

УДК 547.315.2 : 542.941.8 : 66.094.18

**ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ БУТАДИЕНА  
ДЕГИДРИРОВАНИЕМ БУТАНА И БУТИЛЕНА**

*И. Я. Тюряев*

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	121
2. Реакции, протекающие при дегидрировании бутана и бутилена . . . . .	122
3. Равновесие реакций . . . . .	125
4. Катализаторы . . . . .	131
5. Скорость реакций . . . . .	134
6. Новые реакции дегидрирования . . . . .	146

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Мировое производство бутадиена-1,3 (дивинила), важнейшего мономера для синтеза многих типов каучуков, давно превысило миллионы тонн в год; большую часть бутадиена в настоящее время получают катализитическим дегидрированием *n*-бутана и *n*-бутилена<sup>1</sup>.

В результате исследований каталитического дегидрирования бутана и бутилена, начатых еще в тридцатых годах в СССР и за рубежом, в годы второй мировой войны в США были построены крупные заводы по получению бутадиена одностадийным дегидрированием бутана в вакууме, дегидрированием бутилена в присутствии водяного пара\*, а также двухстадийным дегидрированием бутана по схеме: бутан → бутилен → бутадиен<sup>1</sup>. В СССР за послевоенные годы сооружено несколько заводов синтетического каучука, на которых бутадиен производят методом двухстадийного дегидрирования бутана.

В связи с большой практической важностью процессы дегидрирования в течение многих лет широко исследуются как в нашей стране, так и за рубежом. Но исследование реакций дегидрирования имело своей целью решение не только прикладных задач; результаты этих исследований внесли большой вклад в теорию гетерогенного катализа. В частности, мультиплетная теория катализа Баландина разрабатывалась им и при изучении механизма и кинетики реакций дегидрирования.

Число статей, относящихся к исследованию процессов дегидрирования углеводородов, достигает нескольких сотен; из обзорных статей наибольшей обстоятельностью отличаются две: Керби<sup>2</sup> и Любарского<sup>3</sup>; в первой из них (литература до 1953 г.) приведены равновесные глубины дегидрирования при разных температурах, описаны промышленные катализаторы и способы дегидрирования; во второй статье (литература до 1957 г.) достаточно подробно описаны результаты разработки катализаторов для дегидрирования парафиновых углеводородов, а также

\* Применением водяного пара достигаются три цели: снижается парциальное давление *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, что смещает равновесие в сторону образования C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, подводится необходимое тепло и удаляется отложившийся «уголь».

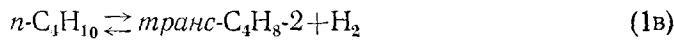
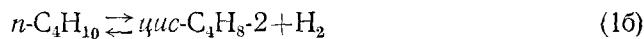
приведены данные по скорости дегидрирования бутана, бутилена и изопентана, полученные в Физико-химическом ин-те им. Карпова.

Настоящая статья имеет своей целью обобщить весь накопленный материал по химизму реакций, протекающих при катализитическом дегидрировании бутана и бутилена, по равновесию и кинетике этих реакций.

## 2. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ДЕГИДРИРОВАНИИ БУТАНА И БУТИЛЕНА

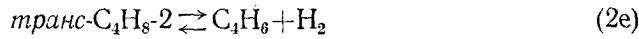
При катализитическом дегидрировании протекают не только основные реакции превращения бутана в бутилен, а бутилена в бутадиен, но и многие побочные реакции<sup>4-6</sup>.

1. *Основные реакции* — очевидны:



или суммарно  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons n\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \quad (1)$

где  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  — равновесная смесь изомеров  $n$ -бутилена;



или суммарно  $n\text{-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2 \quad (2)$

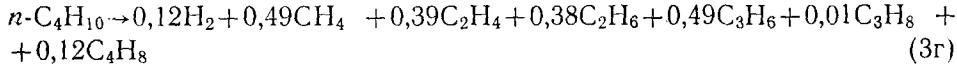
Рассмотрим теперь побочные реакции.

2. *Крекинг*  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  в общем случае не может быть выражен одним стехиометрическим уравнением, так как стехиометрические коэффициенты (а возможно, даже состав продуктов реакции) могут зависеть от температуры, глубины распада и от типа катализатора; однако эти вопросы рассмотрены в литературе мало. Указывается<sup>7</sup>, что термический крекинг  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  при  $520^\circ$  и глубине превращения до 25% выражается следующими реакциями, которые могут рассматриваться как первичные:

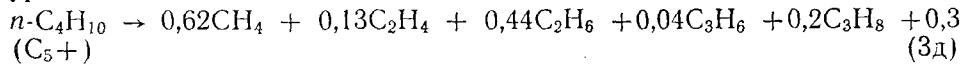


(т. е.  $15n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow 10 \text{C}_3\text{H}_6 + 10 \text{CH}_4 + 4 \text{C}_2\text{H}_4 + 4 \text{C}_2\text{H}_6 + n\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$ )

3. *Крекинг*  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  в процессе его катализитического дегидрирования до бутилена на одном из катализаторов<sup>5</sup> протекает по уравнению:

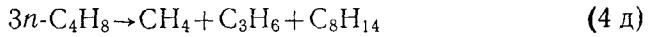
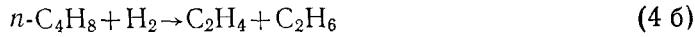


а на применяемом в СССР катализаторе приближенно описывается уравнением<sup>6</sup>:

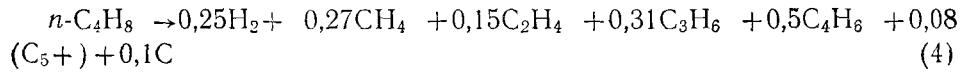


4. *Крекинг*  $n\text{-C}_4\text{H}_8$ . Первичные реакции термического крекинга  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  характеризуются значительно большим разнообразием. Анализ литературных данных<sup>8-14</sup> дает основание сделать вывод, что при темпе-

ратурах до 600° и небольших глубинах превращения при термическом распаде как  $C_4H_8$ -1, так и  $C_4H_8$ -2 образуются  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_6$  и жидкие углеводороды. Указано<sup>13</sup>, что наиболее термически стойким является  $C_4H_8$ -2. Первичными реакциями термического распада  $n$ - $C_4H_8$  можно считать следующие:



большая часть  $n$ - $C_4H_8$  разлагается по реакции (4 г). Предполагается<sup>5</sup>, что крекинг  $n$ - $C_4H_8$  при его дегидрировании на одном из катализаторов (в присутствии водяного пара) протекает по уравнению:

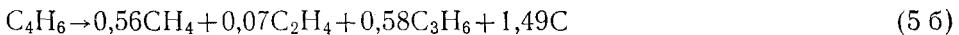


5. Превращения бутадиена. Основная реакция  $C_4H_6$  при 400—700° и атмосферном давлении — его димеризация<sup>15</sup>, и эта реакция является, по-видимому, первичной:

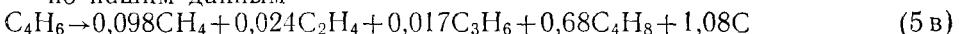


В присутствии катализаторов дегидрирования, кроме этой реакции, бутадиен (или его димер) разлагается с образованием более легких углеводородов и углистых отложений («угля»); для двух разных катализаторов дегидрирования  $n$ - $C_4H_8$  были найдены следующие уравнения:

по данным<sup>5</sup>



по нашим данным<sup>16</sup>



Последнее уравнение получено<sup>16</sup>, исходя из состава продуктов разложения  $C_4H_6$  при пропускании его через катализатор при 560—600° и отношении  $C_4H_6 : H_2O = 1 : 10—1 : 30$  мол.

6. Изомеризация  $n$ - $C_4H_{10}$  и  $n$ - $C_4H_8$ . При катализитическом дегидрировании наблюдаются реакции

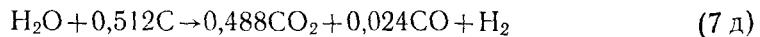


7. Реакции водяного пара. При дегидрировании бутилена в присутствии водяного пара (как это принято в промышленности) образующийся на катализаторе «уголь» (например, по реакции 5б или 5в) взаимодействует с парами воды. Считается<sup>17</sup>, что при взаимодействии водяного пара с углем (в частности, при его газификации) протекают следующие реакции:

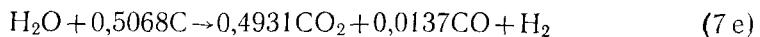


и ряд других.

Что касается реакции водяного пара с «углем», отложившимся при катализитическом дегидрировании  $n\text{-C}_4\text{H}_8$ , то в литературе приводится два, в общем близких, уравнения; одно из них<sup>5</sup>:

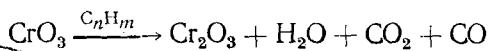


другое<sup>16</sup>:

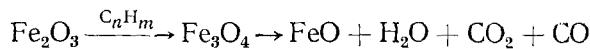


8. *Восстановление окислов катализатора.* Как будет показано далее, многие из применяемых в промышленности катализаторов для дегидрирования бутана и бутилена содержат окислы металлов переменной валентности — хрома и железа. Образующиеся при их регенерации, т. е. в процессе высокотемпературной прокалки в токе кислородсодержащего газа, окислы высшей валентности при дегидрировании в восстановительной среде переходят в низшие:

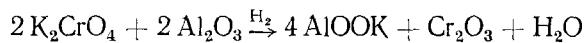
Например<sup>18</sup>



и аналогично для окисла железа

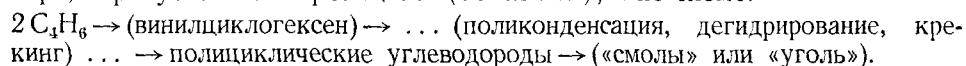


Конечно, восстановление может происходить и за счет образующегося при дегидрировании водорода, однако анализ продуктов<sup>18, 19</sup> свидетельствует о том, что, например  $\text{CrO}_3$  в алюмохромовом катализаторе восстанавливается в основном за счет углеводородов. Имеются и другие представления о химизме восстановления алюмохромовых катализаторов (с добавкой окиси калия); предполагается<sup>20</sup>, например, что в процессе регенерации образуется  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , а при дегидрировании идет реакция:



9. *Реакции при регенерации катализаторов.* Основными реакциями при регенерации катализаторов дегидрирования являются выгорание углистых отложений и переход окислов катализаторов из низшей валентности в высшую. В частности, во многих работах показано<sup>18, 21-25</sup>, что при регенерации хромовых и алюмохромовых катализаторов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  переходит в  $\text{CrO}_3$ ; кроме того, могут образовываться твердые растворы кислорода в окиси хрома.

