

Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН, А. Ф. ПЛАТЭ, С. Р. СЕРГИЕНКО
и академик Н. Д. ЗЕЛИНСКИЙ

КОНТАКТНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ ХРОМА

Окись хрома, полученная осаждением аммиаком из раствора соли трехвалентного хрома, после прогревания в токе водорода при 450° в течение нескольких часов обладает сильно дегидрогенизирующими свойствами и превращает циклогексан нацело в бензол при 425° . Без предварительной обработки водородом окись хрома, как это наблюдалось неоднократно и в дальнейшем, была совершенно пассивна по отношению к циклогексану.

Активность окиси хрома в первые моменты реакции была довольно высокая (при 500° около 70% парафиновых углеводородов превращались в ароматические), но с течением времени она постепенно снижалась.

Значительно менее активной оказалась окись хрома, предварительно сильно прокаленная, зато катализатор, содержащий и осажденную окись хрома и окись хрома, предварительно подвергнутую сильному прокаливанию, оказался значительно более постоянным, чем окись хрома, приготовленная обычным путем.

Прибавка к окиси хрома 2% закиси марганца не повышает активности и устойчивости катализатора; прибавка 0,5 грамм-атома никеля на 1 г-мол. окиси хрома также не улучшает свойств катализатора. Окись хрома с прибавлением 10% окиси железа дает катализат с содержанием довольно значительного количества ароматики в первые часы работы и поддается регенерации.

Чтобы посмотреть, как влияет добавка анионов к окиси хрома, в качестве катализатора применялся борат хрома. По сравнению с другими он проявил среднюю активность; для катализаторов, полученных в его присутствии, характерно наличие высокомолекулярных вязких продуктов, повидимому, образовавшихся за счет полимеризующего действия бората хрома на находившиеся в исходном синтине и образовавшиеся во время реакции олефины.

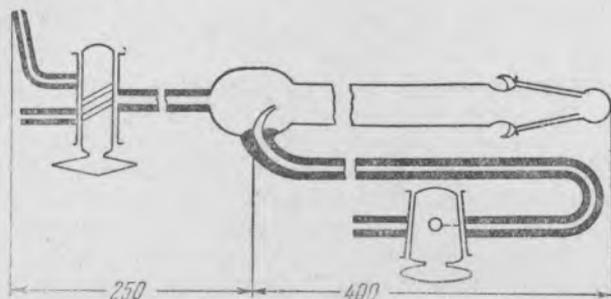
Опыты со всеми перечисленными катализаторами проводились при температурах $450-500^{\circ}$ и со скоростью пропускания углеводородов над катализаторами около 0,1 объема жидкости через 1 объем катализатора в час. Выходы ароматических углеводородов в разных опытах колебались от 14 до 40%. Максимальное повышение октанового числа составляло 52 пункта. Способ приготовления окиси хрома несомненно влияет на ее активность, однако ни один из перечисленных способов не дает достаточно стойкого катализатора, и поиски более совершенных контактов должны

направиться в сторону изучения влияния носителей и активирующих добавок.

Для нагревания трубок с катализатором служили электропечи с регуляторами типа Гереуса, имевшие в своей средней части (на протяжении 50—60 см) небольшие колебания температуры по длине печи, не превышавшие $\pm 3^\circ$. В качестве реле служили электромагнитные контакторы завода «Динамо» марки Д-23.

Работа сначала велась в алюминиевых, а затем в стеклянных трубках (стекла «Пайрекс») диаметром 18—20 мм. Температура измерялась термометром, помещенным между внутренней стенкой печи и внешней стенкой трубки. Если температура опыта превышала 500° , то применялась термомоара.

Исходное вещество подавалось в трубку с постоянной скоростью из автоматически регулируемой бюретки; устройство ее ясно из фиг. 1. Транс-



Фиг. 1.

портирующим газом служил водород или азот, пропускавшиеся со скоростью 250—500 мл в час. Катализат собирался в приемнике с краном, а несконденсировавшаяся часть его проходила через ловушку с змеевиком, погруженную в сосуд Дьюара, где находилась смесь сухого льда с ацетоном или денатуратом. Здесь сгущались более летучие части катализата, которые либо соединялись с основной частью его после каждого опыта, либо собирались отдельно и соединялись с катализатом из главного приемника только перед окончательной разгонкой после завершения целой серии опытов.

За течением реакции наблюдали по изменению коэффициента рефракции катализата по сравнению с исходным продуктом, причем его определение производилось обыкновенно каждый час; этим, конечно, обуславливались довольно значительные потери катализата, доходившие до нескольких процентов от веса перерабатываемого в течение дневного опыта исходного вещества.

