

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, Э. И. Семенов, М. И. Яновский,
К вопросу о возможности проведения каталитического дегидрирования в хроматографическом режиме,
Докл. АН СССР, 1963, том 153, номер 2, 383–385

<https://www.mathnet.ru/dan28830>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.172

21 мая 2025 г., 23:37:31



Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, Э. И. СЕМЕНЕНКО,
М. И. ЯНОВСКИЙ

К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

За последнее время выявилась возможность проведения химических реакций в разделительном «хроматографическом» режиме, при котором компоненты реакционной смеси и содержащиеся в ней примеси перемещаются по реактору в виде индивидуальных зон (¹⁻³). При достаточно быстром установлении равновесия на границе фаз (газ — твердое тело, газ — жидкость и т. п.) скорость движения каждого компонента смеси определяется величиной сорбционного коэффициента. При проведении реакций в условиях такого саморазделения исчезает ряд осложнений, типичных для обычной

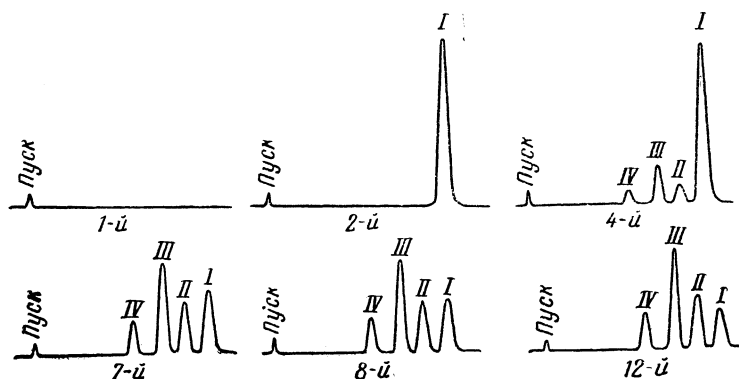


Рис. 1. Хроматограммы, снятые при последовательном запуске в реактор смеси *n*-бутиленов. I — дивинил, II — β -цис-бутилен, III — β -транс-бутилен, IV — α -бутилен. Температура 250°, объемная скорость потока газа-носителя $\omega = 75$ см³/мин

статистики и динамики, в частности, появляется возможность смещения термодинамического равновесия, снижения температуры реакции, снятия отравления продуктами и т. д. В одной из предыдущих работ (⁴) изложены результаты изучения в этом режиме каталитического дегидрирования циклогексана. Было интересно исследовать возможность каталитического дегидрирования в хроматографическом режиме *n*-бутенов в дивинил.

Реакция проводилась на обычном алюмохромовом катализаторе. Состав исходной смеси α - и β -бутенов определялся хроматографически. В некоторых опытах были использованы хроматографически выделенные индивидуальные α -, β -цис- и β -транс-бутены.

Для использования дегидрирования *n*-бутенов в дивинил применялась газо-хроматографическая методика. Экспериментальная установка и методика работы не отличались принципиально от ранее описанных (⁴).

При последовательном впуске проб на катализатор постепенно изменяется характер получаемых хроматограмм (рис. 1). После запуска первого импульса хроматографические пики вообще не наблюдаются, т. е. из колонки выходит чистый гелий. При следующих импульсах сперва появляется лишь один пик чистого дивинила, количество которого при следующих импульсах падает, постепенно достигая предельного значения: при этом, наряду с дивинилом, появляются изомеры β -бутилена и α -бутилен.