10. *Реакции, приводящие к образованию углистых отложений.* Для процессов дегидрирования бутана и бутилена важное значение имеют реакции, приводящие к образованию углистых отложений, содержащих кроме углерода значительное количество водорода<sup>26</sup>, которые правильно было бы назвать смолистыми отложениями. Имеется много оснований полагать<sup>6, 26-28</sup> (характер изменения состава углистых отложений от условий дегидрирования, образование в качестве побочных продуктов бензола, толуола, стирола и других ароматических и циклических углеводородов), что так называемый «уголь», отлагающийся на катализаторе, образуется не по реакциям (5б или 5в), а по схеме:



11. *Прочие реакции.* Этим перечнем не исчерпываются все реакции, протекающие при дегидрировании бутана и бутилена, но, как было показано<sup>6</sup>, вышеперечисленные реакции являются важнейшими. Можно назвать и еще несколько реакций, протекание которых при дегидрировании *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> очевидно: это дегидрирование *t*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, образующегося при изомеризации *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, крекинг *t*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и *t*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>; однако роль этих реакций невелика.

### 3. РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ

Константу равновесия химической реакции рассчитывают, исходя из известного уравнения:

$$RT \ln K_{p_T} = -\Delta Z_T^0 = -\Delta H_T^0 + T\Delta S_T^0$$

а глубина превращения  $x$  связана с  $K_p$  уравнением, зависящим от вида стехиометрического уравнения реакции. Методы расчета термодинамических величин и их значения при разных температурах описаны в ряде широко известных работ (например,<sup>29-32</sup>), поэтому здесь будут приведены для большинства реакций лишь конечные уравнения для расчета величин  $\lg K_p$  и необходимые данные, подтверждающие пригодность этих уравнений, а для некоторых реакций — наиболее достоверные табличные величины.

*Реакция*  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons n\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$ . Обзор экспериментальных и расчетных данных по равновесию реакции дегидрирования дан в книге<sup>29</sup>.

Из сравнения величин  $K_p$  и  $x$ , рассчитанных, с одной стороны,<sup>2,6</sup> по последним и общепринятым сейчас термодинамическим данным, а с другой<sup>6</sup>, — по эмпирическим уравнениям, предложенным различными авторами, следует, что наиболее удовлетворительны уравнения Коробова и Фроста<sup>33</sup>:

$$\begin{aligned} \lg K_{p_{1-a}} &= \frac{-6586}{T} + 6,685 \\ \lg K_{p_{1-b}} &= \frac{-6209}{T} + 6,639 \\ \lg K_{p_{1-a}} &= \frac{-5992}{T} + 6,112 \end{aligned} \quad (1)$$

Константа равновесия суммарной реакции (1)  $K_{p_1} = K_{p_{1-a}} + K_{p_{1-b}} + K_{p_{1-c}}$ , а глубина превращения

$$x_1 = \left( \frac{K_{p_1}}{K_{p_1} + P_{\text{общ}}^0} \right)^{0,5}$$

В интервале 760—900 °К более точные значения  $K_{p_1}$  получаются по уравнению<sup>6</sup>:

$$\lg K_{p_1} = \frac{-30500}{4,575 T} + 7,574 \quad (2)$$

Сравнение рассчитанных величин  $K_p$  и  $x_1$  по уравнениям (1) и (2) с расчетными величинами, полученными<sup>2</sup> из термодинамических данных<sup>32</sup>, приводятся в табл. 1.

При одновременном протекании побочных реакций равновесные глубины дегидрирования будут отличаться от величин, указанных в табл. 1. При наличии только реакции  $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$  и глубине дегидрирования  $x_1$  парциальные давления компонентов равны:

$$P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{1 - x_1}{1 + x_1} P_{\text{общ}}, \quad P_{\text{C}_4\text{H}_8} = P_{\text{H}_2} = \frac{x_1}{1 + x_1} P_{\text{общ}}$$

ТАБЛИЦА 1

Константы равновесия и равновесные глубины реакции (1) при  $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$ 

T, °К	По уравнению (1)		По уравнению (2)		Расчеты по термодинамическим данным <sup>32</sup>	
	$K_{p_1}$	$x_1$	$K_{p_1}$	$x_1$	$K_{p_1}$	$x_1$
760	0,0563	0,231	0,057	0,23	0,063	0,235
780	0,0945	0,296	0,106	0,31	0,105	0,309
800	0,1454	0,356	0,179	0,39	0,174	0,389
820	0,2258	0,433	0,282	0,47	0,282	0,47
840	0,3403	0,504	0,429	0,55	0,429	0,55
860	0,5069	0,580	0,667	0,63	0,667	0,63
880	0,7407	0,652	1,00	0,71	1,00	0,71
900	1,063	0,720	1,630	0,79	1,480	0,78

Подставляя эти значения в уравнение  $K_{p_1} = \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}$  получим

$$x_1 = \left( \frac{K_{p_1}}{K_{p_1} + P_{\text{общ}}} \right)^{0,5}$$

При протекании побочных реакций общее число продуктов реакции равно не  $1 + x_1$ , а  $\alpha_1$ ; так как часть образовавшегося  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  расходуется на вторичные реакции, число молей  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  становится равным  $x_1 y_1$  ( $y_1$  — избирательность дегидрирования), а количество водорода возрастает до  $x_1 y_1 \beta_1$ , где  $\beta_1$  — коэффициент избытка водорода, равный  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{C}_4\text{H}_8}$ . Подставляя эти значения в уравнение константы равновесия, получим

$$x_1 = \frac{-K_{p_1} \alpha_1 + \sqrt{K_{p_1} \alpha_1 (4y_1^2 \beta_1 P_{\text{общ}} + K_{p_1} \alpha_1)}}{2y_1^2 \beta_1 P_{\text{общ}}}$$

Реакция  $n\text{-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$ . Достаточно точные значения  $K_{p_2}$  и  $x_2$  могут быть найдены по уравнениям<sup>5</sup>

$$\lg K_{p_2} = \frac{-28000}{4,575T} + 5,70121 \quad (3)$$

или<sup>6</sup>

$$\lg K_{p_2} = \frac{-30500}{4,575T} + 6,33 \quad (4)$$

ТАБЛИЦА 2

Константы равновесия и равновесные глубины реакции (2) при  $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$ 

T, °К	По уравнению (3)		По уравнению (4)		Расчеты <sup>2</sup> по данным <sup>32</sup>	
	$K_{p_2}$	$x_2$	$K_{p_2}$	$x_2$	$K_{p_2}$	$x_2$
800	0,0112	0,106	0,00971	0,092	0,0102	0,10
820	0,0174	0,131	0,0159	0,124	0,0164	0,127
840	0,0263	0,159	0,0248	0,155	0,0256	0,158
860	0,0380	0,189	0,0378	0,19	0,0392	0,194
880	0,0550	0,229	0,0567	0,231	0,0585	0,234
900	0,0776	0,268	0,0838	0,278	0,0855	0,280
920	0,1096	0,307	0,121	0,32	0,1222	0,329

что видно из табл. 2, в которой приведены значения  $K_{p_2}$  и  $x_2$ , рассчитанные<sup>6</sup> по этим уравнениям и найденные<sup>2</sup> по термодинамическим данным<sup>32</sup>.

Из уравнения зависимости  $x$  от  $K_p$  видно, что с уменьшением общего давления (или разбавления инертным газом) равновесные глубины дегидрирования бутана и бутилена возрастают; влияние пониженного давления показано ниже на примере реакции (2):

$P = 1 \text{ atm}$							
$T, ^\circ\text{K}$	800	820	840	860	880	900	920
$x_2$	0,10	0,127	0,158	0,194	0,234	0,28	0,329

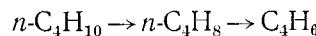
$P = 0,1 \text{ atm}$							
$x_2$	0,304	0,375	0,45	0,53	0,608	0,678	0,74
$P = 0,05 \text{ atm}$							
$x_2$	0,41	0,496	0,582	0,663	0,734	0,793	0,84

Равновесная глубина дегидрирования с учетом побочных реакций\* в этом случае равна<sup>6</sup>:

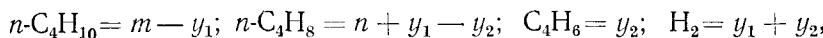
$$x_2 = \frac{-K_{p_2}(\lambda + \alpha_2) + \sqrt{K_{p_2}^2(\lambda + \alpha_2)^2 + 4K_{p_2}(\lambda + \alpha_2)P_{\text{общ}}\gamma_2^2\beta_2}}{2\gamma_2^2\beta_2P_{\text{общ}}}$$

#### Равновесие при дегидрировании бутан-бутиленовых смесей.

При одностадийном способе получения бутадиена дегидрированию подвергается бутан-бутиленовая смесь (при пониженном давлении), процесс называется одностадийным по технологическому признаку (процесс протекает в одном реакторе и расходуется только  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ), а фактически реакция идет<sup>34</sup> по схеме:



Равновесные глубины дегидрирования смеси  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_4\text{H}_8$  в присутствии инертного разбавителя впервые рассчитаны Богдановым<sup>35</sup>. К расчету равновесного состава при дегидрировании  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_4\text{H}_8$  при пониженном давлении можно подойти следующим образом<sup>6</sup>. Положим, что  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} : n\text{-C}_4\text{H}_8 = m : n$  и  $m + n = 1$ . Пусть  $y_1$  и  $y_2$  — число молей образующихся  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  и  $\text{C}_4\text{H}_6$ . Тогда в равновесной смеси будет молей:



а всего  $1 + y_1 + y_2$  молей.

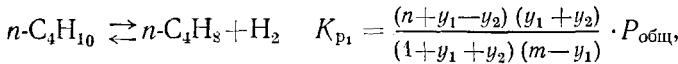
Парциальные давления равны:

$$P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{m - y_1}{1 + y_1 + y_2} \cdot P_{\text{общ}}; \quad P_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{n + y_1 - y_2}{1 + y_1 + y_2} \cdot P_{\text{общ}};$$

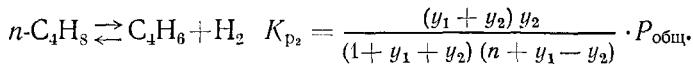
$$P_{\text{C}_4\text{H}_6} = \frac{y_2}{1 + y_1 + y_2} \cdot P_{\text{общ}}; \quad P_{\text{H}_2} = \frac{y_1 + y_2}{1 + y_1 + y_2} \cdot P_{\text{общ}}.$$

\*  $\lambda = \text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_8$  моль/моль.

Константы равновесия для реакции



а для реакции



Разделив первое уравнение на второе и обозначив  $\frac{n+y_1}{y_2} = a$  и  $\frac{1}{y_2} = b$ , получим:

$$b = \frac{(1+a)P_{\text{общ.}} - K_{p_2}(a^2 - 1)}{K_{p_2}m(a-1) + nP_{\text{общ.}}} \quad (5)$$

$$b = \frac{K_{p_2}(a-1)^2}{K_{p_2}} + a \quad (6)$$

Полученная система может быть решена графически. Для этого по уравнению (6) строят кривые зависимости  $b$  от  $a$  (для разных температур); на полученный график наносят точки по уравнению (5) (для каждой температуры и давлений в отдельности). Рассчитанные<sup>6</sup> таким путем равновесные составы при дегидрировании смеси  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_4\text{H}_8$  приведены в табл. 3.

