

И. И. ЛЕВИЦКИЙ и Н. И. ШУИКИН

О СПЕЦИФИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ ДЕЙСТВИЯ ПАРОВ ВОДЫ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 7 VII 1953)

Из литературы известно, что активирующее действие водяного пара, применяемого для разбавления этилбензола при его каталитической дегидрогенизации, существенно отличается от действия иных инертных разбавителей (N_2 , CO_2 , толуол). Веннер и Дибдел (¹) характеризуют воздействие водяного пара в этом процессе следующими положениями: а) пары воды выступают в качестве обычного инертного разбавителя и смещают вправо положение равновесия $\text{этилбензол} \rightleftharpoons \text{стирол} + H_2$; б) реакция водяного пара с углистыми отложениями на поверхности катализатора сохраняет его активность в течение длительного времени; для осуществления такой реакции необходимы «саморегенерирующиеся» катализаторы; в) водяной пар является теплоносителем, позволяющим обойтись без внешнего обогрева реактора или свести его к минимуму. Добавим, что одновременная конденсация углеводородов и воды происходит значительно быстрее, нежели конденсация углеводородов из среды инертных газов (вследствие низкой теплопроводности последних).

Влияние разбавления этилбензола азотом и толуолом на выходы стирола уже исследовалось нами (²) при 575° в присутствии алюмо-ванадиевого катализатора. В этой работе установлено, что одинаковое разбавление этилбензола как азотом, так и толуолом (от 0 до 70%) приводит к почти одинаковому увеличению содержания стирола в катализатах (от 25 до 35—37%). При этом опытные данные хорошо согласуются с результатами термодинамических расчетов, проведенных на основе экспериментальной K_p . Было показано также, что изменение молярной скорости пропускания этилбензола без разбавления от 8 до 20 г-мол/час на литр катализатора почти не изменяет содержание стирола в катализате (25%). Последние данные были использованы для расчета экспериментальной K_p . В настоящей работе проведено аналогичное исследование роли и влияния водяного пара при каталитической дегидрогенизации этилбензола.

Применявшаяся аппаратура отличалась от описанной ранее (²) только тем, что этилбензол и вода подавались из автоматических бюреток в кварцевую колбу-испаритель, из которой смесь паров проходила в каталитическую трубку. Выше отмечалась независимость содержания стирола в катализатах от изменений молярной скорости этилбензола в широком интервале и, следовательно, от времени контакта. На этом основании скорость подачи этилбензола изменялась в узких пределах, тогда как молярная скорость подачи воды была различной. Таким образом, от опыта к опыту менялись два параметра — общая молярная скорость (или время контакта) и степень разбавления этилбензола водой, которая выражена молярным отношением $\frac{\text{вода}}{\text{этилбензол}}$. Все опыты про-

водились при 600° в присутствии двух катализаторов — алюмо-ванадиевого и алюмо-хромово-молибденового (в каждом содержалось 90% Al_2O_3). В предыдущем нашем исследовании (3) реакции дегидрогенизации этилбензола без разбавителей было установлено, что оба указанные катализатора при 525° и выше приводят к одинаковым выходам стирола.

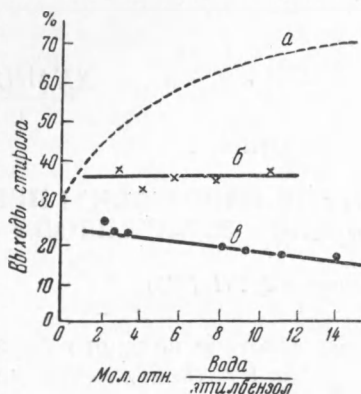


Рис. 1. Дегидрогенизация этилбензола при разбавлении его водяным паром. а — вычислено по $K_p = 0,1048$; б — опыты с $MoO_2 - Cr_2O_3 - Al_2O_3$; в — опыты с $V_2O_5 - Al_2O_3$

При 600° содержание стирола в катализате составляло около 31%. На основании этих данных была рассчитана экспериментальная $K_p = 0,1048$ и были вычислены выходы стирола при различной степени разбавления этилбензола инертным разбавителем (см. уравнение (4) в нашей работе (2)). Результаты расчетов приведены в виде пунктирной кривой на графике (см. рис. 1).

