стейнера (8), с одной стороны, и Хоога с сотрудниками, с другой (9). В этих работах объектами исследования являются парафины и олефины, содержащие 6—8 атомов углерода в молекуле, а катализатором служит окись хрома.

Параллельно с работами, публикуемыми в текущих химических журналах, ежегодно появляется большое количество патентов, так или иначе касающихся реакции каталитической циклизации парафиновых углеводородов. В них защищаются различные катализаторы, применимые в этом процессе, преимущественно окислы элементов IV, V и VI групп (10) перио-

дической системы, хотя в некоторых патентах имеются указания, что в качестве катализаторов можно применять самые разнообразные соединения, преимущественно соли и окислы, так или иначе связанные с элементами почти всех групп периодической системы (¹¹). В патентных данных особенно часто фигурирует приготовленная разными способами окись хрома, как катализатор, способствующий дегидрогенизации низших парафинов и циклизации парафиновых углеводородов с шестью и более атомами углерода. Окись хрома способна давать в чистом состоянии весьма значительный эффект в направлении циклизации алифатических углеводородов, но ее активность недолговечна, и при температурах реакции в 450—550° она быстро утомляется, покрываясь углистыми продуктами распада углеводородов. Встречаются указания на то, что ее стойкость может быть повышена прибавлением таких металлов, как медь, или анионов—например фосфат-иона (¹²), но приводимые экспериментальные данные не оставляют впечатления, что эти добавки действуют особенно эффективно. Из данных некоторых патентов (¹³), а также из работы Берджина, Гролла и Робертса (¹⁴) следует, что окись хрома становится более активной и стойкой, будучи нанесена на «активную» окись алюминия; преимущества такого катализатора стали очевидными на примере дегидрогенизации пропана и бутанов.

К сожалению, имеющиеся в патентах указания отличаются весьма большой неопределенностью и потому не позволяют составить ясного представления о точных условиях применения предлагаемых катализаторов и, в частности, окиси хрома. Из данных, приводимых в опубликованных до сих пор работах, также нельзя заключить с достаточной определенностью, как влияет способ приготовления окиси хрома на ее активность, сколько времени может она работать без регенерации и как снижается при этом ее активность по мере продолжительности работы.

С другой стороны, принципиальная новизна, глубокий теоретический интерес и большая практическая важность реакции непосредственной циклизации парафиновых углеводородов заставляют уделять ей самое пристальное внимание и настойчиво изучать ее экспериментальным путем в присутствии различных веществ.

Нами впервые было показано, что каталитическая циклизация парафиновых углеводородов может происходить на поверхности платины (¹⁵) и никеля (¹⁶) при 260—350°, причем в присутствии платины при температурах ниже 300° реакция идет, хотя и с малыми выходами ароматического углеводорода, но столь гладко, что скорость ее может быть измерена кинетически (¹⁷). Продолжая работу по циклизации парафинов, мы, естественно, не могли пройти мимо исследования также и других катализаторов, причем нас особенно интересовал вопрос о продолжительности их каталитического действия, далеко недостаточно освещенный в литературе. Сообщаемый в следующих работах экспериментальный материал получен нами до появления в печати работ Коха, Гэйлора и цитированных выше исследователей.

Поскольку нас интересовал в первую очередь вопрос о продолжительности работы катализаторов, мы взяли в качестве объекта циклизации доступные в больших количествах фракции синтетического бензина (синтина). В состав тех фракций, которые мы применяли для своих опытов, входили парафиновые углеводороды нормального строения, содержавшие от 7 до 10 атомов углерода и небольшое количество нормальных олефинов (в среднем около 10%). Очевидно трудно было желать более благодарного материала для исследования, так как синтетическое получение индивидуальных парафиновых углеводородов в нужных нам количествах было бы сопряжено с весьма большими затруднениями. Параллельно с разрешением затронутых выше вопросов мы имели возможность судить о том, насколько возникающие в результате изучаемого контактного процесса изменения

химической природы парафиновых углеводородов повышают их топливные свойства и в первую очередь октановое число.