Таким образом, промышленно приемлемые выходы бутадиена могут быть достигнуты при температуре выше 570°, давлении менее 125 мм рт. ст. и при содержании  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  в исходной смеси не менее 30%.

*Крекинг  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ .* Результаты расчетов<sup>36</sup> равновесного состава продуктов при протекании только первичных реакций (3а, 3б, 3в) указывают на то, что в условиях дегидрирования  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (500—600°) равновесная глубина его крекинга составляет приблизительно 70—75%.

*Крекинг  $n\text{-C}_4\text{H}_8$ .* Равновесные глубины первичных реакций крекинга  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  могут быть рассчитаны по уравнениям:

$$x_{4\text{б}} = \frac{(K_{p_{4\text{б}}})^{0.5}}{1 + (K_{p_{4\text{б}}})^{0.5}}; \quad x_{4\text{в}} = \left( \frac{K_{p_{4\text{б}}}}{K_{p_{4\text{в}}} + 4} \right)^{0.5};$$

$$x_{4\text{г}} = \frac{(K_{p_{4\text{г}}})^{0.5}}{1 + (K_{p_{4\text{г}}})^{0.5}}; \quad x_{4\text{д}} = \frac{\sqrt[3]{K_{p_{4\text{д}}}}}{1 + \sqrt[3]{K_{p_{4\text{д}}}}}$$

а реакции (4) — графическим методом. Расчетами найдено<sup>6</sup> (по термодинамическим данным<sup>29</sup>), что в интервале 520—630° реакции (4), (4б) и (4д) практически нацело сдвинуты вправо; глубина превращения по реакции (4г) изменяется при этом от 94,7 до 92,3%, а по реакции (4в) — от 46,6 до 80,8%.

*Превращения  $\text{C}_4\text{H}_6$ .* По данным<sup>5</sup> зависимость константы равновесия димеризации  $\text{C}_4\text{H}_6$  от температуры выражается уравнением:

$$R \ln K_{p_{5\text{а}}} = \frac{-34825}{T} + 5,968 + 11,0755 \lg T + 10^{-4} \quad T = 1,288 \cdot 10^{-6} T^2$$

ТАБЛИЦА 3

Равновесный состав  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  +  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  +  $\text{C}_4\text{H}_6$  при дегидрировании смеси  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  +  $n\text{-C}_4\text{H}_8$ 

Исходная смесь $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ + $n\text{-C}_4\text{H}_8$	$T, ^\circ\text{K}$	$P_{\text{общ}} = 760 \text{ мм рт. ст.}$	250 $\text{мм рт. ст.}$				125 $\text{мм рт. ст.}$				95 $\text{мм рт. ст.}$			
			$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{-C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_6$									
40:0	830	0,468	0,508	0,024	0,226	0,676	0,098	0,122	0,704	0,174	0,094	0,698	0,208	
	850	0,378	0,58	0,042	0,462	0,698	0,14	0,082	0,673	0,245	0,063	0,643	0,294	
	870	0,306	0,626	0,068	0,117	0,692	0,191	0,057	0,619	0,324	0,046	0,572	0,382	
	890	0,246	0,649	0,105	0,088	0,66	0,252	0,044	0,542	0,414	0,035	0,492	0,472	
	830	0,404	0,561	0,035	0,243	0,678	0,109	0,128	0,685	0,186	0,104	0,684	0,215	
	850	0,33	0,617	0,053	0,158	0,691	0,151	0,194	0,653	0,253	0,073	0,630	0,297	
80:20	870	0,279	0,642	0,079	0,12	0,68	0,20	0,07	0,599	0,331	0,055	0,560	0,385	
	890	0,217	0,65	0,118	0,096	0,642	0,262	0,056	0,524	0,42	0,044	0,471	0,485	
	830	0,368	0,589	0,043	0,204	0,68	0,119	0,128	0,678	0,194	0,108	0,674	0,224	
70:30	850	0,302	0,636	0,062	0,452	0,687	0,161	0,094	0,645	0,261	0,080	0,677	0,303	
	870	0,247	0,663	0,090	0,118	0,672	0,21	0,072	0,589	0,339	0,060	0,550	0,39	
	890	0,20	0,671	0,129	0,096	0,633	0,274	0,058	0,514	0,428	0,047	0,464	0,489	
	830	0,329	0,618	0,053	0,184	0,686	0,13	0,122	0,673	0,205	0,105	0,663	0,232	
60:40	850	0,27	0,657	0,073	0,141	0,688	0,171	0,092	0,636	0,272	0,080	0,605	0,345	
	870	0,22	0,679	0,101	0,143	0,667	0,22	0,074	0,579	0,350	0,061	0,539	0,40	
	890	0,18	0,679	0,141	0,092	0,627	0,284	0,058	0,503	0,439	0,048	0,455	0,497	

Равновесные глубины димеризации, рассчитанные<sup>6</sup> по уравнению:

$$x_{5a} = \left[ 1 - \frac{1}{(1 + 4K_{p_{5a}})^{0.5}} \right]$$

приводятся в табличке

$T, ^\circ\text{K}$	800	820	840	860	880	900
$x_{5a}$	0,891	0,861	0,818	0,767	0,707	0,633

Реакции крекинга (5б) и (5в) при 500—600° практически полностью сдвинуты вправо.

6. *Реакции изомеризации.* Уравнения для расчета констант равновесия реакций изомеризации в газовой фазе сведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Уравнения зависимости констант равновесия реакций изомеризации от температуры (в газовой фазе)

Реакция	Уравнение	Интервал температур, $^\circ\text{C}$	Ссылки на литературу
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\lg K_{p_{6a}} = \frac{358+93}{T} - 0,802+0,055$	—	33
	$\lg K_{p_{6a}} = \frac{2318}{4,575T} - 0,929$	150	37
$n\text{-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons i\text{-C}_4\text{H}_8$	$\lg K_{p_{6b}} = \frac{304}{T} - 0,528\pm 0,020$	265—426	38
$\text{C}_4\text{H}_8\text{-1} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{-2}$	$\lg K_p = \frac{619,3}{T} - 0,335$	200—380	39
$\text{C}_4\text{H}_8\text{-1} \rightleftharpoons \text{цис-}\text{C}_4\text{H}_8\text{-2}$	$\lg K_p = \frac{387}{T} - 0,393$	200—380	39
$\text{C}_4\text{H}_8\text{-1} \rightleftharpoons \text{транс-}\text{C}_4\text{H}_8\text{-2}$	$\lg K_p = \frac{606}{T} - 0,524$	200—380	39

Все эти уравнения дают удовлетворительную сходимость с расчетами с использованием последних термодинамических данных.

С повышением температуры равновесие смещается в сторону образования  $n\text{-C}_4$ ; равновесный состав смеси  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  мало меняется с температурой<sup>40</sup>:

$T, ^\circ\text{K}$	800	820	840	860	880	900
$\text{C}_4\text{H}_8\text{-1}$	0,303	0,312	0,32	0,328	0,336	0,344
$\text{цис-}\text{C}_4\text{H}_8\text{-2}$	0,297	0,294	0,292	0,289	0,288	0,285
$\text{транс-}\text{C}_4\text{H}_8\text{-2}$	0,40	0,394	0,388	0,383	0,376	0,371

7. *Реакции водяного пара.* Для расчета констант равновесия реакции (7а—7г) можно использовать следующие упрощенные уравнения<sup>17</sup>:

$$\lg K_{p_{7a}} = \frac{-6830}{T} + 1,75 \lg T + 2,5 \quad (7a) \quad \lg K_{p_{7b}} = \frac{-2150}{T} + 2,3 \quad (7b)$$

$$\lg K_{p_{7b}} = \frac{-4300}{T} + 1,75 \lg T + 0,8 \quad (7b) \quad \lg K_{p_{7r}} = \frac{-8919}{T} + 9,01 \quad (7r)$$

Равновесные глубины всех этих реакций растут с температурой и, например при  $600^{\circ}$  и стехиометрическом соотношении реагирующих веществ, составляют<sup>33</sup> 50—60%; однако в условиях дегидрирования бутилена из-за громадного избытка водяного пара (а также водорода) по сравнению с количеством «угля» на катализаторе равновесие реакции (7а), (7б), (7в), (7д) и (7е) практически полностью сдвинуто вправо.

Рассматривать равновесие реакций окисления или восстановления окислов металлов, обычно входящих в состав дегидрирующих катализаторов, не представляется возможным, так как до сих пор в большинстве случаев еще не известно, в виде каких соединений в действительности находятся окислы в катализаторе и по каким реакциям в действительности идет переход металла из одного валентного состояния в другое.

#### 4. КАТАЛИЗАТОРЫ

Известно много попыток использовать различные комбинации окислов в качестве катализаторов для дегидрирования паракинновых углеводородов и, в частности, бутана; однако промышленное применение нашли только окисные алюмохромовые катализаторы, промотированные окисью калия<sup>2</sup>. По-видимому<sup>2</sup>, оптимальное содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в катализаторах дегидрирования  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  до  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  близко к 10%. Многие свойства таких катализаторов (оптимальное содержание окиси хрома, влияние промотирующих добавок, методы приготовления, пористая структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и катализаторов, влияние размера частиц катализатора, дисперсность окиси хрома, связь каталитической активности с электрической проводимостью) подробно изложены в обзоре<sup>3</sup>. Характерным свойством алюмохромовых катализаторов является их чувствительность к отравляющему действию воды; так, при дегидрировании изобутана активность катализатора начинает снижаться при содержании паров  $\text{H}_2\text{O}$  в исходном газе более 1 мг/л, однако при уменьшении влажности  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (менее 1 мг/л), активность тоже снижается<sup>41</sup>. Это обстоятельство (снижение активности при полном отсутствии воды), к сожалению, все еще остается необъясненным. Чрезвычайно важной особенностью алюмохромовых катализаторов является изменение их активности в процессе дегидрирования; установлено<sup>19</sup>, что выход бутилена в течение первых минут после регенерации резко возрастает, достигает максимума (см. рис. 1\*), а затем снижается\*\*. Пониженная активность в первые минуты объясняется<sup>19</sup> отравлением катализатора водой, образующейся за счет реакции избыточного (против  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) кислорода с углеводородами. По мере расходования этого избыточного кислорода и десорбции воды (а также  $\text{CO}_2$ ) активность катализатора растет. Последующее за периодом максимума снижение активности катализатора обычно связывают с увеличением зауглероженности, хотя вряд ли эта причина является единственной.

Очень много работ посвящено изучению влияния окисления и восстановления алюмохромовых<sup>18, 22, 24, 25, 43</sup>, а также хромовых<sup>44—46</sup> катализаторов на их активность в реакциях дегидрирования (бутана или циклогексана). В большинстве этих работ однозначно показано, что после восстановительной обработки (при достаточной десорбции воды)

\* Ранее в статье<sup>19</sup> приводились данные по изменению выходов только при  $505^{\circ}$ ; аналогичные данные получены при  $570$  и  $590^{\circ}$ .

