

ХИМИЯ

Б. А. КАЗАНСКИЙ, С. Р. СЕРГИЕНКО и академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

**КОНТАКТНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

В настоящей работе мы описываем, с одной стороны, некоторые попытки приготовить катализатор, содержащий окись хрома, на ином носителе и с иными добавками, чем это было описано ранее <sup>(1)</sup>, а с другой—излагаем результаты опытов по испытанию катализаторов, содержащих окислы урана и молибдена.

Как отмечено в предыдущих сообщениях <sup>(2)</sup>, активность и устойчивость окиси хрома в реакции контактной циклизации парафиновых углеводородов зависят от способа ее приготовления и от носителя. В частности, окись алюминия как носитель, не повышая активности окиси хрома, делает ее более устойчивой и легко регенерируемой. Повидимому, одним из пригодных носителей для окиси хрома может служить также силикагель, о чем можно заключить по работе двух катализаторов, приготовленных на его основе и содержащих 10 и 50% окиси хрома. Первый из них обнаружил небольшую активность, но давал стойкие результаты при 450°; второй оказался активнее и работал с весьма постоянными результатами при 400—450°. Оба катализатора заслуживают дальнейшего изучения.

Что касается добавок к окиси хрома, то в качестве таковой применялась закись никеля, в присутствии которой снижение активности окиси хрома происходило медленнее, и катализатор не терял способности регенерироваться воздухом даже и без последующего восстановления водородом.

В патентах за последние годы встречаются указания на то, что дегидрогенизация и циклизация парафиновых углеводородов могут происходить также в присутствии окислов урана и молибдена <sup>(3)</sup>. Еще в 1934 г. Борисов и Гавердовская <sup>(4)</sup> отметили, что в присутствии окиси урана керосин с темп. кип. 200—300° при 500° дает значительное количество низкокипящих углеводородов с большим содержанием ароматики. При испытании продажной окиси урана по отношению к циклогексану и фракции синтина 83—138° мы убедились, что при температурах 425—450° она не способствует образованию ароматических углеводородов ни из циклогексана, ни из синтина. При 500—505° последний, повидимому, частично ароматизируется, а при 535° разлагается почти полностью. Если же окись урана нанести на окись алюминия, то такой катализатор вызывает и дегидрогенизацию и ароматизацию углеводородов синтина, причем отличается довольно устойчивой, хотя и значительно меньшей активностью, чем окись хрома. Если окись урана нанести совместно с окисью хрома (в отношении 1 : 2) на окись алюминия, то получается весьма активный катализатор, способный регенерироваться воздухом при температуре реакции.

Трехокись молибдена как катализатор больше походит на окись хрома, чем окись урана. Отложенная на окиси алюминия, она при 450° проявляет в первые часы работы весьма большую активность в смысле ароматизации

углеводородов синтина, но довольно быстро дезактивируется; суммарный катализат по составу и свойствам напоминает катализат, полученный с окисью урана, с тем отличием, что содержит несколько больше ароматики и меньше непредельных, чем последний.

Весьма любопытные результаты были получены при попытке ароматизировать углеводороды синтина в присутствии платинированного угля. Как показали ранее Казанский и Платэ (5), Зелинский и Гальперн (6), а также Казанский и Либерман (7), этот катализатор при 300—310° вызывает образование небольших, но вполне заметных количеств ароматических углеводородов из парафинов, не отравляясь при этом и не вызывая образования непредельных. Оказалось, однако, что фракция синтина 83—138°, содержащая около 12% непредельных, совершенно не изменялась в присутствии активного платинированного угля даже при 350°; та же фракция после удаления из нее непредельных хотя и в незначительной степени, но все же ароматизировалась, причем после всех этих опытов катализатор сохранял прежнюю активность по циклогексану. Таким образом непредельные углеводороды оказывают тормозящее действие на реакцию ароматизации парафинов в присутствии платинированного угля, в то время как на окисных катализаторах они всегда образуются во время этого процесса и согласно Тэйлору и Туркевичу (8) являются промежуточными продуктами при образовании ароматических углеводородов из парафинов. Сделанное нами наблюдение позволяет предположить, что на поверхности платинированного угля процесс ароматизации парафинов имеет иной механизм, чем на остальных катализаторах.