На рис. 2 представлена зависимость выхода дивинила на прореагировавший *n*-бутен от температуры, снятая при скоростях потока газа-носителя 17 см³/мин и 87 см³/мин. При повышении температуры выход растет. Кривая для меньших скоростей лежит выше. На этом же рисунке приведена расчетная кривая равновесных выходов дивинила (6-8) для разбавления в 100 раз. Поскольку дегидрирование бутиленов в дивинил протекает с увеличением объема, понижение суммарного давления системы приводит к повышению равновесных выходов. Поэтому весьма существенно правильно оценить степень разбавления газом-носителем бутиленов, импульсно введенных в реактор (так как разбавление эквивалентно понижению давления в системе). Разбавление в импульсе рассчитывалось приближенно по ширине пика выходной кривой, снятой после запуска пробы *n*-бутилена в каталитический реактор. Ориентировочные расчеты показали, что разбавление не превышает указанной выше величины, равной 100. Поэтому полученные результаты естественно объяснить особенностями протекания реакции в импульсном хроматографическом режиме. К этому же выводу приводят опыты по дегидрированию в динамических условиях. При стократном разбавлении *n*-бутенов гелием, даже при 250°, продукты реакции хроматографически не удавалось обнаружить. В импульсном же режиме дегидрирование *n*-бутилена делается заметным при 100°, а при уменьшении объема вводимой дозы до 0,3 см³ образование дивинила заметно уже при 80—85°.

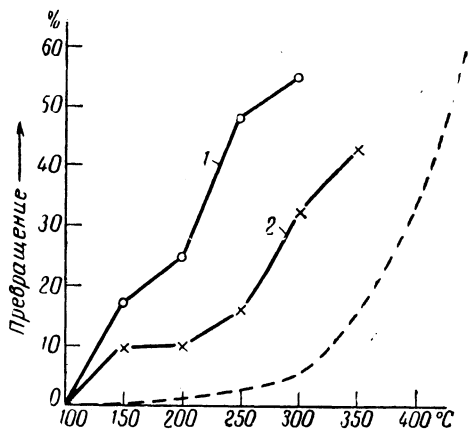


Рис. 2. Зависимость выхода дивинила от температуры при различных скоростях потока. 1 — $\omega_1 = 17$ см³/мин; 2 — $\omega_2 = 87$ см³/мин. Пунктирная кривая — равновесные выходы дивинила для стократного разбавления, $\rho = 0,01$ ата

водят опыты по дегидрированию в динамических условиях. При стократном разбавлении *n*-бутенов гелием, даже при 250°, продукты реакции хроматографически не удавалось обнаружить. В импульсном же режиме дегидрирование *n*-бутилена делается заметным при 100°, а при уменьшении объема вводимой дозы до 0,3 см³ образование дивинила заметно уже при 80—85°.

На рис. 3 приведены результаты изучения зависимости содержания компонентов в реакционной смеси от температуры для объемной скорости $\omega = 17$ см³/мин. Из рис. 3 видно непрерывное повышение квазистационарного выхода дивинила (после 7—10 импульсов) с температурой.

Аналогичная картина наблюдается и для скоростей 42, 47, 55, 75 и 87 см³/мин. При всех указанных скоростях потока имеются оптимальные температуры, при которых содержание β -транс- и β -цис-бутиленов максимально, максимум для β -транс-бутилена смещен в сторону более высоких температур. Содержание дивинила до 300° растет; в некоторых опытах при 350° и выше наблюдается некоторое снижение содержания дивинила. По-видимому, наряду с дегидрированием протекают реакции миграции двойной связи и цис-транс изомеризации, о чем свидетельствуют проведенные нами опыты, в которых в реактор вводились хроматографически выделенные индивидуальные α -, β -цис- и β -транс-бутилены. Во всех случаях образования вся гамма продуктов — α -, β -цис-, β -транс-бутилены и дивинил.

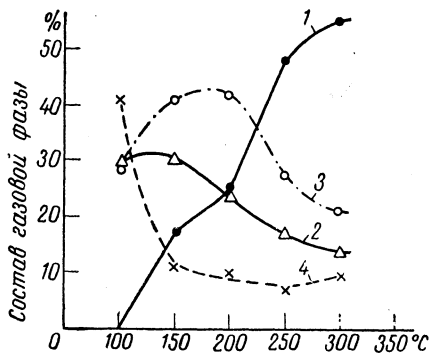


Рис. 3. Зависимость состава газовой фазы от температуры. 1 — дивинил, 2 — цис-бутилен; 3 — β -транс-бутилен; 4 — α -бутилен

Изучалось также влияние величины вводимой пробы на глубину превращения *n*-бутилена в дивинил. Опыты велись при температуре 300° и объемной скорости 55 см³/мин. Полученные данные представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что с увеличением вводимой пробы (от 0,3 см³ до 2,5 см³) процент превращения понижается. При этом абсолютный выход дивинила практически не зависит (пунктирная кривая на рис. 4) от величины вводимой пробы. По-видимому, имеет место нулевой порядок реакции, однако однозначно ответить на этот вопрос позволят более детальные кинетические исследования.

