

Р. Д. ОБОЛЕНЦЕВ и Н. Н. ГРЯЗЕВ

ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА НАД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 V 1950)

В литературе мы не встретили работ, посвященных систематическому изучению реакции деалкилирования изопропилбензола над алюмосиликатами. Ввиду этого надо полагать представляющими интерес результаты выполненного нами исследования по деалкилированию изопропилбензола над алюмосиликатным катализатором.

Опыты по деалкилированию изопропилбензола проводились нами на установке проточного типа. В качестве реактора применялась стеклянная трубка диаметром 20 мм, переходившая сразу же после слоя катализатора в трубку с меньшим диаметром (5 мм). Реактор помещался в электрическую трубчатую печь, имеющую две секции — реакционную и подогревательную. Температура в зоне катализатора измерялась с помощью трех нихром-константановых термопар. Колебание температуры во время проведения опытов не выходило за пределы 2—3°. Подача изопропилбензола в реактор осуществлялась с помощью ртутной бюретки.

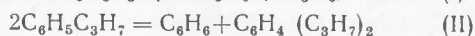
Газообразные продукты реакции подвергались низкотемпературной ректификации на медной колонке системы НИИ „Химгаз“ с последующим анализом отдельных фракций. Жидкие продукты разгонялись на колонке, эквивалентной 32 теоретическим тарелкам. Для полученных фракций жидких продуктов определялись удельный вес, показатель преломления, молекулярный вес и содержание непредельных углеводородов.

Условия проведения опытов и часть полученных результатов приведены в табл. 1. Основная часть газообразных продуктов, полученных в опытах, проведенных при 350, 400 и 450°, состояла из пропилена с небольшой примесью пропана (около 90 объемн. % и выше). При температуре 350° в газообразных продуктах было найдено некоторое количество метана. Содержание последнего в газе возрастало с увеличением времени контакта (до 4,4 объемн. %). Газ, полученный в опытах, проведенных при 400—450°, содержал, кроме пропилена, пропана и метана, также незначительную примесь водорода, этилена, этана, бутиленов и бутанов. Образование предельных газообразных углеводородов следует отнести за счет реакций диспропорционирования водорода.

При ректификации жидких продуктов нами были выделены фракции, отвечающие температурам кипения бензола, изопропилбензола, и фракция 192—210°. При детальном исследовании было найдено, что фракция 75—85° почти нацело состояла из бензола с примесью до 1%

Таблица 1

Данные, характеризующие превращение изопропилбензола по схемам:



№№ опытов	Т-ра в °С	Объемн. скорость в л/л каг. в час	Условн. время кон- такта в сек.	Выход в мол. на 100 мол. исходного продукта				Глубина превраще- ния x изо- пропилбен- зола по схеме (I) в %
				бензол		пропилен + пропан	диизопро- пилбензол	
				по схеме (I)	по схеме (II)			
6	350	0,5	5,8	27,4	4,6	25,5	4,6	26,5
7		0,5	5,8	27,7	4,6	25,5	4,6	26,6
2		1,0	3,0	20,5	5,1	18,9	5,1	19,7
3		1,0	3,0	20,6	5,1	20,8	5,1	20,7
4		1,0	3,0	20,8	5,2	19,7	5,2	20,3
9		2,0	1,5	14,7	3,4	15,7	3,4	15,2
10	400	2,0	1,5	14,6	3,4	16,6	3,4	15,6
11		4,0	0,78	10,3	2,0	10,8	2,0	10,5
19		1,0	2,5	42,3	3,3	40,0	3,3	41,1
20		2,0	1,25	42,6	3,0	40,3	3,0	41,5
21		4,0	0,64	38,6	2,0	36,0	2,0	37,8
22		8,0	0,34	26,5	3,7	25,2	3,7	25,9
27	450	12,0	0,24	16,2	3,9	13,7	3,9	15,0
13		1,0	2,2	56,2	1,4	54,0	1,4	55,6
12		2,0	1,08	55,7	1,3	54,6	1,3	55,2
34		3,0	0,28	49,8	2,4	46,5	2,4	48,2
31		10,0	0,23	39,4	2,4	39,4	2,4	39,4
33		12,0	0,20	34,5	2,3	34,0	2,3	34,3
32		15,0	0,18	23,6	2,6	25,7	2,6	24,6

непредельных углеводородов. Фракция 150—160° содержала неизменный изопропилбензол. Фракция 192—210° имела: $n_D^{20} = 1,4917$ и $M = 161$, которые близко совпадали с соответствующими

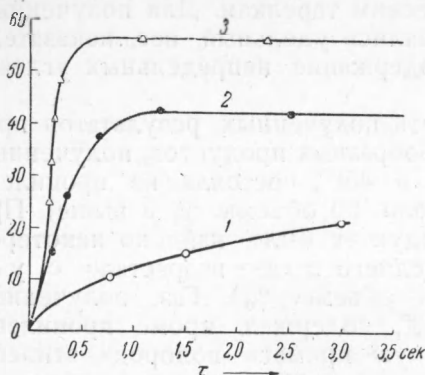


Рис. 1. Зависимость глубины деалкилирования от τ . 1—350°, 2—400°, 3—450°

литературными данными⁽¹⁾ для диизопропилбензолов. Для их идентификации фракция 192—210° была окислена щелочным раствором марганцевокислого калия. В продуктах окисления были найдены изофталевая и терефталевая кислоты в отношении 1:2. Изофталевая кислота имела т. пл. 345°; диметилловый эфир кислоты после возгонки имел т. пл. 64°. Терефталевая кислота возгонялась около 300°; диметилловый эфир кислоты плавился при 140°. Количество выделенных из продуктов окисления фракций 192—210° указывает на то, что она состояла из 1,3-диизопропилбензола и 1,4-диизопропилбензола, находящихся в отношении 1:2.