Особняком стоящим оказался примененный в качестве катализатора хромовокислый цинк, который, не вызывая образования ароматических углеводородов, способствовал дегидрогенизации парафинов синтина; в катализате было констатировано около 20% непредельных углеводородов.

### Экспериментальная часть

Исходным материалом для опытов служила фракция синтина с темп. кип. 83—138° ( $n_D^{20}$  1,3964,  $d_4^{20}$  0,6978, бромное число 17,7, содержание непредельных 11,84%, анилиновая точка 66,0), неоднократно применявшаяся в описанных ранее опытах.

Испытание катализаторов. 1. Силикагель с 10% окиси хрома. Катализатор прогревался в водороде при повышении температуры до 450°. Активность его проверялась по циклогексану и оказалась не очень высокой: при 475° циклогексан дегидрировался всего на 57,5% ( $n_D^{20}$  1,4635). По отношению к синтину катализатор оказался также не очень активным, но стойким: так, при 450° рефракция катализата за 20 час. упала с  $n_D^{20}$  1,4100 всего до 1,4046 (см. нижнюю кривую фиг. 1). При 480—495° наблюдалось повышенное газообразование, катализат был окрашен в красный цвет, рефракция его за 20 час. упала с  $n_D^{20}$  1,4375 до 1,4143 (см. верхнюю кривую фиг. 1)\*.

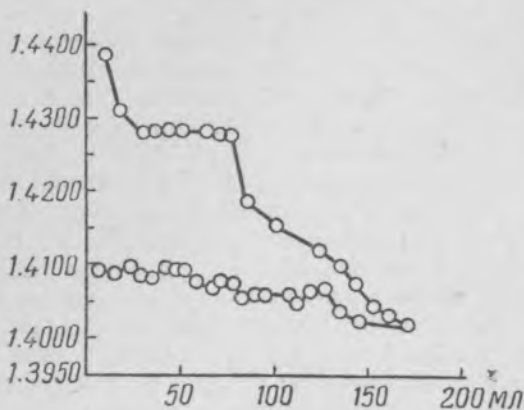
Катализат, собранный из всех опытов, перегонялся при 34—456° и имел  $n_D^{20}$  1,4056,  $d_4^{20}$  0,7137, анилиновую точку 57,5, содержание непредельных углеводородов в 5,3%, ароматических 11,4%.

2. Силикагель с окисью хрома (1:1 по весу). После восстановления катализатора водородом при 450° опыты с фракцией синтина велись при 400° (5 час.), 425° (43 часа) и 450° (14 час.). Всего без регенерации катализатор проработал 62 часа (см. кривую на фиг. 2), причем

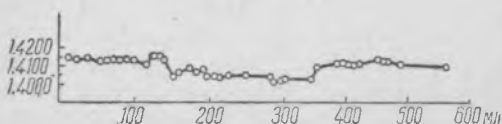
\* Скорость прохождения фракции синтина через катализатор в этих опытах, как и во всех описанных ниже, составляла около 0,1 объема жидкой фракции на 1 объем катализатора в час.

рефракция катализата снизилась за это время с  $n_D^{20}$  1,4130 всего до 1,4088. Катализат перегонялся при температуре от  $38^\circ$  до  $210^\circ$  и имел в среднем  $n_D^{20}$  1,4070,  $d_4^{20}$  0,7148, анилиновую точку 58,0, бромное число 8,35, содержание непредельных углеводородов в 5,6%, ароматических 14,5%, октановое число 22 (у исходной фракции 10).

