



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, Р. А. Зимин, М. И. Яновский,
Изучение избирательного окислительного дегид-
рирования импульсным хроматографическим ме-
тодом,
Докл. АН СССР, 1965, том 164, номер 1, 144–146

<https://www.mathnet.ru/dan31555>

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

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

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.86

13 мая 2025 г., 16:35:56



Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, Р. А. ЗИМИН,
М. И. ЯНОВСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В прежних работах нашей лаборатории (¹⁻³) были рассмотрены принципиальные преимущества хроматографических методов изучения катализаторов и каталитических реакций и описаны новые приемы сопряжения химических процессов с хроматографическим разделением. Удалось показать, что такое сопряжение позволяет значительно повысить выходы обратимых реакций, снизить температуру процесса и повысить чистоту целевого продукта (²⁻⁴).

Новых эффектов можно ожидать и для необратимых реакций, но в этом случае для конкретизации выводов теории требуется полная информация о стадийном механизме, адсорбционных свойствах промежуточных соединений и т. д. или прямое экспериментальное исследование надлежащим образом выбранных реакций в условиях импульсной хроматографии. Для такого исследования представляют интерес реакции окисления органических веществ кислородом, так как реакция полного окисления до воды и углекислоты и почти все реакции мягкого окисления в температурном интервале, обычном для катализа, необратимы.

В этой работе излагаются результаты, полученные при окислении бутиленов на сложных висмут-молибденовых катализаторах, уже ранее изучавшихся для окисления пропилена в акролеин (⁸). Последние работы (^{6, 7}) показывают, что катализаторы этого типа являются эффективными для окислительного дегидрирования олефинов в диолефины. В качестве конкретного объекта были взяты бутилены, что давало дополнительные возможности сопоставления окислительного дегидрирования с изученным ранее простым дегидрированием в импульсном хроматографическом режиме (⁴).

Методика

Экспериментальная установка в принципе не отличалась от описанных ранее для проведения реакции импульсным методом. Для окисления бутилена возможны два варианта:

а) При непрерывном продувании через реактор смеси инертного газа-носителя с кислородом периодически вводят определенное количество бутиленов.

б) В поток газа-носителя вводят предварительно приготовленную смесь бутиленов и кислорода в заданном соотношении.

При работе по методу а, к потоку гелия добавляли небольшое количество воздуха из баллона. Содержание воздуха в смеси определяли хроматографически, с применением в качестве адсорбента силикагеля. При работе по методу б смесь готовили в медицинском шприце, с помощью которого затем осуществлялся импульсный ввод в поток газа-носителя. Бутилены получали дегидратацией *n*-бутилового спирта над окисью алюминия при температуре 380°. Состав полученной при этой фракции бутиленов, опре-

деленный хроматографически, был примерно следующий: α -C₄H₈ 82,2%; β -транс-C₄H₈ 7,6%, β -цис-C₄H₈ 10,2%.

Полученные результаты

На рис. 1 приведена типичная хроматограмма, полученная при импульсном вводе реакционной смеси, состоящей из 1 см³ бутилена и 0,2 см³ кислорода. Вес Вi — Мо-катализатора * (без носителя) 0,50 г. Температура реактора 488°. Разделение осуществлялось при комнатной температуре на составной колонке: 4 м инзенского кирпича + 20% адиподинитрила и 4 м инзенского кирпича + 20% дибутилфталата. Скорость потока газа-носителя 80 см³/мин.

Из рис. 1 видно, что при заданных условиях наблюдается почти 100% конверсия — на хроматограмме практически отсутствуют исходные бутилены. Выход дивинила на пропущенное сырье составляет 63,5%. Следует отметить, что этот выход соответствует «стационарному состоянию», которое достигается после 16 ÷ 20 импульсов (см. рис. 2). По-видимому, при такой «стабилизации» катализатора последовательными импульсами *n*-бутенов в первую очередь выводятся активные центры, ведущие реакцию глубокого окисления. Сравнение хроматограммы, полученной на свежем катализаторе, с аналогичной хроматограммой на стабилизированном катализаторе обнаруживает резкое уменьшение содержания CO₂ во втором случае. В серии опытов была исследована устойчивость дивинила в условиях реакции дегидрирования. Опыты показали, что при импульсном вводе в поток смеси дивинила и кислорода на катализаторе при температуре 488° образования бутиленов не происходит, так как в продуктах реакции были обнаружены только CO₂ и дивинил.

Совершенно по-другому ведет себя исследованный нами катализатор на носителе из смеси 50% корунда + 50% каолина. Его активность значи-

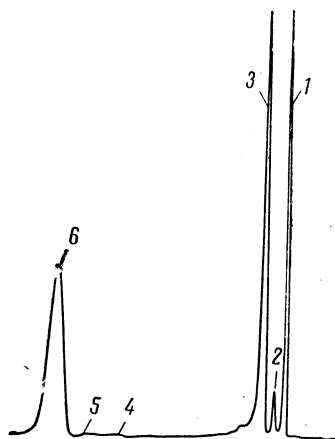


Рис. 1. Типичная хроматограмма при селективном окислительном дегидрировании *n*-бутиленов на Вi — Мо-катализаторе без носителя. 1 — O₂; 2 — фракция C₂; 3 — CO₂; 4 — β -транс-C₄H₈; 5 — β -цис-C₄H₈; 6 — дивинил

Таблица 1

Состав продуктов окисления дивинила на Вi — Мо-катализаторе на носителе (в % от суммы введенного дивинила).