Катализат, полученный с одним катализатором (несколько сот грамм), разгонялся с 8-шариковым дефлегматором Арбузова с учетом процентного содержания отдельных фракций (по объему); остаток от перегонки перегонялся из колбы Вюрца. После перегонки для катализата в целом определялись n_D^{20} и d_4^{20} , анилиновая точка (максимальная; температура плавления анилина— $6,2^\circ$) и бромное число по Кауфману⁽¹⁾, откуда вычислялось содержание непредельных. Суммарное содержание непредельных и ароматики определялось по уменьшению объема при взбалтывании с смесью Катвинкеля (35 г P_2O_5 в 100 мл H_2SO_4 , уд. в. = 1,84), откуда можно было вычислить содержание ароматики. Остаток после последней обработки промылся водой, сушился и перегонялся, после чего для него определялись анилиновая точка, n_D^{20} и d_4^{20} . При разгонке дезароматизированного остатка в перегонной колбе всегда оставалось некоторое количество продуктов

высокого молекулярного веса, образовавшихся из непредельных и ароматических углеводородов при действии на них смеси Катвинкеля и плохо растворимых в кислотном слое. Благодаря образованию этих продуктов содержание ароматики в катализате, определяемое по поглощению смесью Катвинкеля, следует считать несколько заниженным, и все полученные этим методом цифры следует считать имеющими сравнительное, а не абсолютное значение.

Для ряда катализаторов были также определены октановые числа по моторному методу *.

В некоторых случаях делался также анализ газов на аппарате Орса обычными методами. Каждый опыт продолжался в среднем 6—8 час., после чего катализатор охлаждался в токе водорода или азота. В некоторых случаях были поставлены длительные непрерывные опыты.

Для проверки начальной активности катализатора в качестве стандартного вещества применялся чистый циклогексан.

Для опытов применялись фракции синтина: 1) с темп. кип. 94—123°; 2) с темп. кип. 83—138°; 3) с темп. кип. 122—150° и 4) с темп. кип. 138—162°.

Физические свойства фракций таковы (табл. 1).

Таблица 1

№	Темп. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число	% непредельных	Анилиновая точка	Октановое число
1	94—123°	1,3990	0,6943	11,0	7,4	67,8	19
2	83—138°	1,3980	0,6978	17,7	10,5	66,0	10
3	122—150°	1,4008	0,7060	6,3	4,5	69,9	—12
4	138—162°	1,4080	0,7070	8,4	6,7	70,9	—12

После удаления непредельных смесью Катвинкеля из этих фракций были получены такие продукты (табл. 2).

Таблица 2

№	Темп. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	Бромное число	% непредельных	Анилиновая точка
1	—	—	—	—	—	—
2	78—134°	1,3928	0,6956	0	0	71,8
3	115—151°	1,4018	0,7080	0	0	73,0
4	129—156°	1,4066	0,7180	0	0	75,0

Описание опытов

1. Катализатор — окись хрома. Катализатор готовился осаждением гидроокиси хрома из раствора сульфата хрома аммиаком. Активность его установлена по циклогексану: последний при 425° и скорости подачи 5—7 мл/час дегидрируется на 100% (для катализата $n_D^{20} = 1,5000$). После этого через трубку с катализатором с объемной скоростью около 0,1 пропусклась фракция синтина 94—123°. При 425° ароматизация имела место в незначительной степени, при 450° — в большей, но активность катализатора быстро падала; при 500° катализатор работал с постоянно падающей активностью свыше 75 час.

* Определения сделаны Е. И. Забрянским в лаборатории детонационных свойств топлива Института авиационных топлив и масел на двигателе Вокеша.

Таблица 3

Свойства катализаторов

№ катализатора	Исходные вещества	Температура реакции	Состав катализатора	Температура кипения в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин новая точка	Бромное число	Поглощается смесью Катвинкеля, %	Приближительное содержание		Октановое число
										непредельных, %	аромати-ческих, %	
1	Фр. 94—123°	500°	Cr_2O_3 осажд.	67—123	1,4210	0,7403	40,7	11,13	36,0	7,4	28,6	41
1а	» 122—150°	475°	Cr_2O_3 »	52—195	1,4230	0,7510	47,7	—	—	—	—	20
2	» 83—138°	450	Cr_2O_3 продажн.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	» 138—162°	450—480°	Cr_2O_3 на прокал. Cr_2O_3	36—192	1,4483	0,7860	30,2	17,27	51,6	11,6	40	40
4	» 94—123°	475—500°	Cr_2O_3 на прокал. Cr_2O_3	39—191	1,4215	0,7280	55,0	20	—	—	—	16
5	» 94—123°	450°	$Cr_2O_3 + MnO$	45—192	1,4111	0,7222	51,4	11,5	22	8	14	19
6	» 83—138°	450°	$Cr_2O_3 + Ni$	80—155	1,4056	0,7148	—	—	21	—	—	—
6а	» 138—162°	442°	Борат хрома	35—195	1,4164	0,7207	54,6	—	—	—	—	—
7	» 138—162°	450°	» $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$	33—230	1,4220	0,7390	58,8	13,3	24,9	8,9	16	7*

* С прибавкой 1,5 мл ТЭС 36.