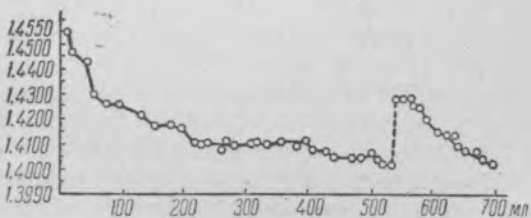
3. Окись хрома с 8,5% NiO. Катализатор предварительно не восстанавливался водородом; опыты велись в токе азота при  $450^\circ$  в течение 80 час. с двумя регенерациями воздухом при температуре опытов. При  $475^\circ$  синтин почти нацело превращается в газообразные продукты.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

Катализатор, полученный в этих опытах, перегонялся при  $40-175^\circ$  и имел  $n_D^{20}$  1,4145,  $d_4^{20}$  0,7242, анилиновую точку 48,4, бромное число 9,02, содержание непредельных углеводородов 60,3%, ароматических 16,38%. Ход реакции представлен на кривой (фиг. 3).

4. Продажная окись урана. Шарики из пасты, приготовленной из окиси урана и размешанной с водой, прогревались в водороде при постепенном повышении температуры до  $450^\circ$ . Циклогексан при  $425^\circ$ ,  $450^\circ$  и  $500^\circ$  не изменялся в присутствии этого катализатора ( $n_D^{20}$  1,4270). Фракция синтина  $83-138^\circ$  при  $500^\circ$  разлагалась на 54%, катализат имел  $n_D^{20}$  1,4070. При  $535^\circ$  синтин полностью превращался в газообразные продукты, из которых в ловушке, охлаждаемой до  $-65^\circ$ , собралось 1 мл с  $n_D^{20}$  1,4020 (из 14,5 мл синтина). Окись урана перед опытом прогревалась при

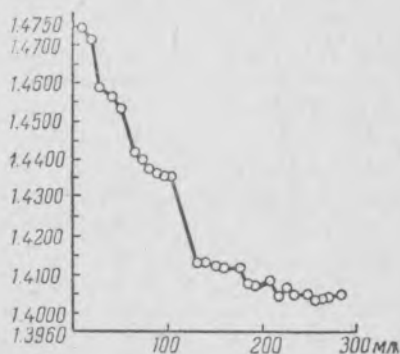
доступе воздуха в муфельной печи при  $800^\circ$  в течение 6 час. с целью превращения ее в закись-окись урана; такая прокаленная окись урана оказалась совершенно пассивной к синтину: даже при  $500^\circ$  рефракция синтина не изменилась ( $n_D^{20}$  1,3980).

5. Окись алюминия с окисью урана (15%). Катализатор предварительно прогревался в токе азота при постепенном повышении температуры до  $450^\circ$ . Синтин при  $400^\circ$  не изменяется ( $n_D^{20}$  1,3972), при  $450^\circ$  изменяется незначительно ( $n_D^{20}$  1,4025), при  $475^\circ$  — сильнее ( $n_D^{20}$  1,4048). Все опыты с синтином были проведены при  $500^\circ$ . Опыты с катализатором продолжались 62 часа; за это время коэффициент рефракции изменился от 1,4113 до 1,4013, откуда следует, что активность катализатора не велика, но постоянна. Свойства объединенного катализата таковы: темп. кип.  $30-207^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4070,  $d_4^{20}$  0,7127, он содержит непредельных углеводородов 11,3%, ароматических 11,4%, имеет анилиновую точку 56,3, октановое число 26.

6. Окись алюминия с окисью хрома и окисью урана (62% : 24% : 14%). Катализатор предварительно прогревался в токе азота при 475° в течение 5 час. Опыты с фракцией синтина велись при 475°; катализатор, как это видно из кривой фиг. 4, обладает довольно высокой ароматизирующей способностью, которая в течение дневного опыта не снижается, но сильно падает при перерыве между опытами. Катализатор легко регенерируется воздухом при температуре опытов и не нуждается в восстановлении водородом после этого. За 74 часа работы переработано 550 мл синтина. Объединенный катализат перегонялся в пределах от 25° до 230° и имел  $n_D^{20}$  1,4332,  $d_4^{20}$  0,7520, анилиновую точку 32,3, бромное число 14,62, содержание непредельных углеводородов 9,78%, ароматических 26,42%.