\*\* Такие же зависимости наблюдались и при дегидрировании изопентана<sup>42, 114</sup>.

ТАБЛИЦА 5

Состав и свойства некоторых промышленных катализаторов дегидрирования *n*-бутилена \*

Марка катализатора (фирменное обозначение)	Состав, %	Условия эксплуатации (в промышленных реакторах)	Показатели		Ссылки на литературу
			выход $C_4H_6$ , мол. %	избирательность, мол. %	
№ 1707	$72,4MgO + 4,6CuO + 18,4Fe_2O_3 + 4,6K_2O$	630°, объемная скорость (по $C_4H_8$ ) — 400 час. $^{-1}$ , разбавление $C_4H_8:H_2O = 1:10$ мол., длительность дегидрирования — 1 час., регенерация — 1 час.	20,2	73	1,47
Шелл-105	$90Fe_2O_3 + 4Cr_2O_3 + 6K_2CO_3$	620°, объемная скорость — 400 час. $^{-1}$ , разбавление 1:10 мол., длительность дегидрирования без регенерации около недели.	19—20,3	69—72	1,2,47,48
Шелл-205	То же, что и Шелл-105, но с большим содержанием $K_2CO_3$	621—677°, об. скорость — 500 час. $^{-1}$ , разбавление 1:8 мол., дегидрирование — 24 часа, регенерация — 1 час.	19,5—20,5	73—75	1,2,47
Филлипс-1490	Неизвестен	649°, разбавление 1:10 мол., работает без регенерации в течение года.	20,5	76	47
Дау-Б	$Ca_3Ni(PO_4)_6$ , стабилизированный 2% $Cr_2O_3$ на носителе	593—677°, об. скорость 125—175 час. $^{-1}$ , разбавление 1:20 мол., дегидрирование 15—30 мин., регенерация 15—50 мин.	42,5—49,5	90—94**	49,94

\* См также \*\*.

\*\* Выход и избирательность — максимальные.

активность катализаторов повышается\*, если же образовавшаяся при восстановлении вода десорбирована плохо, то активность катализатора за счет этого может даже и понизиться.

Промышленные катализаторы дегидрирования бутилена по своему составу разнообразнее катализаторов дегидрирования бутана; состав и свойства этих катализаторов приводятся в табл. 5.

В настоящее время<sup>47</sup> в Канаде и Англии применяется преимущественно катализатор Дау-Б, а в США — катализаторы Шелл-205, Дау-Б и Филлипс-1490. Основные достоинства катализаторов Шелл<sup>48</sup>: длительная работа без регенерации, небольшое разбавление водяным паром, долговечность, механическая прочность; недостаток катализаторов — низкая избирательность. Высокие выходы и избирательность<sup>49</sup> — главное преимущество катализатора Дау-Б, хотя этот катализатор и не лишен многих недостатков (чувствительность к отравлению большинством окислов и металлов, более высокий выход карбонильных соединений и ацетиленистых углеводородов, меньший срок службы<sup>48</sup>).

В заключение несколько слов о способах дегидрирования. Для дегидрирования бутана до бутилена известны три способа<sup>50—55</sup>: в трубчатых реакторах периодического действия с внешним обогревом и неподвижным катализатором, на установках с движущимся шариковым катализатором и на установках со взвешенным слоем мелкозернистого катализатора.

Дегидрирование бутилена в промышленном масштабе во всех странах проводится в реакторах без внешнего обогрева на неподвижном катализаторе<sup>1</sup>. Одностадийное дегидрирование бутана до дивинила осуществляется<sup>1</sup> при понижении давления в системе реакторов, каждый из которых периодически переключается на дегидрирование, регенерацию и подготовительные операции (продувки, откачки и пр.). При дегидрировании температура катализатора (в смеси с инертной насадкой) снижается на 15—20°, за счет чего и подводится требуемое для процесса тепло. Условия работы подбираются так, что тепловой эффект дегидрирования равняется тепловому эффекту регенерации<sup>47, 56</sup>. Во многих источниках указывается на необходимость продувки катализатора водородом после его регенерации (см. обзор<sup>57</sup>).

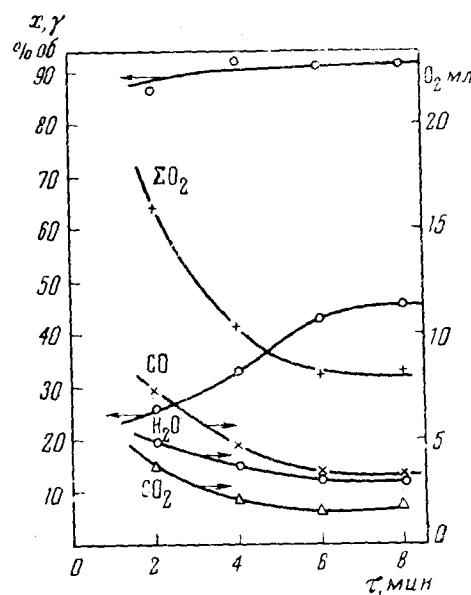


Рис. 1. Изменение выходов  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  и избирательности и количества связываемого кислорода в течение восьмиминутного периода дегидрирования бутана (570°, объемная скорость 1000 час<sup>-1</sup>).  $x$ ,  $y$  — выход  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  и избирательность;  $\text{O}_2$  — кол. кислорода в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ;  $\Sigma\text{O}_2$  — суммарное кол.  $\text{O}_2$ ;  $\tau$  — длительность дегидрирования

\* Увеличение активности алюмохромового катализатора в результате его восстановления водородом наблюдалось<sup>42</sup> и в реакции дегидрирования  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  и  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ .

### 5. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Изучение скоростей реакций, протекающих при дегидрировании *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, сопряжено со многими трудностями, зависящими как от сложности (большое число реакций), так и от нестационарности процесса (изменение активности в течение одного цикла).

Выдающийся вклад в изучение механизма и кинетики катализитического дегидрирования органических соединений внесли работы Баландина и его школы. На основе принципов мультиплетной теории катализа им был разработан механизм реакций дегидрирования<sup>58, 59</sup>, предложено общее уравнение скорости дегидрирования органических соединений<sup>60, 61</sup>, детально исследована скорость дегидрирования *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> на хромовом и смешанном окисном катализаторах<sup>62-65</sup>, получены<sup>66</sup> общие зависимости по дегидрированию *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, исследовано<sup>67-69</sup> дегидрирование смесей *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Важные исследования по кинетике дегидрирования *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> проведены Каганом, Любарским, Пшежецким и их сотрудниками<sup>3</sup>.

Перейдем теперь к рассмотрению уравнений скорости отдельных реакций.

#### Скорость реакции дегидрирования

Реакция *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  $\rightleftharpoons$  *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>. Известные к настоящему времени уравнения скорости дегидрирования *n*-бутана до бутилена сведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Уравнения скорости дегидрирования *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> до *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> над алюмохромовыми катализаторами

№	Уравнение скорости	Интервал температур, °C	Каждующаяся энергия активации <i>E</i> , ккал/моль	Ссылки на литературу
1	$\frac{dx_1}{d\tau} = k_d \exp \left( h - \frac{1}{RT} \right) E_1 \cdot \frac{P_1}{\Sigma z_r \cdot P_r}$	—	—	59, 60
2	$-\frac{dP_1}{d\tau} = \frac{k_1 P_1}{1 + k_1/k_2 P_1 + k_3/k_4 P_2}$	260—500	—	70
3	$-\frac{dC_1}{d\tau} = k_1 \frac{C_1}{C_2^{0.5}} - k_{\text{Гидр}} \cdot C_2^{0.5} \cdot C_3$	460—500	$40,0 \pm 1,0$	71, 72
4	$\ln \frac{D}{D - M} = a\tau^b$	500—550	—	73
5	$\frac{dx_1}{d(W/F)} = \frac{k_1 (P_1 - P_2 P_3/K_p)}{(1 + k_1' P_1 + k_2' P_2 + k_3' P_3)^2}$	570	36,0	4
		480—550	43,9	53
6	$\frac{dx_1}{d(W/F)} = k_1 \frac{P_1}{P_2^{0.5}} \left( 1 - \frac{P_2 P_3}{K_p P_1} \right)$	510—550	$41,4 \pm 2,2$	83, 115

В этих уравнениях: в левой части — выражения для скорости реакции дегидрирования;

*P*<sub>1</sub>, *P*<sub>2</sub>, *P*<sub>3</sub>, *P*<sub>4</sub> — парциальные давления соответственно *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>;

*C*<sub>1</sub>, *C*<sub>2</sub>, *C*<sub>3</sub>, *C*<sub>4</sub> — концентрации реагентов (в том же порядке, что и для *P*<sub>*i*</sub>);

*k*<sub>d</sub> =  $\frac{k_0 \alpha}{h - 1/RT}$ , в котором *k*<sub>0</sub> — константа, *h* и *α* — коэффициенты в функции распределения активных центров катализатора по энергиям активации  $\Phi(E) = \alpha \cdot \exp(-hE)$ ;

$z_r$  — относительные адсорбционные коэффициенты реагирующих веществ, а  $P_r$  — их парциальные давления;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  (в уравнении 2) константы скорости элементарных реакций (образование и распад поверхностного радикала), а в уравнении 5 (со штрихами) — константы адсорбционного равновесия  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  и  $\text{H}_2$ ;  $k_1$  (в уравнениях 3, 5, 6) константа скорости;  $W$  — вес катализатора;  $F$  — скорость подачи бутана;  $x_1$  и  $M$  — глубины дегидрирования;  $D$  — максимальная глубина дегидрирования, достигаемая на данном катализаторе при данной температуре;  $\tau$  — время контакта;  $a$  и  $b$  — коэффициенты.

**Уравнение 1** предложено Баландиным и справедливо, по его мнению<sup>61</sup>, для выражения скорости дегидрирования углеводородов, спиртов и аминов над металлическими и окисными катализаторами при не слишком низких давлениях и вдали от равновесия. Это уравнение легко преобразуется в уравнение Фроста<sup>75</sup> для мономолекулярных необратимых реакций. Покажем это. Для данного катализатора величина  $k_{\text{dexp}}(h=1/RT) \cdot E = \varphi(T) = K$ . Заменяя далее парциальные давления через глубину дегидрирования  $x_1$  и интегрируя от 0 до  $x_1$ , получим

$$k\tau = \int_0^{x_1} \frac{\frac{1-x_1}{1+x_1} z_1 + \frac{x_1}{1+x_1} z_2 + \frac{x_1}{1+x_1} z_3}{\frac{1-x_1}{1+x_1}} dx =$$

$$= \int_0^{x_1} \left[ z_1 + (z_2 + z_3) \frac{x_1}{1-x_1} \right] dx_1 = (z_2 + z_3) \int_0^{x_1} \left( \frac{z_1}{z_2 + z_3} + \frac{x_1}{1-x_1} \right) dx_1$$

Откуда

$$\frac{K}{z_2 + z_3} \tau = \frac{z_1}{z_2 + z_3} x_1 - \ln(1-x_1) - x_1 = \ln \frac{1}{1-x_1} - \left( 1 - \frac{z_1}{z_2 + z_3} \right) x_1$$

Обозначив

$$\frac{K}{z_2 + z_3} = k_1 \text{ и } 1 - \frac{z_1}{z_2 + z_3} = \beta$$

$$\text{получим } k_1 \tau = \ln \frac{1}{1-x_1} - \beta x_1$$

Аналогичное преобразование (см. также<sup>106</sup>), но в более общем виде, ранее дано в статьях<sup>59, 61</sup>.