Результаты опытов с алюмо-ванадиевым катализатором приведены в табл. 1. Изменение степени разбавления от 2,1 до 13,8 сопровождалось уменьшением содержания стирола в катализатах от 24,7 до 16,0%. Таким образом, разбавление этилбензола водяным паром не только не увеличило концентрации стирола в катализатах, но привело к уменьшению этих данных на 6—15% в сравнении с полученными

без разбавителя. Разность вычисленных и опытных величин увеличивалась по мере разбавления этилбензола парами воды от 22 до 54%, хотя в опытах с тем же катализатором при разбавлении этилбензола азотом и толуолом выходы стирола возрастали и хорошо совпадали с результатами аналогичных расчетов.

Таблица 1

Дегидрогенизация этилбензола при разбавлении его водой в присутствии алюмо-ванадиевого катализатора ($T = 600^\circ$)

№ опытов	Объемн. скорость этилбензола в л/час. на 1 л катализатора	Мол. скорость в г-моль/час на 1 л катализатора			Степень разбавления. $H_2O/этилбензол$, молярн.	Выход катализата на пропуск. этилбензол в вес. %	Содержание стирола в катализате в вес. %
		этилбензол	вода	общая			
159*	0,32	2,6	5,0	7,6	1,9	92	53,0
168	0,27	2,3	4,8	7,1	2,1	не опред.	24,7
167	0,32	2,6	6,7	9,3	2,6	"	21,6
164	0,26	2,1	7,0	9,1	3,3	"	22,2
161	0,25	2,0	16,3	18,3	8,1	99	18,2
163	0,26	2,1	19,4	21,5	9,2	99	17,5
165	0,22	1,8	20,3	22,1	11,0	99	15,7
162	0,24	1,9	26,3	28,2	13,8	99	16,0

* Опыт 159 проведен при разбавлении этилбензола CO_2 .

В опытах с алюмо-хромово-молибденовым катализатором (см. табл. 2) увеличение степени разбавления от 2,9 до 10,4 мало отразилось на концентрации стирола в катализате, которое было только на 2—6% больше соответствующей величины, полученной без разбавителя. Воз-

можно, что приблизительно постоянные выходы стирола обусловлены тем, что влияние уменьшения времени контакта компенсировалось увеличением степени разбавления (реакция не достигала равновесия, но оставалась обратимой). Однако и в этой серии опытные данные были на 11—28% меньше вычисленных. Отходящий газ в опытах с обоими катализаторами содержал от 4 до 11% CO₂, 86—95% H₂, до 1% этилена и до 3% метана. Замена углекислоты водой при сохранении прочих параметров привела в обеих сериях опытов к резкому снижению содержания стирола в катализате (ср. опыты 159 и 168 в табл. 1 и опыты 172 и 177 в табл. 2). Сравнение вычисленных и опытных данных приводится на графике (рис. 1).

Таблица 2

Дегидрогенизация этилбензола при разбавлении его водой в присутствии алюмо-хромово-молибденового катализатора (T = 600°)

№№ опытов	Объемн. скорость этилбензола в л/ч. на 1 л катализатора	Мол. скорость в г-моль/час на 1 л катализатора			Степень разбавления. H ₂ O/этилбензол, моляри.	Выход катализата на проущ. этилбензол в вес. %	Содержание стирола в катализате в вес. %
		этилбензол	вода	общая			
172*	0,31	2,6	5,0	7,6	1,9	не опред.	56,6
177	0,26	2,1	6,0	8,1	2,9	99	37,4
176	0,28	2,3	9,3	11,6	4,0	98	33,1
174	0,27	2,2	12,4	14,6	5,6	96	35,5
173	0,27	2,2	17,2	19,4	7,8	94	34,3
175	0,26	2,1	21,8	23,9	10,4	92	36,4

* Опыт 172 проведен при разбавлении этилбензола CO₂.