Фиг. 4



Фиг. 5

Обращает на себя внимание весьма высокий верхний предел кипения катализата 230° и рефракция остатка:  $n_D^{20}$  1,6150. Образование высококипящих продуктов с такой рефракцией следует, повидимому, приписать полимеризации образующихся непредельных или конденсации их с ароматическими углеводородами, или же, наконец, дегидрогенизации ароматических углеводородов (образование стиролов) и последующей полимеризации получающихся при этом продуктов.

7. Окись алюминия с окисью молибдена (20%). Катализатор, подобно предыдущему, до начала опытов прогревался в токе азота при постепенном повышении температуры до 450°. Опыт с фракцией синтина проводился при 450° в атмосфере азота. В первый час работы был получен катализат с  $n_D^{20}$  1,4742, но активность катализатора с течением времени постепенно падала, особенно в промежутках между опытами (см. кривую на фиг. 5). Суммарный катализат, собранный из всех опытов, был перегнан: темп. кип. 31—225° ( $n_D^{20}$  1,4405,  $d_4^{20}$  0,7220, анилиновая точка 52,8, содержание непредельных 6%, ароматических 15,7%, октановое число 24).

8. Платинированный уголь (23% Pt). Катализатор приготовлен пропитыванием активного угля раствором платинохлористоводородной кислоты и последующим нагреванием в токе водорода при 300—340°. Активность катализатора проверялась по циклогексану: при 300° из него получалось 93% бензола ( $n_D^{20}$  1,4941), а при 315°—96,5%.

Фракция синтина 83—138° ( $n_D^{20}$  1,3960) в присутствии этого катализатора не изменялась, как показывают данные табл. 1.

Обработкой смесью Катвинкеля из фракции синтина удалены непредельные углеводороды. Полученный вполне предельный продукт ( $n_D^{20}$  1,3928) пропускался через тот же катализатор при тех же температурах. Результаты сведены в табл. 2.

Таким образом в отличие от синтина, содержащего непредельные углеводороды, фракция его, содержащая только парафины, ароматизируется примерно в такой же степени, как октан по данным, отмеченным ранее (5).

п/п №	Название продукта	Температура опыта в °С	Состав катализатора	Темп. кип. катализатора в °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Анилинная точка (макс.)	Бромное число	Содержание непредельных в объемных %	Содержание ароматических углеродов в объемных %	Октавное число
1	Исходный синтин . . . . .	—	—	83—138	1,3964	0,6978	66	17,7	11,84	—	10
2	Катализат . . . . .	450	90% силикагеля + 10% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34—156	1,4056	0,7137	57,5	7,92	5,30	41,37	—
2а	Несульфидирующийся остаток	—	—	70—132	1,3926	0,6936	70,8	—	—	—	—
3	Катализат . . . . .	425—450	Силикагель : Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1 : 1	38—210	1,4070	0,7148	58,0	8,35	5,60	14,5	22
3а	Несульфидирующийся остаток	—	—	68—132	1,3950	0,6970	71,2	—	—	—	—
4	Катализат . . . . .	450	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : NiO = 91,5 : 8,5%	40—175	1,4145	0,7242	48,4	9,02	6,03	16,38	—
4а	Несульфидирующийся остаток	—	—	76—107	1,3903	0,6878	70,6	—	—	—	—
5	Катализат . . . . .	500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : UO <sub>3</sub> = 85 : 15%	30—207	1,4070	0,7127	56,2	16,88	11,26	11,40	26
5а	Несульфидирующийся остаток	—	—	79—131	1,3940	0,6939	70,6	—	—	—	—
6	Катализат . . . . .	475	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : UO <sub>3</sub> = 62 : 24 : 14%	25—230	1,4332	0,7520	32,3	14,62	9,78	26,42	—
6а	Несульфидирующийся остаток	—	—	82—124	1,3933	0,6938	70,3	—	—	—	—
7	Катализат . . . . .	450	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : MoO <sub>3</sub> = 80 : 20%	31—225	1,4105	0,7220	52,8	9,02	6,03	15,74	24
7а	Несульфидирующийся остаток	—	—	74—132	1,3922	0,6933	70,8	—	—	—	—
8	Катализат . . . . .	475	Хромоокислый цинк	36—140	1,4023	0,7049	58,9	31,16	20,84	1	—
8а	Несульфидирующийся остаток	—	—	80—128	1,3933	0,6933	71,4	—	—	—	—