Всего катализатор проработал 112 час.; получено 695,5 мл катализата (фиг. 2). Первые 419 мл, собранные отдельно за 64 час. работы, имели темп. кип. $67-153^\circ$, $n_D^{20} = 1,4210$, $d_4^{20} = 0,7403$, непредельных 6,65%, смесью Катвинкеля поглощалось 36%. Анилиновая точка катализата 40,7; после удаления непредельных и ароматики 70,4. Октановое число катализата 41 (исходной фракции—19).

Выгруженный из трубки катализатор оказался покрытым углем, количество которого, определенное сожжением по Либиху, составило 8,5% от веса выгруженного катализатора.

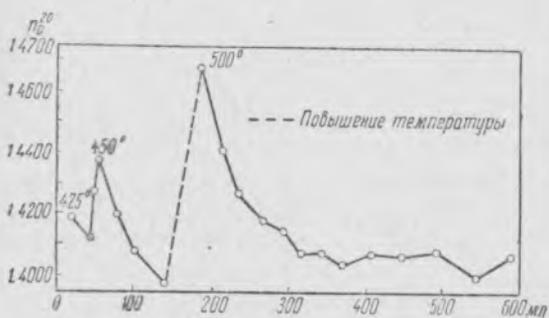
Чтобы выяснить, как влияет на ход реакции молекулярный вес применявшихся углеводородов, опыты были повторены с тем же катализатором и фракцией $122-150^\circ$ в токе водорода при 400° , 425° , 450° и 475° .

Катализатор довольно быстро терял активность, но все же за 49 час. работы удалось собрать 300 мл катализата ст. к. $52-295^\circ$, $n_D^{20} = 1,4230$, $d_4^{20} = 0,7510$, бромным числом 12,15, содержанием ароматики 22%, анилиновой точкой 47,7 и октановым числом 20 (октановое число исходной фракции—12).

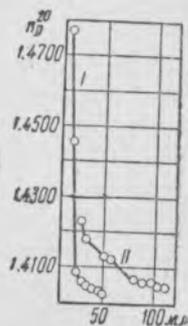
2. Катализатор — пром. анилин окислялся хромом. Фракция синтина $83-138^\circ$ пропусклась при 450° над окисью хрома Уральского хромпикового завода, предварительно прогретой в токе водорода до температуры 450° . В

первый час катализат имел $n_D^{20} = 1,4676$, но через 11 час. работы катализатор полностью дезактивировался. Та же окись хрома, но предварительно прокаленная в муфельной печи 7 час. при 800° , также быстро дезактивировалась (см. кривые I и II на фиг. 3). Подобный же результат был получен с фракцией 138—162° синтина.

3. Катализатор—окись хрома, осажденная на прокаленной окиси хрома. Катализатор готовился, как



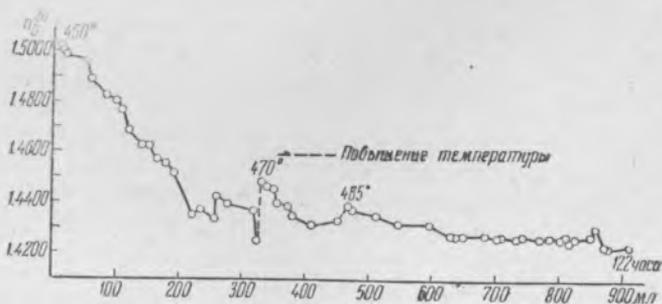
Фиг. 2.



Фиг. 3.

описано в п. 1, но в присутствии мелкоизмельченной окиси хрома, предварительно прокаленной.

С ним проведены две серии опытов. В первой серии фракция 138—162° пропускалась через 200 г катализатора со скоростью 5—10 мл/час при 450° , 470° и 485° в атмосфере азота, хотя нагревание катализатора в начале опыта и охлаждение в конце велось в атмосфере водорода. При работе с такой малой скоростью удалось получить катализат с большим содержанием ароматики, причем потери при опытах не превышали обычных 15—20%. Ход реакции виден из кривой фиг. 4: в первые часы работы катализатора



Фиг. 4.

получалась почти чистая ароматика (n_D^{20} свыше 1,5000). В течение 122 час. было собрано 300 мл катализата с темп. кип. $36—192^\circ$, $n_D^{20} = 1,4483$, $d_4^{10} = 0,7860$, анилиновой точкой 30,2, октановым числом 40 (у исходной фракции—12) и 350 мл с темп. кип. $32—191^\circ$, $n_D^{20} = 1,4215$, $d_4^{10} = 0,7280$ и анилиновой точкой 55,0.

