

Р. Д. ОБОЛЕНЦЕВ]

О „ПОРЯДКЕ“ РЕАКЦИИ КОНТАКТНОЙ АРОМАТИЗАЦИИ n-ГЕПТАНА НАД ХРОМОВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 14 III 1949)

Ароматизация n-гептана над хромовыми катализаторами описана в многочисленных статьях и книгах (1-4). Однако до сего времени не выявлена зависимость образования ароматики от времени контакта.

В. И. Каржев и П. З. Сорокин (7) произвольно отнесли реакцию циклизации n-гептана к реакциям первого порядка. Других исследований, посвященных определению порядка реакции, нам не известно.

Питкетли и Стейнер (8), равно как и участники дискуссии на собрании Фарадеевского общества в Лондоне по их докладу, неправильно интерпретировали данные опытов по выявлению зависимости концентрации „ароматики“ в катализате n-гептана от времени контакта. Это обстоятельство не было замечено рядом авторов, цитировавших впоследствии работу Питкетли и Стейнера (2, 5, 6).

Полагаю, что выявленная мною зависимость образования ароматики от времени контакта при ароматизации n-гептана и изогептена в присутствии хромового катализатора при 480° должна представить практический интерес.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные Р. Д. Оболенцева и Ю. Н. Усова и Питкетли и Стейнера (8).

Анализ этих экспериментальных данных с помощью метода, описанного С. А. Казеевым (9), позволил мне установить*, что при 480° зависимость от времени контакта τ глубины превращения M n-гептана в ароматику описывается уравнением (I):

$$M_I = 17(1 - e^{-0,097 \tau^{1,20}}). \quad (I)$$

Зависимость от времени контакта концентрации „ароматики“ в катализате (по опытным данным Питкетли и Стейнера) описывается уравнением (II), то же для непредельных углеводородов — уравнением (III):

$$M_{II} = 20(1 - e^{-0,034 \tau^{1,41}}), \quad (II)$$

$$M_{III} = 12(1 - e^{-0,290 \tau^{1,02}}). \quad (III)$$

* По Казееву, общий вид описываемой зависимости будет $M = D(1 - e^{-a\tau^b})$.

Специально поставленными опытами нами было установлено, что превращение моноолефинового углеводорода C_7H_{14} (2-метилгексена-2) в ароматику описывается уравнением (IV):

$$M_{IV} = 35(1 - e^{-0,303\tau^{0,54}}). \quad (IV)$$

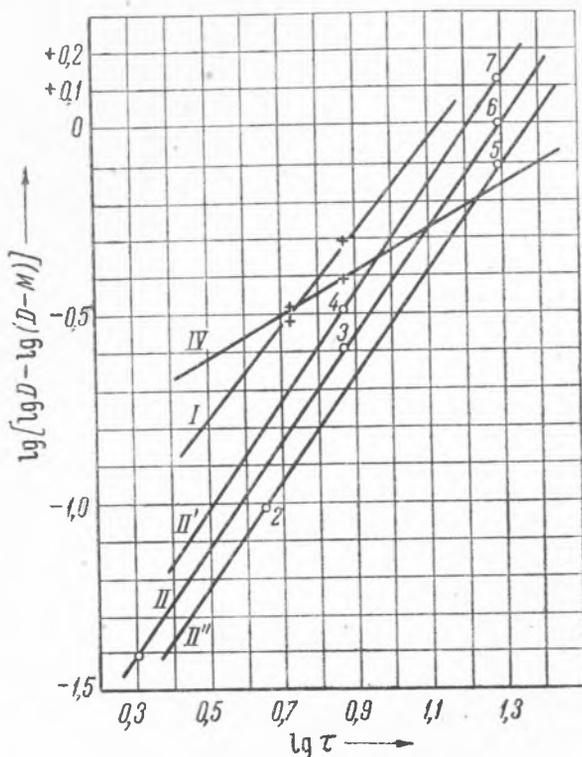


Рис. 1. Анаморфозы уравнений I, II, IV; анаморфоза II' соответствует уравнению с параметром $a_{II}' = 0,041$; анаморфоза II'' — уравнению с параметром $a_{II}'' = 0,028$. 1—7 — номера опытов

Анаморфозы этих уравнений представлены на рис. 1; рассчитанные кривые зависимости от времени контакта глубины превращения *n*-гептана и 2-метилгексена-2 и концентраций ароматики и непредельных в катализаторе — на рис. 2.

Из рассмотрения уравнений (I) — (IV) и рис. 1 и 2 следует, что реакция превращения *n*-гептана в «ароматику» обладает индукционным периодом и, следовательно, не подчиняется уравнениям классической кинетики.

Этот вывод обосновывается величиной $b = 1,2—1,4$, т. е. $b > 1$, что типично для реакций, обладающих индукционным

периодом (9), а также внешним видом кривых.