* Объем импульса дивинила — 1 см³, температура 488°

Объем кислорода, см ³	α -Бутилен	β -Транс-бутен-2	β -Цис-бутен-2	C ₄ H ₈	CO ₂ + побочные продукты	Конверсия C ₄ H ₈
0,2	6,7	6,6	5,4	65,0	16,6	35,0
0,4	8,5	8,8	6,5	69,0	7,2	31,0
0,6	7,2	8,0	6,5	65,5	12,8	34,5
0,8	9,2	11,0	8,5	60,4	10,9	39,6
1,0	8,5	9,90	6,8	59,0	15,8	41,0
2,0	5,4	6,0	4,5	46,1	38,0	53,9

тельно ниже предыдущего катализатора, но не изменяется от импульса к импульсу. При вводе дивинила на этом катализаторе отмечено образование значительных количеств бутиленов, причем состав фракции C₄ катализата

* Атомное отношение Вi к Мо равно 1:1; висмут находился в пятивалентном, а молибден в шестивалентном состоянии.

практически не зависит от концентрации вводимого импульсно кислорода в пределах от 0,2 : 1 до 2 : 1.

Из данных табл. 1 следует, что сумма CO_2 и побочных продуктов растет с увеличением концентрации вводимого кислорода.

Было изучено также изомеризирующее действие данных катализаторов. Оказалось, что $\text{Vi} - \text{Mo}$ -катализатор без носителя обладает слабым изомеризирующим действием — заметная изомеризация $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ в $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$ насту-

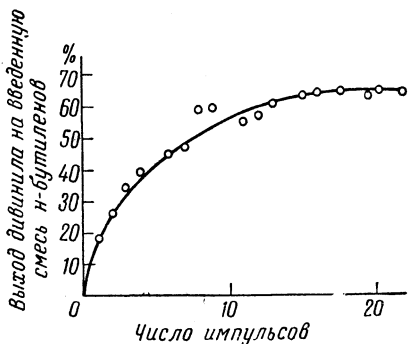


Рис. 2

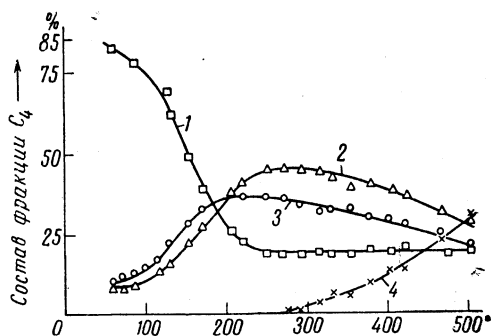


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость выхода дивинила от числа введенных импульсов на $\text{Vi} - \text{Mo}$ -катализаторе. Температура 470°

Рис. 3. Состав фракции C_4 в зависимости от температуры реакции селективного окисления на $\text{Vi} - \text{P} - \text{Mo}$ -катализаторе. 1 — α -бутилен; 2 — β -транс- C_4H_8 ; 3 — β -дис- C_4H_8 ; 4 — дивинил

пает только выше 250° , когда в продуктах реакции уже отмечаются значительные количества дивинила. На $\text{Vi} - \text{P} - \text{Mo}$ -катализаторе на носителе процессы изомеризации начинаются уже при 80° и к моменту появления в продуктах дивинила (280°) за счет окислительного дегидрирования проходят довольно глубоко (рис. 3). В большинстве работ, опубликованных до сих пор (^{6, 7}), выход дивинила при проведении процесса в динамических условиях не превышает 50% на пропущенный бутулен. В нашей работе на $\text{Vi} - \text{Mo}$ -катализаторе при импульсном вводе бутуленов выхода дивинила наблюдались в пределах 70—80%. Причина такого селективного окисления водорода без образования карбонильных и карбоксильных соединений может заключаться в меньшей термодинамической стойкости, а потому и меньшей вероятности образования радикалов с делокализацией и сопряжением алленового типа (через которые, по-видимому, образуется акролеин и его аналоги (⁹)) по сравнению с радикалами с дивинильным сопряжением, типичным для окислительного дегидрирования.

Эти вопросы будут подробнее разобраны в другом месте.

Авторы выражают благодарность Л. Я. Марголис за ряд ценных указаний и О. В. Исаеву за предоставление катализаторов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
24 III 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, ДАН, 140, 1125 (1960).
² Г. А. Газиев, В. Ю. Филиновский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 4, 688 (1963).
³ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Кинетика и катализ, 3, 529 (1962).
⁴ Э. И. Семененко, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 5, 490 (1964).
⁵ С. З. Рогинский, Э. И. Семененко, М. И. Яновский, ДАН, 153, 383 (1963).
⁶ В. А. Колобихин, И. Я. Тюрчев и др., ДАН, 144, 1053 (1962).
⁷ М. С. Беленький, Т. Г. Алхазов, Изв. Выш. учебн. завед., Нефть и газ, № 9, 57 (1963).
⁸ И. К. Колчин, С. С. Бобков, Л. Я. Марголис, Нефтехимия, 4, № 2, 301 (1964).
⁹ H. N. Voge, C. D. Wagner, D. P. Stevenson, J. Catalysis, 2, 58 (1963).