Вторая серия опытов велась без перерывов круглосуточно (если не считать нескольких выключений тока на 30—40 мин. городской электростанцией), сначала при 425° , а затем при 450° . Из кривой фиг. 5 ясно видно, во-первых, какое отрицательное влияние оказывают на активность катализатора ежедневные перерывы: первые 20 час. активность его не снижалась при 425° вплоть до короткого выключения тока, после чего наступило

снижение активности, и температуру пришлось поднять до 450° . Во-вторых, непрерывный опыт впервые показал, как сильно можно повысить активность катализатора путем активации воздухом при температуре опыта; резкие подъемы кривой через 56, 70 и 83 часа работы отвечают такой активации. Из этой же кривой видна необходимость восстановления такого катализатора водородом.

В течение опыта через 129 г катализатора за 107 час. работы пропущено 900 см^3 синтина, причем собраны отдельно 183 мл с $n_D^{20} = 1,4377$, 260 мл с $n_D^{20} = 1,4594$ и 330 мл с $n_D^{20} = 1,4330$.

4. Катализатор — окись хрома + 2% закиси марганца: дегидрировал циклогексан на 93% при 475° . Опыты велись с фракцией 94— 123° при 475° и 500° . Через 95 час. получено 490 мл катализата с темп. кип. $45\text{—}152^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4411$, $d_4^{20} = 0,7222$, бромным числом 11,5,



Фиг. 5.

анилиновой точкой 51,4; ароматики около 15%, т. е. катализатор оказался менее активным, чем чистая окись хрома.

5. Катализатор — окись хрома + никель (1 моль: 0,5 грам-атома). После восстановления катализатора водородом циклогексан при 450° дегидрировался на 90% ($n_D^{20} = 1,4930$). Фракция синтина 94— 123° при 450° ароматизировалась в небольшой степени, и катализатор постепенно дезактивировался. За 80 час. собрано 374 мл с темп. кип. $80\text{—}155^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4056$ и $d_4^{20} = 0,7148$. Смесь Катвинкеля поглощает 21%.

6. Катализатор — борат хрома — после предварительного нагревания в токе водорода при 450° испытывался по отношению к фракции 83— 138° , причем дезактивировался довольно быстро. Продукт реакции имел темп. кип. $35\text{—}195^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4164$, $d_4^{20} = 0,7207$, анилиновую точку 54,6. После перегонки в колбе оставалось высококипящее густое и вязкое масло с $n_D^{20} = 1,5835$.

Катализатор испытывался и по отношению к фракции 138— 162° . При 442° первые порции катализата имели $n_D^{20} = 1,4750$; активность катализатора быстро снижалась. Катализат имел темп. кип. $33\text{—}230^{\circ}$, $n_D^{20} = 1,4220$, $d_4^{20} = 0,7390$, анилиновую точку 58,8, ароматики 15,7%, октановое число 7, а с прибавкой 1,5 мл/л ТЭСа 36. После разгонки в колбе остается остаток, не перегоняющийся даже при 230° .

7. Катализатор — окись хрома + 10% окиси железа. Восстановленный водородом при 450° катализатор в первые часы очень активен: фр. $138\text{—}162^{\circ}$ при 450° дает катализат с $n_D^{20} = 1,4750$, но затем активность катализатора быстро падает. После обработки воздухом катализатор повышает свою активность, но очень ненадолго.

В ряде случаев катализаты подвергались обработке смесью Катвинкеля и для несulfурирующегося остатка определялись те же свойства, что и для исходной фракции синтина. Насколько можно было судить по рефракции,

удельному весу и анилиновым точкам таких остатков, в них отсутствуют циклопарафины, которые должны были бы значительно снижать анилиновые точки. Повидимому, отсутствуют также и изопарафины.

В ы в о д ы. 1. Окись хрома, полученная осаждением на предварительно прокаленной при высокой температуре окиси хрома, является более активным и стойким катализатором циклизации, чем обычная, полученная простым осаждением. 2. При непрерывном проведении процесса окись хрома продолжает катализировать реакцию циклизации парафинов в течение 100—120 час., постепенно снижая при этом свою активность. 3. Прибавка к окиси хрома закиси марганца, окиси железа или никеля не повышает ее активности. 4. Борат хрома катализирует на короткое время реакцию циклизации парафинов и способствует образованию высокомолекулярных продуктов. 5. В конечных продуктах циклизации циклопарафины не обнаружены.

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

Поступило
17 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Kaufmann, Z. Unters. Lebensmitt., **51**, 3 (1936); Гальперн и Виноградова, Хим. тверд. топл., **8**, 384 (1937).