**Уравнение 2** (Пшежецкий, Любарский и сотр.) по форме аналогично первому уравнению Баландина, но коэффициенты уравнений (при парциальных давлениях реагентов) в обоих случаях интерпретируются различно: по мнению Пшежецкого, Любарского и сотрудников<sup>70</sup>, эти коэффициенты есть отношение констант скоростей элементарных стадий реакции; по мнению Баландина<sup>60, 61</sup>, коэффициенты — это относительные константы адсорбционного равновесия реагентов, что подтверждается значительно большей величиной констант адсорбционного равновесия по сравнению с величиной константы скорости дегидрирования<sup>76</sup>.

*Примечание при корректуре.* По данным<sup>116</sup>, полученным на проточно-циркуляционной установке, скорость дегидрирования  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  на восстановленном алюмохромокалиевом катализаторе при  $525-570^\circ$  описывается уравнением:

$$K_1 P_1 \left( 1 - \frac{P_2 \cdot P_3}{K_p \cdot P_1} \right), E = 46 \pm 3 \text{ ккал/моль.}$$

Уравнение Пшежецкого и Любарского также легко преобразуется в уравнение Фроста. При интегрировании этого уравнения получается<sup>70</sup>:

$$\left( \frac{k_1}{k_2} - \frac{k_3}{k_4} \right) P_1^0 \alpha - \left( 1 + \frac{k_3}{k_4} \right) P_1^0 \ln(1 - \alpha) = \frac{k\omega}{V}$$

( $P_1^0$  — начальное парциальное давление  $C_4H_{10}$ ;  $\alpha = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$  — степень превращения;  $V$  — скорость газового потока,  $\omega$  — свободный объем катализатора). Разделив обе части уравнения на  $\left( 1 + \frac{k_3}{k_4} P_1^0 \right)$  и обозначив

$$\frac{\left( \frac{k_1}{k_2} - \frac{k_3}{k_4} \right) P_1^0}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_1^0} = -\beta \quad \text{и} \quad \frac{k_1}{1 + \frac{k_3}{k_4} P_1^0} = K$$

получим

$$K \frac{\omega}{V} = \ln \frac{1}{1 - \alpha} - \beta \alpha$$

Величина  $\beta$  в этом случае, действительно, является величиной отрицательной, так как<sup>70</sup>  $\frac{k_3}{k_4} \gg \frac{K_1}{K_2}$  (например<sup>70</sup>, при  $500^\circ$   $k_1/k_2 = 3,8$ , а  $k_3/k_4 = 100$ ).

Уравнения 1 и 2 справедливы только для небольших глубин дегидрирования, так как они не учитывают протекания обратной реакции.

**Уравнение 3.** (Любарского — Пшежецкого) — эмпирическое; оно учитывает обратную реакцию гидрирования<sup>72</sup> и его удобнее записывать в виде (сохраняя обозначение авторов<sup>72</sup>):

$$\omega = k_1 \frac{C_1}{C_2^{0,5}} \left( 1 - \frac{C_2 \cdot C_3}{K_C \cdot C_1} \right)$$

так как  $k_1/k_{\text{гидр}} = K_c$  — константа равновесия. Уравнение в этой форме справедливо вплоть до равновесия.

**Уравнение 4** (Оболенцев и сотрудники<sup>73</sup>) не только своеобразно по форме \*, но и отличается тем, что при  $\tau \rightarrow 0$  скорость реакции тоже стремится к нулю; наличие индукционного периода для этого случая трудно объяснимо, хотя при термическом дегидрировании этана форма кинетической кривой, кажется, указывает на существование индукционного периода<sup>78</sup>.

**Уравнение 5** выведено на основе общего метода<sup>79</sup>, из изотермы Лэнгмиора. При выводе предполагалось<sup>4</sup>, что дегидрирование протекает с участием двух активных центров; уравнение учитывает обратную реакцию.

**Уравнение 6**<sup>6, 74, 115</sup> аналогично уравнению Любарского — Пшежецкого.

Исходные данные для его вывода частично приводятся на рис. 2 и 3\*\*. Опыты проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора (размер частиц 0,7 мм) при его максимальной активности. Най-

\* Обоснование уравнения этого типа дано Казеевым<sup>77</sup>.

\*\* Подробное изложение экспериментальных данных см.<sup>6</sup>.

дено<sup>83, 115</sup>, что в интервале 510—550° кажущаяся энергия активации  $41,4 \pm 2,2$  ккал/моль, а в интервале 550—570°  $E = 15,7 \pm 0,7$  ккал/моль. Наблюдаемое уменьшение величины  $E$  в этом случае связано с внутридиффузионным торможением.

Чрезвычайно важно установление кинетических закономерностей реакции дегидрирования во взвешенном слое катализатора. Общая зависимость<sup>80</sup> сводится к тому, что глубина дегидрирования в реакторе со

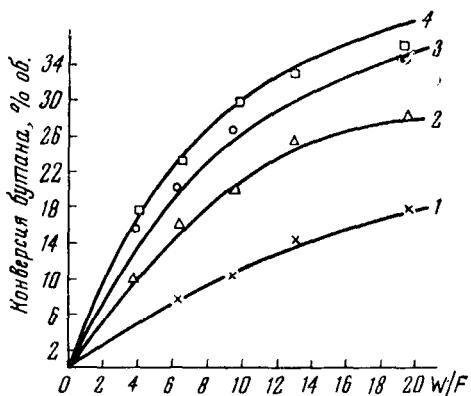


Рис. 2. Зависимость глубины конверсии  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  от скорости подачи и температуры. 1 — 510°; 2 — 530°; 3 — 550°; 4 — 570° (давление — атмосферное)

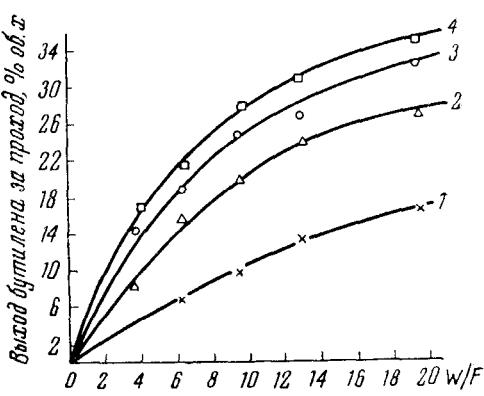


Рис. 3. Зависимость выхода  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  от скорости подачи бутана и температуры (обозначения см. рис. 2)

взвешенным слоем меньше, чем в реакторе с неподвижным слоем, и эта разница возрастает с увеличением линейной скорости и уменьшением размера частиц катализатора во взвешенном слое, что определяется проскоком части газа через взвешенный слой в виде пузырей<sup>74</sup>. Скорость дегидрирования в таком реакторе\* выражается уравнением такого же типа, с введением в него коэффициента  $\varphi$ , учитывающего уменьшение скорости реакции за счет проскока газа<sup>74</sup>:

$$\frac{dx_1}{d(w/F)} = \varphi k_1 \frac{P_1}{P_2^{0.5}} \left( 1 - \frac{P_2 P_3}{K_p P_1} \right)$$

в котором

$$\varphi = \left[ 1 - \left( \frac{w - w_{kp}}{w} \right)^2 \right]^{0.5}$$

( $w$  — линейная скорость газа в реакторе,  $w_{kp}$  — скорость начала образования взвешенного слоя, зависящая при прочих равных условиях от размера частиц<sup>6</sup>).

Реакция  $n\text{-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$ . Опубликованные кинетические уравнения этой реакции приводятся в табл. 7; обозначения — те же, что и ранее.

Как видно, некоторые из этих уравнений табл. 7 по форме близки к уравнениям скорости дегидрирования  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ; только уравнения 5 и 7 учитывают скорость обратной реакции гидрирования.

Уравнения 1 и 2 (Баландин, Богданова и сотрудники<sup>63, 64</sup>) полностью идентичны; численные коэффициенты даны для 560° и  $P_{\text{общ}} = 180—350$  мм рт. ст. Отличие уравнения 3 (Пшежецкий и сотрудники<sup>70</sup>) от уравнения

\* Результаты дегидрирования  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  во взвешенном слое на небольших опытных установках изложены в<sup>95</sup>.

ТАБЛИЦА 7

Уравнения скорости реакции  $n\text{-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$  над различными окисными катализаторами

№	Уравнения	Катализатор	Условия	$E_2$ , ккал/моль	Ссылки на литературу
1	$\frac{dx_2}{d\tau} = \frac{k_2 C_2}{C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4}$	Хромовый, окисный хромовый	Давление 180—350 мм рт. ст. 535—559° 550—600°	34,34—34,14 26,26—27,93	63
2	$\frac{d(\text{H}_2)}{d\tau} = \frac{104,5 [\text{C}_4\text{H}_6]}{[\text{C}_4\text{H}_8] + 9,5 [\text{C}_4\text{H}_6] + 0,82 [\text{H}_2]}$	То же	Разбавление $n\text{-C}_4\text{H}_8:\text{H}_2\text{O} = 1:10$ мол., 560°	19,1	64
3	$-\frac{dP_2}{d\tau} = \frac{k_2 P_2}{1 + k_2/k_3 P_2}$	Алюмохромовый	Разбавление азотом, $P_2 = 0,1—0,3$ атм, 450—500°	$27 \pm 1$	70
4	$-\frac{dC_2}{d\tau} = k_2 C_2^{0,2}$	То же	То же	$27 \pm 1$	81
5	$\frac{dx_2}{d(W/F)} = \frac{k_2 (P_2 - P_3 P_4/K_p)}{(1 + k'_2 P_2 + k'_3 P_3 + k'_4 P_4)^2}$	№ 1707	Разбавление водяным паром, 640—668°	17,6	5
6	$-\frac{dC_2}{d\tau} = k_2 C_2^8$	Не указан	Разбавление водяным паром, 570—630°	Не рассчитывалось	82
7	$\frac{dx_2}{d(W/F)} = k_2 P_2^{0,35} \left( 1 - \frac{P_3 P_4}{K_p P_2} \right)$	Промышленный, окисный	Разбавление водяным паром, 580—620°	24,8	6,16

Баландина заключается в наличии члена, учитывающего торможение продуктами реакции. В работе<sup>81</sup> такого торможения не обнаружено, что объясняется, по-видимому, различием в методике проведения исследований: при исследовании тормозящего влияния  $C_4H_6$  его содержание в исходной смеси в работе<sup>81</sup> не превышало того количества, какое образовывалось при дегидрировании чистого  $n\text{-}C_4H_8$ ; в работе<sup>63, 64</sup> количество добавляемого  $C_4H_6$  в три-девять раз превышало количество образующегося  $C_4H_6$ .