При изучении реакции дегидрирования *n*-бутиленов в дивинил на алюмоокиснохромовом катализаторе в динамических условиях⁽³⁾ было также показано, что кинетический порядок реакции близок к нулевому. В работе проводилось также определение теплот адсорбции⁽⁴⁾ *n*-бутилена и дивинила на алюмохромовом катализаторе хроматографическим методом. Теплота адсорбции *n*-бутена оказалась равной 2,40 ккал/моль, а для дивинила 3,0 ккал/моль.

При попытках определить температуру начала каталитического дегидрирования мы обнаружили любопытное явление, которое заключается в том, что ширина хроматографических пиков бутилена и дивинила, снятых непосредственно после каталитического реактора (скорость потока газа-носителя, $\omega = 17$ см³/мин), при повышении температуры вначале растет, а затем падает. По-видимому, в данном случае удастся хроматографически снять картину протекания активированной адсорбции бутилена и дивинила на катализаторе. Максимум ширины пика (65°) соответствует условиям наиболее прочной хемосорбции. Дальнейшее повышение температуры (до 85—100°) приводит к резкому уменьшению ширины пика, и в этой области температур отмечается появление продуктов реакции. Как в случае бутилена, так и в случае дивинила заметен отчетливый температурный максимум.

Изучено каталитическое дегидрирование *n*-бутиленов в дивинил в импульсном хроматографическом режиме на алюмохромовом катализаторе. Выход дивинила при проведении дегидрирования в импульсном режиме при низких температурах (85—200°) превышает равновесные на 1,5 — 2 порядка. Хроматографически измерены теплоты адсорбции бутиленов и дивинила на алюмохромовом катализаторе. Показана возможность измерения активированной адсорбции хроматографическим методом.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Кинетика и катализ, 3, 529 (1962). ² С. З. Рогинский, А. А. Розенталь, ДАН, 146, 152 (1962).
³ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, ДАН, 140, 1125 (1961).
⁴ Г. А. Газиев, В. Ю. Филиновский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 4, № 5, 688 (1963). ⁵ E. Magee, Ind. and Eng. Chem. Fundament., 2, № 1, 32 (1963).
⁶ А. В. Фрост, Н. П. Моор, Сборн. Крекинг углеводородов, 1935, стр. 316. ⁷ Сборн. Физико-химич. свойства индивид. углеводородов, в. 3, М., 1951, стр. 384. ⁸ Сборн. Физико-химич. свойства индивид. углеводородов, под ред. В. М. Татевского, М., 1960.
⁹ Н. А. Щеглова, С. Я. Пшежецки, ЖФХ, 28, 1280 (1954).

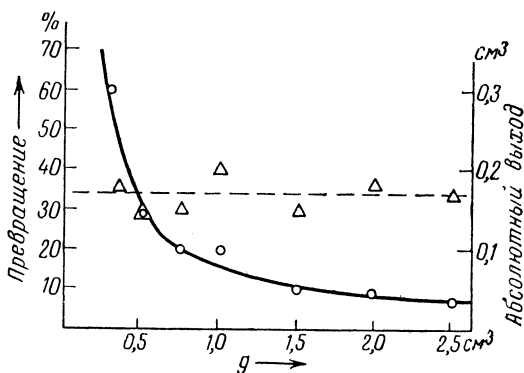


Рис. 4. Зависимость степени превращения *n*-бутилена от величины вводимой пробы. Пунктирная кривая — абсолютный выход дивинила. Температура 300°, $\omega = 55$ см³/мин