Таблица 1

Превращение *n*-гептана в присутствии хромовых катализаторов в зависимости от времени контакта

	Время контакта τ в сек.					
	2	4,5	5,3	7,5	13	20
Р. Д. Оболенцев и Ю. Н. Усов						
Превратилось <i>n</i> -гептана (в % от пропущенного):						
в ароматические углеводороды	—	—	9,5	12,5	16,2	—
в непредельные углеводороды	—	—	5,6	8,6	8,8	—
Питкетли и Стейнер (8)						
Концентрация в катализаторе <i>n</i> -гептана (в мол. %):						
«толуола»	1,7	4	—	9; 10,5	—	16,5; 18,19
«гептена»	5,2	8,9	—	19,7; 11,1	—	9,2; 9,8; 10,4; 11,1

Реакция превращения изогептена (2-метилгексена-2) в ароматику не обладает индукционным периодом и характеризуется параметром $b = 0,54$, т. е. величиной, близкой к 0,63, типичной для бимолекулярных реакций (5).

Реакция образования непредельных углеводородов при „ароматизации гептана“ не обладает индукционным периодом, по типу близка к мономолекулярной, тормозящейся.

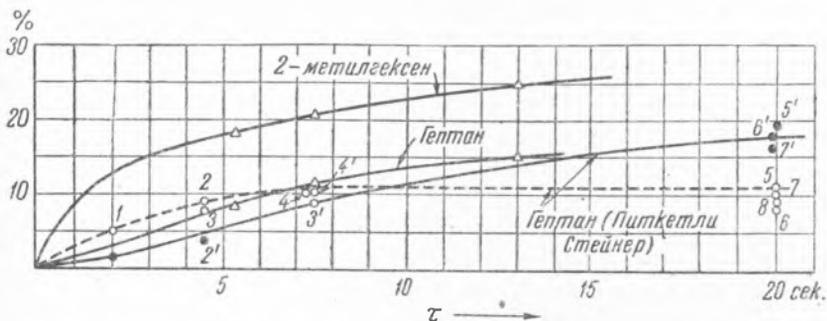


Рис. 2. Кривые зависимости от времени контакта: Δ — глубины превращения в ароматику; \bullet — концентрации „толуола“ в катализате; \circ — концентрации „гептена“ в катализате. 1, 1',, 8, 8' — номера опытов

В различных опытах катализатор (катализаторы?) Питкетли и Стейнера имел неодинаковую активность, так как по значению параметра a опыты разбиваются на три группы: первая — опыты №№ 4, 7; вто-

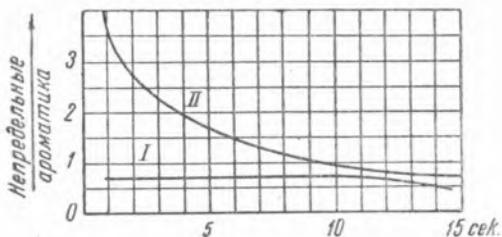


Рис. 3. Зависимость отношений:
 I — $\frac{\text{глубина превращения гептана в непредельные}}{\text{глубина превращения гептана в ароматику}}$;
 II — $\frac{\text{концентрация „гептена“ в катализате}}{\text{концентрация „толуола“ в катализате}}$

рая — опыты №№ 1, 3, 6; третья — опыты №№ 2, 5. Естественно, тип реакции не мог меняться в зависимости от несколько большей или меньшей активности катализатора, в соответствии с этим прямые, на которых расположены опытные точки указанных трех групп, параллельны друг другу. Расположение анаморфозы уравнения (I) указывает, что по типу реакции ароматизации у нас и у Питкетли и Стейнера одинаковы, но примененный нами катализатор был активнее и имел скорее способность ароматизовать, нежели дегидрировать. Опытные точки второй группы прекрасно располагаются на рассчитанной кривой, опытные точки других двух групп выпадают вследствие отмеченного недочета в постановке опытов (рис. 2).

Рассмотрение отношений концентраций непредельных углеводородов к концентрациям ароматических показывает, что они у Питкетли и Стейнера уменьшаются в пределах времени контакта 1—15 сек. с ~ 4 до 0,71 (рис. 3, II). Следовательно, ни о каком постоянстве

концентраций гептана, якобы наблюденном Питкетли и Стейнером, не может быть речи.

Судя по результатам наших опытов, отношение глубины превращения *n*-гептана в непредельные углеводороды к глубине превращения в ароматические, практически постоянное и равное 0,7 в пределах времени контакта 1—7 сек., падает до 0,56 при увеличении времени контакта до 13 сек. (рис. 3, I).

В заключение отметим ошибочность суждений Хуга⁽⁸⁾, полагавшего, что в области очень малых времен контакта концентрация „ароматики“ равна нулю, в чем нетрудно убедиться, произведя соответствующие расчеты по приведенным выше уравнениям (I) и (II).

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
14 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Ф. Платэ, Усп. хим., **9**, 1301 (1940). ² С. Н. Обрядчиков, Избирательный катализ в переработке нефти, 1946. ³ Б. Л. Молдавский и Г. Д. Камушер, Сб. тр. ЦИАТИМ, **4**, 1947, стр. 69. ⁴ С. Н. Обрядчиков, Технология нефти, 1947, стр. 219. ⁵ С. Р. Сергиенко, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 180 (1941). ⁶ А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова, ЖОХ, **13**, 25 (1943). ⁷ В. И. Каржев и П. З. Сорокин, ЖФХ, **12**, 48 (1938). ⁸ R. Pitkethly and H. Steiner, Trans. Farad. Soc., **35**, 979, 1010 (1939). ⁹ С. А. Казеев, Кинетические основы металлургических процессов, 1946.