Важно подчеркнуть, что в работе<sup>63</sup>, так же как и для дегидрирования бутана<sup>62</sup>, установлен факт снижения величины  $E$  с ростом температуры.

**Уравнение 5** совершенно аналогично соответствующему уравнению скорости дегидрирования бутана и потому все то, что говорилось ранее об этом уравнении, справедливо и для уравнения скорости дегидрирования  $n\text{-}C_4H_8$ .

**Уравнение 6**<sup>82</sup> выведено по опытным данным, полученным на укрупненной установке в трубчатом реакторе с 8 л катализатора. Вследствие этого, по-видимому, имелись какие-то причины методического порядка, приведшие к получению столь необычного порядка реакции.

**Уравнение 7** справедливо для катализатора максимальной активности<sup>6, 16</sup>. Дело в том, что активность промышленного катализатора, для которого получено это уравнение, не остается постоянной в течение рабочего периода; изменение во времени констант скорости дегидрирования  $n\text{-}C_4H_8$ , рассчитанных<sup>6</sup> по данным<sup>16</sup>, показано на рис. 4. Зависимость максимальных значений  $k_2$  от температуры выражается уравнением<sup>16</sup>:

$$\lg k_2 = \frac{-24800}{4,575T} + 5,03,$$

а для любого значения времени внутри рабочего периода от 1 до 6 час. описываются уравнениями<sup>6</sup> (например для 600°):

$$\text{от 1 до 4 час. } k_t = k_2 \cdot 0,9924\tau^{0,062} \cdot \exp(-0,0109\tau^{2,3}),$$

$$\text{от 4 до 6 час. } k_t = k_2 \cdot 5,97\tau^{-1,58}.$$

Считается<sup>16</sup>, что причиной изменения активности катализатора дегидрирования является изменение его химического состава под воздействием реакционной среды.

*Дегидрирование бутан-бутиленовых смесей при пониженном давлении*

Математического описания скорости дегидрирования смесей  $n\text{-}C_4H_{10} + n\text{-}C_4H_8$  при пониженном давлении (т. е. скорости одностадийного дегидрирования) пока не было опубликовано, однако имеется ряд работ, в которых с достаточной ясностью изложены основные закономерности этого процесса.

На алюмохромовом катализаторе скорость реакции  $n\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons n\text{-}C_4H_8 + H_2$  больше<sup>67, 70</sup> скорости реакции  $n\text{-}C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_6 + H_2$ . По данным<sup>70</sup>, разница в скоростях этих реакций уменьшается с температурой и при 500°  $w_1 : w_2 = 2,7$ ; по данным<sup>67</sup> при 600° скорость первой реакции почти в шесть

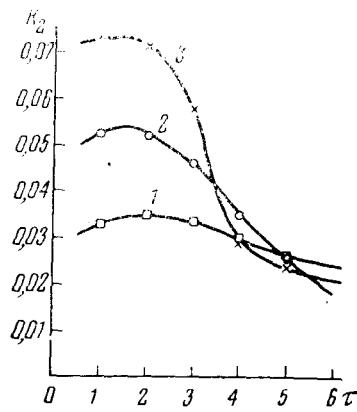


Рис. 4. Изменение констант скорости дегидрирования  $n\text{-}C_4H_8$  во времени. 1 — 580°; 2 — 600°; 3 — 620°;  $\tau$  — продолжительность дегидрирования, час

раз больше скорости второй реакции. Чрезвычайно важно установление факта последовательности реакций образования  $C_4H_6$  из  $n\text{-}C_4H_{10}$ . В работе<sup>34</sup> путем применения  $C^{14}$  установлено, что при дегидрировании  $n\text{-}C_4H_{10} + n\text{-}C_4H_8$  на алюмохромовом катализаторе ( $600^\circ$ ,  $P_{\text{общ}} = 250$  мм рт. ст.) скорость реакции  $n\text{-}C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$  примерно в 25 раз больше скорости реакции  $n\text{-}C_4H_{10} \rightarrow C_4H_6 + 2H_2$ . Кстати, из этой работы<sup>34</sup> следует, что, наоборот, скорость дегидрирования  $n\text{-}C_4H_{10}$  до  $n\text{-}C_4H_8$  примерно в 2,5 раза меньше скорости дегидрирования  $n\text{-}C_4H_8$ ; причины расхождений с данными<sup>67, 70</sup> неясны.

Общие зависимости по влиянию температуры, объемной скорости, давления и состава исходной смеси  $n\text{-}C_4H_{10} + n\text{-}C_4H_8$  на выход бутадиена и избирательность процесса приводятся в статьях<sup>84, 85</sup>. Они сводятся к следующему. В исследованных условиях<sup>85</sup> выход  $C_4H_6$  возрастает с ростом температуры и содержанием  $n\text{-}C_4H_8$  в исходной смеси и с уменьшением давления. Кратковременная продувка катализатора водородом после регенерации заметно повышает выход и избирательность (на 10—15%); избирательность, кроме того, повышается с увеличением объемной скорости и с уменьшением температуры или давления. Важным показателем процесса является отношение количеств  $n\text{-}C_4H_8$  в продуктах реакции и в исходной смеси. Если это отношение равно единице, бутилен не расходуется и процесс можно считать одностадийным в том смысле, что в бутан-бутиленовую смесь, возвращаемую в рецикл, нужно добавить только бутан. Этот показатель, названный степенью одностадийности, возрастает с уменьшением содержания бутилена в исходной смеси, с уменьшением объемной скорости, с понижением температуры и с увеличением давления: продувка катализатора водородом также приводит к увеличению степени одностадийности (на 15—20%). Все показатели процесса зависят, кроме того, от длительности периода дегидрирования<sup>85</sup>: выход бутадиена сначала возрастает, проходит через максимум, а затем снижается\*; избирательность непрерывно увеличивается, а степень одностадийности — уменьшается.

*Реакции крекинга  $n\text{-}C_4H_{10}$  и  $n\text{-}C_4H_8$ .* Каталитический и термический крекинг углеводородов подчиняется уравнению первого порядка. Для  $n$ -бутана константа скорости термического разложения (при глубине 7—9%, когда вторичными реакциями можно пренебречь) определяется из уравнения<sup>86</sup>:

$$\lg k_k = \frac{-73900}{4,575T} + 17,05$$

По другим данным<sup>87</sup>, для всех парафиновых углеводородов с прямой целью от  $C_3$  до  $C_{10}$  энергия активации первичного термического распада в среднем составляет 63 ккал/моль. По более поздним данным<sup>88</sup>, для  $n\text{-}C_4H_{10}$   $E = 58,7$  ккал/моль; такая же величина получена и в еще одной, недавно опубликованной работе<sup>89</sup>, в которой порядок реакции термического разложения  $n\text{-}C_4H_{10}$  определен равным  $3/2$ .

Скорость крекинга бутана при его каталитическом дегидрировании рассматривалась в немногих работах<sup>4, 6, 53</sup>. В статье<sup>4</sup> принимается, что скорости крекинга  $n\text{-}C_4H_{10}$  и  $n\text{-}C_4H_8$  при условиях дегидрирования примерно равны; реакция крекинга — гомогенная и первого порядка.

\* На исследованном образце<sup>85</sup> выходы  $C_4H_6$  составляли:

длительность дегидрирования, мин. :	5	7	10	13
выход $C_4H_6$ за проход, мол. %:	18	19	17	16

Так как кинетические данные получены<sup>4</sup> для одной температуры (571°), то для константы скорости крекинга используется уравнение, полученное в<sup>86</sup>, хотя и указано, что в присутствии алюмохромового катализатора скорость крекинга несколько возрастает по сравнению со скоростью термического крекинга (но не более, чем в 5—10 раз). Считается<sup>5</sup>, что при дегидрировании бутилена на катализаторе № 1707 крекинг бутана — тоже термическая реакция первого порядка;

$$\lg k_k = \frac{-60000}{4,575T} + 15,2734$$

причем скорости крекинга *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> приблизительно равны. Такое же допущение, сделанное и в работе<sup>6</sup>, оправдывается тем, что на применяемом высокоизбирательном катализаторе<sup>6</sup> по реакциям крекинга разлагается лишь сравнительно небольшое количество бутана и бутилена (не более 15% от всего прореагировавшего бутана). С учетом этих допущений скорость крекинга<sup>83</sup>

$$\frac{dx_k}{d(W/F)} = k_k \frac{P_{C_4H_{10}} + P_{C_4H_8}}{P_{H_2}}$$

Для исследованного катализатора дегидрирования бутана<sup>83, 115</sup>

$$\lg k_k = \frac{-40000 + 3600}{4,575T} + 7,0 \pm 1,0$$

При дегидрировании на другом катализаторе<sup>53</sup> скорость крекинга приближенно была выражена уравнением:

$$\frac{dx_k}{d(W/F)} = k_k (P_{C_4H_{10}} + P_{C_4H_8}), \quad \text{а} \quad \lg k_k = \frac{-38300}{4,575T} + 8,06$$

Из сравнения величин констант скорости крекинга по этому уравнению и по уравнению для термического крекинга<sup>87, 88</sup> следует, что в присутствии дегидрирующего катализатора скорость крекинга немного возрастает.

По термическому крекингу *n*-бутилена имеется очень немного работ. Обстоятельно был исследован<sup>8</sup> крекинг 2-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. При 570—700° и глубине превращения порядка 5—12% скорость разложения приблизительно описывается реакцией первого порядка;

$$\lg k_k = \frac{-53000 + 900}{4,575T} + 11,40$$

О скорости крекинга бутилена при его дегидрировании на катализаторе № 1707 говорилось выше<sup>5</sup>; на другом промышленном катализаторе<sup>16</sup> роль крекинга *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> пренебрежимо мала, и потому изучение этой реакции не представляет интереса.