Ранее нами (2) было высказано предположение, что резкое уменьшение выходов стирола при введении в зону реакции воды может быть обусловлено смещением влево равновесия $\text{этилбензол} \rightleftharpoons \text{стирол} + \text{H}_2$ вследствие образования больших количеств водорода, возникающего в результате реакции воды с углистыми отложениями на катализаторе по уравнению: $2\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$. Однако более тщательный анализ данных показал, что термодинамические факторы здесь не играют существенной роли. Можно приближенно рассчитать влияние водорода, возникающего из воды, на термодинамическое равновесие дегидрогенизации этилбензола. На основании приведенных ранее данных можно допустить, что отходящий газ состоит из 10% CO₂ и 90% H₂ (20% образуется из воды и 70% из этилбензола) и что из 1 г-моля этилбензола образуется 0,2—0,4 г-молей стирола. При этом количество водорода, возникающего из воды, не может превысить 0,016—0,11 г-молей на 1-г моль этилбензола (например, $\frac{20 \cdot 0,2}{70} = 0,057$). Такая низкая степень разбавления этилбензола водородом снижает равновесный выход стирола только на 2—3% (см. уравнение (3) в предыдущей работе (2)).

Следовательно, низкие выходы стирола в наших опытах с введением паров воды были обусловлены кинетическими факторами. Видимо, исследованные нами катализаторы значительно адсорбируют водяной пар и вследствие этого резко снижают свою активность. Такой вывод согласуется с данными Тейлора и Туркевича (4), Селлея, Ферера и Тейлора (5) и Мэттокса (6), которые показали, что вода вследствие значительной адсорбции является «ядом» хромовых катализаторов ароматизации гептана. Добавка 3% воды к исходному гептану снижает скорость реакции до 1/5 ее нормальной величины (4, 5). Отравление катализатора

ароматизации водой является обратимым — прекращение подачи воды в зону реакции восстанавливает ее скорость до нормальной. Вероятно, окиси алюминия и хрома не годятся в качестве основных компонентов катализаторов, применяемых для реакций в присутствии водяного пара. Описанные в литературе катализаторы дегидрогенизации этилбензола при разбавлении его водой имеют в основе окись магния или окись цинка. Кэрби (7) рекомендует для дегидрогенизации бутенов и этилбензола в смесях их с водяным паром катализатор, основным компонентом которого является окись магния (72%) с равными добавками окислов железа, меди и калия. Н. И. Смирнов (8) описывает германский метод производства стирола, по которому на 1 кг этилбензола добавлялось 1,25—1,5 кг воды. Применявшийся там катализатор на 85% состоял из окиси цинка с добавками окисей алюминия, кальция и калия, сульфата и бихромата калия.

Таким образом, катализаторы дегидрогенизации этилбензола при разбавлении его водяным паром должны обладать не только высокой селективностью, активностью, способностью инициировать реакцию воды и «кокса», но и относительно низкой адсорбцией паров воды.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
7 VII 1953

• ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. R. Wenner, E. C. Dybdal, Chem. Eng. Progress, 44, 275 (1948).
² Н. И. Шуйкин, И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 592 (1952).
³ Н. И. Шуйкин, И. И. Левицкий, там же, № 3, 403 (1953). ⁴ H. S. Taylor, J. Turkevich, Trans. Farad. Soc., 35, 921 (1939). ⁵ J. Salley, H. Fehrer, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 63, 1131 (1941). ⁶ W. J. Mattox, *ibid.*, 66, 2059 (1944). ⁷ K. K. Kearby, Ind. Eng. Chem., 42, 295 (1950). ⁸ Н. И. Смирнов, Синтетические каучуки, Л. — М., 1949, стр. 267.