Каталитический крекинг некоторых фракций германского синтина изучался Каржевым и Северьяновой⁽¹⁸⁾, которые пришли к выводу, что наиболее активным контактом является хромовый катализатор, приготовленный особым способом; в присутствии его фракция синтина 80—150°, содержащая 36,3% непредельных, при 525° и двухкратном пропускании через контактный аппарат образовала катализат с 43% ароматических, 22% непредельных и 4,8% нафтеновых углеводородов при незначительном образовании продуктов меньшего молекулярного веса. Октановые числа катализаторов не определялись, и не производилось испытаний катализаторов на длительность работы.

В первую очередь нами была испытана окись хрома, приготовленная осаждением аммиаком из раствора соли трехвалентного хрома. Она очень интенсивно катализирует реакцию циклизации парафиновых углеводородов, но активность ее постепенно снижается, сохраняясь все же, хотя и в очень незначительной степени, в течение свыше 100 час.

Совершенно по-иному ведет себя окись хрома, прокаленная при 750—800°; она сохраняет заметную активность только в течение первых часов работы и через 10—15 час. полностью дезактивируется. Если же на ней, как на носителе, осадить гидрат окиси хрома из раствора его нитрата, то такой катализатор с успехом катализирует реакцию циклизации парафинов и проявляет большую стойкость, чем окись хрома, приготовленная обычным путем. Полезное влияние носителя на катализатор, состоящий из окиси хрома, проявилось также в ряде контактов, приготовленных нанесением ее на окись алюминия: при содержании всего 7% Cr_2O_3 в таких контактах реакция ароматизации парафинов протекает с достаточным эффектом, и катализатор способен регенерироваться воздухом.

Еще большее влияние носителя на активность и стойкость катализаторов ароматизации парафиновых углеводородов наблюдается в случае контактов, содержащих пятиокись ванадия и двуокись тория. В то время как окись алюминия и пятиокись ванадия сами по себе не вызывают ароматизации парафинов в изученных нами условиях, достаточно прибавить к окиси алюминия 10 и даже 5% пятиокиси ванадия или двуокиси тория, чтобы получить катализатор, способный в тех же условиях вызвать эту ароматизацию в весьма значительной степени. То же следует сказать и об окислах молибдена и урана.

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

Поступило
17 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Акад. Н. Д. Зелинский, Труды сессии АН по органической химии, стр. 5—24 (1939). ² Молдавский с сотрудн., ДАН, i (10), 343 (1936); ЖОХ, VII, 169, 1835, 1840 (1937). ³ Казанский и Платэ, ЖОХ, VII, 328 (1937); IX, 496 (1939). ⁴ Каржев, Северьянова и Сиова, Хим. тверд. топлива, 7, 282, 559 (1939). ⁵ G. Koch, Brennstoffchemie, 20, 1—9 (1939). ⁶ Taylor a. Turkevich, Trans. Farad. Soc., XXXV, 921 (1939). ⁷ Taylor a. Goldwasser, J. Am. Ch. Soc., 61, 1766 (1939). ⁸ Pitkethly a. Steiner, Trans. Farad. Soc., XXXV, 979 (1939). ⁹ Hoog и др., Trans. Farad., Soc., XXXV, 993 (1939). ¹⁰ См., напр., Фр. пат. 825860, Chem. Abs., 32, 6665 (1938). ¹¹ См. напр. Фр. пат. 782201, С. I, 1556 (1936). ¹² Каржев с сотрудн., Ж. прикл. хим., 9, 269 (1936). ¹³ Англ. пат. 467470, Франц. пат. 814712, С, II, 3994 (1937); Канад. пат. 374123, Chem. Abs., 32, 5852 (1938). ¹⁴ Burgin, Groll и Roberts, Oil and Gas Journ., 37, 48 (1938). ¹⁵ Казанский и Платэ, ЖОХ, VII, 328 (1937). ¹⁶ Они же, ЖОХ, IX, 496 (1939). ¹⁷ Казанский и Либерман, ЖОХ, IX, 1431 (1939). ¹⁸ Каржев и Северьянова, Хим. тверд. топл., 9, 71 (1938).