Таблица 1

Температура опыта в °С	Длительность опыта в часах	Всего пропущено мл синтина	$n_D^{20}$ катализата
300	5	45,0	1,3960—1,3970
325	8	72,8	1,3960—1,3980
350	6	53,6	1,3970—1,3980

Таблица 2

Температура опыта в °С	Длительность опыта в часах	Всего пропущено мл синтина	$n_D^{20}$ катализата
300	3	24,8	1,3995
325	2	17,0	1,3995
350	7	44,0	1,4014

После опытов тот же катализатор после удаления с его поверхности остатков синтиновых углеводородов нагреванием в токе азота испытывался на циклогексан. Последний при 310° дегидрировался на 94% ( $n_D^{20}$  1,4947), т.е. катализатор по отношению к циклогексану полностью сохранил свою активность, и, следовательно, его пассивное отношение к содержащему непредельные углеводороды синтину нельзя объяснить его отравлением.

9. Хромовокислый цинк. В каталитическую трубку загружалась продажная хромовокислая соль цинка и прогревалась в течение 4 час. при постепенном повышении температуры до 475°, а затем начинали опыт. Фракция синтина пропусклась над катализатором при 475° в токе азота. В течение 15 час. пропущено 120 мл синтина, потери не превышали 10—15%. Показатель преломления катализата изменялся очень мало (от 1,3970 до 1,4030) и оставался удивительно постоянным в течение опыта.

Продувание через катализатор воздуха при температуре реакции как с последующим восстановлением в токе водорода, так и без восстановления, никак не сказались на активности катализата. Суммарный катализат перегонялся: темп. кип. 36—140°,  $n_D^{20}$  1,4023,  $d_4^{20}$  0,7049, анилиновая точка 58,9, бромное число 31,16%, содержание непредельных углеводородов 20,84%, ароматические углеводороды совсем не обнаружены. Некоторое количество ароматических углеводородов, очевидно, содержалось в остатке, который составлял около 1,0% и имел показатель рефракции  $n_D^{20}$  1,4788. Таким образом у этого катализатора ярко выражена избирательная дегидрогенизационная способность в сторону образования олефинов при почти полной пассивности к реакции ароматизации.

Выводы. 1. Окись хрома, нанесенная на силикагель, проявляет не высокую, но довольно постоянную активность. 2. Окись урана и окись молибдена, нанесенные на окись алюминия, проявляют довольно значительную активность, особенно сильно снижающуюся в промежутках между дневными опытами. 3. Платинированный уголь совершенно пассивен по отношению к фракции синтина, содержащей непредельные углеводороды, и нормальным образом ароматизирует ту же фракцию синтина, лишенную непредельных. 4. Хромовокислый цинк при обычных температурах контактной циклизации парафинов вызывает образование олефинов из углеводородов фракции синтина и почти не вызывает образования ароматики.

Институт органической химии

Академии Наук СССР

Отделение академика Н. Д. Зелинского

Поступило

17 III 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Сообщение II, ДАН (1940). <sup>2</sup> Сообщение I и II, ДАН (1940). <sup>3</sup> Grosse и. Morgeille, С 1939, II, 3003; Amer. пат. 2157204, 2157940 и 2157941, 30 IX 1937, опубл. 9 V 1939. <sup>4</sup> Борисов и Гавердовская, Ученые записки МГУ, III, 233 (1934). <sup>5</sup> Казанский и Плата, ЖОХ, VII, 328 (1937). <sup>6</sup> Зелинский и Гальперн, Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим., 467 (1936). <sup>7</sup> Казанский и Либерман, ЖОХ, IX, 1431 (1939). <sup>8</sup> Taylor и. Turkevich, Trans. Farad. Soc., XXXV, 921 (1929).