На основании изложенного мы считаем установленным, что при деалкилировании изопропилбензола над алюмосиликатным катализато-

ром имеет место реакция дисмутации изопропилбензола, $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, протекающая одновременно с основной реакцией деалкилирования изопропилбензола. Из табл. 1 следует, что глубина этой реакции уменьшается с увеличением температуры, а также времени контакта. В наших условиях наибольший выход бензола, полученного как продукт реакции дисмутации, составил 20% от общего количества образовавшегося бензола при температуре 350° , а наименьший выход 2% при температуре 450° . Если учесть бензол, образующийся за счет реакции дисмутации, то количества бензола и пропилена в пределах ошибки опыта соответствуют друг другу (см. табл. 1).

При обработке результатов опытов было обнаружено, что реакция деалкилирования изопропилбензола не подчиняется уравнениям классической кинетики. Оказалось, что зависимость глубины и скорости этой реакции от времени контакта описывается обобщенными уравнениями кинетики (1) и (2), представляющими собой в несколько видоизмененной нами форме уравнения, предложенные А. Н. Колмогоровым, Б. В. Ерофеевым, С. А. Казеевым и др. (2-4):

$$\ln \frac{D}{D-x} = a\tau^b, \quad (1)$$

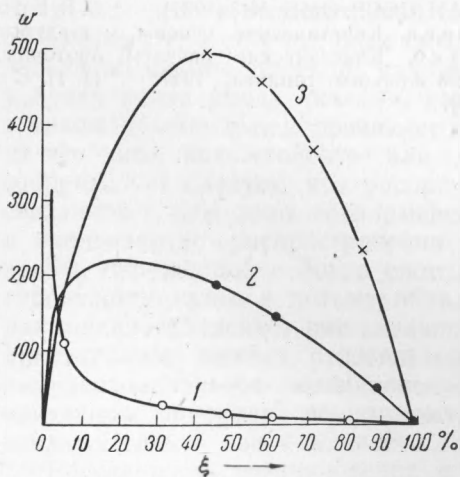


Рис. 3. Зависимость скорости реакции w от ξ . 1— 350° , 2— 400° , 3— 450°

Значения x для реакции деалкилирования изопропилбензола приведены в табл. 1. Условное время контакта вычислялось по уравнению, приведенному в работе (5).

В табл. 2 приведены данные, характеризующие зависимость величин a , b , D от температуры для реакции деалкилирования изопропилбензола.

Зависимость глубины и скорости деалкилирования от τ представлена на рис. 1 и 2. Кривые для w , соответствующие 400 и 450° , имеют

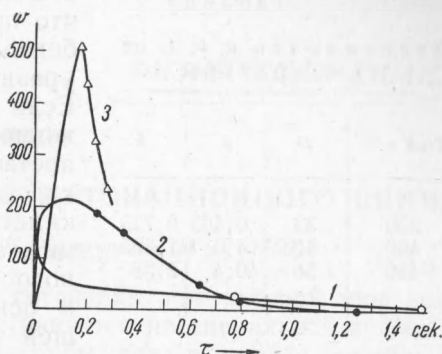


Рис. 2. Зависимость скорости деалкилирования от τ . 1— 350° , 2— 400° , 3— 450°

где D — наибольшая для данной температуры глубина деалкилирования изопропилбензола в %; x — глубина деалкилирования изопропилбензола для данной температуры в %; τ — условное время контакта в сек.; a — параметр, характеризующий скорость реакции, имеющий размерность τ^{-b} ; b — безразмерный параметр, характеризующий тип реакции

$$w = (100 - \xi) ab\tau^{b-1}, \quad (2)$$

где w — скорость реакции; ξ — глубина деалкилирования изопропилбензола к моменту τ , выраженная в % от наибольшей глубины превращения при данной температуре.

явно выраженный максимум. При температуре 350° значение параметра $b = 0,725$ указывает на то, что кажущийся порядок реакции при этом близок к бимолекулярному (для бимолекулярной реакции $b \cong 0,63$). Зависимость кинетических параметров a и b от температуры описывается уравнениями: $a = 376 \cdot 10^{11} e^{-39590/RT}$, $b = 3685 e^{-10530/RT}$.

Таблица 2
Зависимость a , b , D от температуры

Т-ра в °С	D	a	b
350	33	0,463	0,725
400	42	4,0	1,295
450	56	40,4	2,38

температуре 350° гибель активного промежуточного продукта происходит в результате реакции второго, а возможно, частично и третьего порядка.

Научно-исследовательский институт химии
Саратовского государственного университета
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
5 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Д. Оболенцев, Физические константы компонентов легких моторных топлив, 1943. ² А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, ОМН, № 3 (1937). ³ Б. В. Ерофеев, ДАН, 52, № 6 (1946). ⁴ С. А. Казеев, Кинетические основы металлургических процессов, 1946. ⁵ Д. И. Орочко, Кинетические расчеты проточных реакционных устройств для процессов синтеза жидкого топлива, 1947. ⁶ Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 210 (1945).