Разложение бутадиена является важной реакцией при дегидрировании бутилена<sup>5, 6, 63, 90</sup>. Обзор работ по скорости термического превращения C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> сделан в<sup>91</sup>. Основной реакцией термического превращения C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> при 400—700° и атмосферном давлении по данным<sup>15</sup> является полимеризация; реакция второго порядка; *E*=28 ккал/моль, а

$$\lg k = \frac{-6400}{T} + 7,3 \pm 0,04$$

При пониженном давлении<sup>91,92</sup> основная реакция превращения бутадиена — димеризация; реакция второго порядка<sup>91</sup>,

$$\lg k = \frac{-26800}{4,575 T} + 11,14$$

При дегидрировании *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> на катализаторе № 1707<sup>5</sup> (при разбавлении водяным паром) образующийся бутадиен в основном разлагается по реакциям каталитического крекинга (5б) и термической димеризации; скорость первой реакции

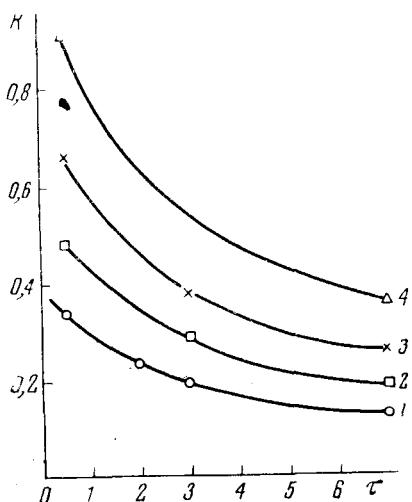


Рис. 5. Изменение констант скорости превращения C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> во времени.  
1 — 560°; 2 — 580°; 3 — 600°; 4 — 620°

При дегидрировании *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> на промышленном образце катализатора крекинга C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (по уравнению 5б) описывается уравнением такого же типа,<sup>90</sup> как и в статье<sup>5</sup> (с исключением члена *k<sub>A</sub>P<sub>A</sub>*), или более упрощенным уравнением<sup>6</sup>:

$$\frac{dx}{d(W/F)} = \frac{kP_{C_4H_6}}{(1 + aP_{C_4H_6})^2}$$

Разумеется, константы, входящие в эти уравнения, зависят от вида используемого уравнения<sup>6, 90</sup>. Активность катализатора относительно реакции крекинга в течение рабочего периода уменьшается<sup>90</sup>; изменение константы скорости во времени показано на рис. 5; кривые описываются уравнением:

$$k_\tau = k \cdot \exp(-0,429\tau^{0,613})$$

где  $\tau$  — длительность рабочего периода,  $k$  — константа скорости при  $\tau = 1$  час.

*Скорость углеобразования.* Как это видно из раздела 2, количество отлагающегося на катализаторе «угля» при дегидрировании *n*-бутилена определяется скоростью реакции разложения C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (например, по реакции 5б или 5в); углеобразование при дегидрировании *n*-бутана следует рассматривать как самостоятельный процесс<sup>26</sup>. По кинетике зауглероживания алюмохромового катализатора при дегидрировании *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> опубликована лишь одна статья<sup>26</sup>; в других работах<sup>50, 96, 97</sup> или отмечен только сам факт образования «угля», или приведены величины заугле-

$$r = \frac{kP_{C_4H_6}}{(1 + k_{C_4H_5}P_{C_4H_6} + k_{H_2}P_{H_2} + k_A P_A)^2}$$

$$\lg k = \frac{-5000}{4,575 T} + 0,2385$$

(индексы А — обозначают ароматические соединения). Димеризация — реакция второго порядка

$$\lg k = \frac{-25000}{4,575 T} + 8,0632$$

Димер может также подвергаться крекингу<sup>5</sup> (с образованием H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и толуола); эта реакция термическая и первого порядка

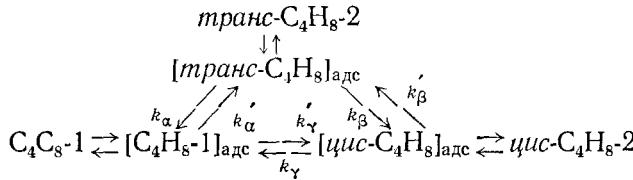
$$\lg k = \frac{-31000}{4,575 T} + 6,0323.$$

роживания катализатора при отдельных режимах дегидрирования. Найдено<sup>26</sup>, что количество «угля», образующегося при дегидрировании бутана, не зависит от размера частиц катализатора, объемной скорости подачи бутана и определяется уравнением:  $C_C = A\tau^{0.684}$  ( $C_C$  — количество «угля» в процентах от веса катализатора,  $\tau$  — длительность дегидрирования или время пребывания катализатора в реакторе, мин.)\*

$$\lg A = \frac{-6620}{T} + 6,57$$

Полученное<sup>26</sup> кинетическое уравнение аналогично по форме ранее найденным уравнениям скорости углеобразования при крекинге нефтепродуктов на алюмосиликатном катализаторе<sup>98</sup> или при дегидрировании циклогексана на алюмомолибденовом катализаторе<sup>99</sup>.

Реакции изомеризации  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  и  $n\text{-C}_4\text{H}_8$ . Хотя о факте изомеризации при дегидрировании  $n$ -бутана и  $n$ -бутилена указывалось неоднократно<sup>47,73</sup>, количественных данных по скорости реакций  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  и  $n\text{-C}_4\text{H}_8 \rightleftharpoons i\text{-C}_4\text{H}_8$  в присутствии дегидрирующих катализаторов не имеется. Скорость реакции изомеризации  $\text{C}_4\text{H}_8\text{-1} \rightleftharpoons \text{транс-}\text{C}_4\text{H}_8\text{-2} \rightleftharpoons \text{цис-}\text{C}_4\text{H}_8\text{-2}$  на алюмохромовом катализаторе подробно изучена в работе<sup>93</sup>. Предложен следующий механизм реакции:



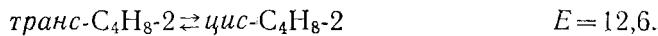
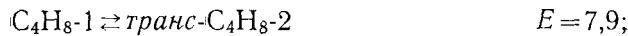
Считается<sup>93</sup>, что лимитирующей стадией является поверхностная реакция; исходя из этого, скорости отдельных реакций равны:

$$-\frac{dP_1}{d\tau} = \frac{dP_t}{d\tau} + \frac{dP_c}{d\tau} = \frac{k_\alpha K_1 P_1}{1 + K_1 P_1} + \frac{k'_\gamma K_1 P_t}{1 + K_1 P_1}$$

$$-\frac{dP_c}{d\tau} = \frac{dP_1}{d\tau} + \frac{dP_t}{d\tau} = \frac{k_\gamma K_c P_c}{1 + K_c P_c} + \frac{k'_\beta K_c P_c}{1 + K_c P_c}$$

$$-\frac{dP_t}{d\tau} = \frac{dP_c}{d\tau} + \frac{dP_1}{d\tau} = \frac{k_\beta K_t P_t}{1 + K_t P_t} + \frac{k'_\alpha K_t P_t}{1 + K_t P_t}$$

В этих уравнениях:  $P$  — парциальные давления;  $K$  — константы адсорбционного равновесия; индексы: 1 —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{-1}$ ;  $c$  —  $\text{цис-}\text{C}_4\text{H}_8\text{-2}$ ;  $t$  —  $\text{транс-}\text{C}_4\text{H}_8\text{-2}$ ,  $k$ ,  $k'$  — константы скоростей прямых и обратных реакций. Найдены следующие значения энергий активаций (ккал/моль): для скорости



При дегидрировании  $n$ -бутана получающаяся<sup>6, 50</sup> смесь  $n$ -бутилолов по составу изомеров близка к равновесной. Роль скелетной изомеризации  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  и  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  при дегидрировании невелика<sup>6</sup>.

\* По данным<sup>117</sup>, опубликованным после сдачи рукописи в редакцию,  $C_C = A + B\tau$ .

Реакция взаимодействия водяного пара с «углем». Реакции (7д) и (7е), наблюдаемые при дегидрировании  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  (при разбавлении водяным паром), по данным<sup>5, 6</sup>, — нулевого порядка как по  $\text{H}_2\text{O}$ , так и по концентрации углистых отложений на катализаторе;

$$\text{по данным}^5 \quad \lg k = \frac{-39\,000}{4,575 T} + 5,09375;$$

$$\text{по данным}^6 \quad \lg k = \frac{-41\,600}{4,575 T} + 8,02475$$

Нулевой порядок по воде объясняется<sup>6</sup> очень большим избытком водяного пара, а порядок по «углю» зависит, вероятно, от механизма реакций. Константа скорости уменьшается со временем<sup>6</sup> (см. рис. 6).

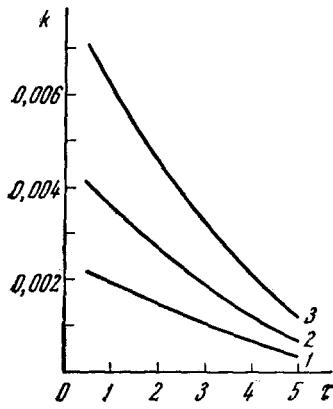


Рис. 6. Изменение констант скорости реакции водяного пара с «углем». 1 — 500°; 2 — 580°; 3 — 600°

(300—350°) реакция горения — второго порядка по «углю» и первого порядка по кислороду, т. е.

скорости зависят от состава углистых отложений: величина  $k$  уменьшается с уменьшением содержания водорода; с другой стороны, содержание водорода в углистых отложениях уменьшается с ростом зауглероженности катализатора. Можно отметить, что скорость регенерации алюмосиликатных катализаторов крекинга подчиняется<sup>104</sup> такому же уравнению; величина  $E$  в этом случае имеет близкое значение (26,6 ккал/моль).

При регенерации катализатора для дегидрирования бутана во взвешенном слое<sup>100</sup> при 600—650° горение протекает во внешнедиффузионной области; скорость реакции выражена уравнением такого же типа

$$-\frac{dc}{d\tau} = k_d c^2 P_{\text{O}_2}$$

где  $k_d$  — кажущаяся константа скорости, зависящая от скорости диффузии;

$$\lg k_d = \frac{-2800}{4,575 T} + 0,14 \quad \text{или} \quad k_d = 0,0482 (T/273)^{1/2}$$

Скорость окисления алюмохромового катализатора при регенерации, как было установлено<sup>6, 100</sup>, можно выразить уравнением вида  $c = A\tau^n$ , в котором  $C$  — содержание  $\text{CrO}_3$  вес. %,  $A$  — температурный коэффициент,  $\tau$  — длительность регенерации, мин. Для исследованного образца катализатора<sup>6, 100</sup> реакция протекает в кинетической области до  $550^\circ$ , а далее наблюдается диффузионное торможение; найдено, что<sup>6</sup> в кинетической области  $n = 0,098$ ,  $\lg A = \frac{-815}{T} + 0,766$ . Интересно, что при интегрировании уравнения, предложенного<sup>105</sup> для скорости восстановления  $\text{MoO}_3$  в  $\text{MoO}_2$  при обработке водородом алюмомолибденового катализатора  $\frac{1}{W_0} \cdot \frac{dW}{d\tau} = -a\tau^{-b}$ , получается уравнение такого же вида и примерно с такими же показателями степени\*.

Связь активности с содержанием шестивалентного хрома после регенерации изучал ряд исследователей<sup>18, 22, 24, 25</sup>.

Скорость десорбции воды. Изменение содержания воды во времени при регенерации катализатора для дегидрирования *n*-бутана хорошо выражается уравнением<sup>6, 100</sup>:  $q/q_0 = A_1 \cdot \tau^{0,61}$ , где  $q_0$  — начальное или равновесное содержание  $\text{H}_2\text{O}$  на катализаторе,  $q$  — содержание  $\text{H}_2\text{O}$  во времени  $\tau$  мин., вес. %.

Константа скорости десорбции зависит, кроме того, и от начального содержания воды<sup>6, 100</sup>:

при  $q_0 = 0,2\text{--}0,4 \text{ мг/г}$

$$\lg A_1 = - \left( \frac{800}{T} + ,49 \right);$$

при  $q_0 = 0,1\text{--}0,2 \text{ мг/г}$

$$\lg A_1 = \frac{-1680}{T} + 0,65;$$

при  $q_0 < 0,1 \text{ мг/г}$

$$\lg A_1 = \frac{-3400}{T} + 2,61$$

Такая зависимость объясняется<sup>6</sup> тем, что вода на катализаторе частью адсорбирована физически, частью — хемосорбирована; при прокалке в первую очередь десорбируется физически адсорбированная вода (с меньшим тепловым эффектом). Каждующаяся энергия активации удаления хемосорбированной воды должна быть по величине близкой к энергии активации химических реакций. Полученные<sup>6</sup> результаты подтверждают это; из последнего уравнения следует, что  $E = 15,6 \text{ ккал/моль}$ . Показано, что с увеличением глубины прокалки катализатора активность его в реакции дегидрирования бутана повышается<sup>100</sup>.

Данных по кинетике зауглероживания, выгорания углистых отложений и окисления катализаторов для дегидрирования бутилена в литературе не имеется.

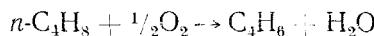
\*  $\frac{dW}{W_0} = -a\tau^{-b} \cdot d\tau \frac{W}{W_0} = \frac{a}{1-b} \tau^{1-b}$ . По данным<sup>105</sup>  $b = 0,904$ , т. е.  $1 - b = 0,096$

(Ср. с  $n = 0,098$ ).

## 6. НОВЫЕ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

Рассматриваемые до сих пор реакции дегидрирования обратимы; выходы бутилена или дивинила обычно не превышают 80% от равновесных глубин дегидрирования. Это означает, что при двухстадийном дегидрировании выходы (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> на первой стадии и C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> — на второй) не могут превысить порядка 45%, а выход C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> при одностадийном дегидрировании бутана (в вакууме) в лучшем случае может достичь 20%. Таким образом, предельные возможности обычных способов дегидрирования ясны.

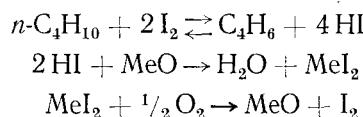
В последние годы были открыты другие реакции дегидрирования, при которых водород связывается в виде воды, например<sup>107</sup>:



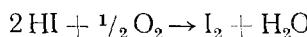
Подобные реакции, которые можно назвать реакциями окислительно-дегидрирования, практически целиком сдвинуты вправо. На основании литературных данных<sup>107–113</sup>, такие реакции дегидрирования можно разделить на три группы.

1. Дегидрирование олефинов на окисных катализаторах в присутствии кислорода<sup>107, 108</sup>. Реакцию проводят при 450–540°, объемной скорости подачи *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>—200–600 час<sup>-1</sup> и разбавлении его водяным паром. В реакторе с неподвижным слоем катализатора<sup>107</sup> (смесь окислов металлов V и VI групп периодической системы) выход C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> достигает 50%, избирательность порядка 90%. Основной побочной реакцией является глубокое окисление углеводородов (до CO<sub>2</sub> и CO); водород практически полностью отсутствует. В реакторе со взвешенным слоем катализатора выход C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> удалось<sup>108</sup> повысить до 70% при сохранении той же избирательности. Сообщается<sup>109</sup>, что для окислительного дегидрирования бутилена активными являются катализаторы на основе вольфрамата висмута, молибдата висмута и фосфата висмута.

2. Дегидрирование парафиновых углеводородов в диолефины в присутствии иода<sup>110, 111, 113</sup>. Процесс выражается следующими реакциями<sup>110</sup>:

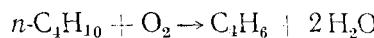


В качестве окисла металла указан<sup>111</sup> MnO<sub>2</sub>. Реакцию проводят при 520–550°, соотношении C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:I<sub>2</sub>=1:1,43 мол. и в присутствии окислов металлов, легко поглощающих образующийся HI. Использованием окислов достигаются две цели: смещение равновесия дегидрирования вправо и регенерация иода. Необходимое количество иода<sup>110</sup> можно уменьшить добавкой в реакционную смесь кислорода с целью «внутренней регенерации» иода:



Достигнут<sup>110</sup> выход C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 52% при избирательности 75%.

3. Дегидрирование парафинов в присутствии кислорода на твердых катализаторах. В нескольких патентах<sup>112</sup> показана возможность осуществления реакции:



Катализаторы — смесь окислов металлов (напр., 97,5 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+2,5LiOH) или смесь галогенидов металлов (напр., 2,08KBr+1,09 хлориды РЗЭ+)

+0,82AgBr на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В первом случае исходная смесь (в молях):  $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + 15\text{H}_2\text{O} + 0,85\text{O}_2 + 0,07\text{I}_2 + 0,115\text{Cl}_2$  пропускается над катализатором при 575°, объемной скорости по жидкому C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> — 0,5 час<sup>-1</sup>. Выход C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> при этих условиях 54%, избирательность 66%.

При пропускании смеси C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:воздух:I<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:4,76:0,04:2,9 (в молях) при 500° над катализатором второго типа получают выход C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 48,7% при избирательности 79,1%.

Реакции окислительного дегидрирования открывают новые возможности получения диолефинов; исследование этих реакций представляет большой научный интерес.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Appleton, Chem. Age., **83**, 684 (1960).
2. К. Керби, Гл. XXX, в кн. Химия углеводородов нефти, том 2. Под ред. Б. Г. Брукса и др. Гостоптехиздат, Л., 1958, 487 с., 2/1.
3. Г. Д. Любарский, Усп. химии, **27**, 316 (1958).
4. R. H. Dodd, K. M. Watson, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., **42**, 263 (1946).
5. L. H. Весквегер, K. M. Watson, Chem. Eng. Progr., **44**, 229 (1948).
6. И. Я. Тюряев, Докт. диссерт. Моск. ин-т тонкой химич. технол., М., 1962.
7. L. S. Echols, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1024 (1939).
8. В. Г. Моор, А. В. Фрост, А. В. Шиляева, ЖХХ, **7**, 818 (1937).
9. Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Л., 1937.
10. М. Д. Тиличеев, Химия крекинга, Гостоптехиздат, М.—Л., 1941.
11. Г. Эглофф и другие, Разложение и полимеризация углеводородов, ОНТИ, Хим. теорет., Л., 1935.
12. К. Эллис, Химия углеводородов нефти и их производных, ОНТИ, М., 1936.
13. С. Д. Нигд и другие, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1812 (1934).
14. Ю. Б. Арбузов, Уч. зап. МГУ, 1945, вып. 89, 1. В. В. Воеводский, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 150.
15. В. Г. Моор, Н. Д. Стригальева, А. В. Шиляева, ЖХХ, **5**, 818 (1935).
16. И. Я. Тюряев, В. А. Колобихин, Кинетика и катализ, **2**, 249 (1961).
17. О. А. Есин, В. П. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, часть 1, Металлургиздат, Свердловск, 1962.
18. И. Я. Тюряев, Л. А. Гусакова, Кинетика и катализ, **3**, 601 (1963).
19. И. Я. Тюряев, ЖПХ, **34**, 703 (1961).
20. А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова, В. А. Афанасьев, А. А. Слинкин, Кинетика и катализ, **1**, 129 (1960).
21. Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 868 (1957).
22. Г. Н. Маслянский, Н. Р. Бурсиан, ЖХХ, **17**, 208 (1947).
23. Т. В. Роде, Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы, Изд. АН СССР, М., 1962.
24. В. С. Алиев и другие, Азерб. нефт. хоз., **1962**, № 9, 35.
25. О. Д. Стерлигов, А. П. Беленькая, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 800.
26. И. Я. Тюряев, А. Н. Бушин, Р. К. Михайлов, Е. А. Сарычева, ЖФХ, **31**, 93 (1957).
27. И. Я. Тюряев, Т. Л. Балашова, Кинетика и катализ, **2**, 247 (1961).
28. Г. Стегнер, А. А. Баландин, А. П. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1896.
29. А. В. Введенский, Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, Гостоптехиздат, Л.—М., 1960.
30. Н. В. Лавров, В. В. Коробов, В. И. Филиппова, Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов, Изд. АН СССР, М., 1960.
31. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, Под ред. М. Д. Тиличеева, Гостоптехиздат, М., 1951, том. 3.
32. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, K. L. Arnett, R. M. Vaughn, G. S. Pimentel, Selected Values of Physical and Thermodynamical Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, Carnegie Press, 1953.
33. В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, Изд. ВХО им. Менделеева, М., 1949.
34. А. А. Баландин, О. К. Богданова, Г. В. Исаагулянц, М. Б. Нейман, Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 18.
35. М. И. Богданов, Нефтехимия, **3**, 314 (1963).
36. H. Pietsch, Erdöl u. Kohle., **9**, 453 (1957); **10**, 666 (1957).

37. H. Pines, B. Kuentinskas, L. K. Kassel, W. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **67**, 631 (1945).
38. Е. К. Серебрякова, А. В. Фрост, ЖОХ, **7**, 122 (1937).
39. В. Жаркова, Б. Молдавский, ЖОХ, **17**, 1268 (1947).
40. Н. Н. Voge, N. C. May, J. Am. Chem. Soc., **68**, 550 (1946).
41. J. Burgin, H. R. Groll, R. M. Roberts, Oil a. Gas J., **37**, № 17 48 (1938).
42. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, ДАН, **121**, 485 (1958).
43. И. Л. Фридштейн, Н. А. Зимиша, К. А. Ваняшина, Кинетика и катализ, **2**, 103 (1961).
44. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, К. А. Дулицкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1716.
45. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, ЖФХ, **34**, 1336 (1960).
46. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, А. А. Слинкин, ДАН, **134**, 110 (1960).
47. J. C. Reidel, Oil a. Gas., **55**, № 48, 87 (1957).
48. P. M. Reilly, Chem. in Canada, **5**, 25 (1953).
49. R. J. Hargrove, Petrol., **22**, 384 (1959).
50. K. Nachmuth, G. Hanson, Chem. Eng. Progr., **44**, 421 (1948).
51. G. H. Hanson, H. L. Hays, Там же, **44**, 431 (1948).
52. H. L. Hays, E. Dolezol, Quart. of Colorado School of Mines, **45**, № 2, A IV, 34 (1950).
53. И. Я. Тюряев, Изв. ВУЗов Хим. и хим. технол., **2**, 797 (1959).
54. И. Я. Тюряев, Вестн. техн. и эконом. информ., Изд. НИИТЭХИМ, **1961**, № 2, 24.
55. А. Н. Бушиц, Б. Я. Солдатов, В. Я. Тюряев и др. Ж. хим. пром., **1958**, № 7, 18.
56. Апоп., Chem. Eng., **63**, 118 (1955).
57. Д. А. Большаков, Ж. хим. пром., **1961**, № 8, 7.
58. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 21.
59. А. А. Баландин, ЖФХ, **31**, 745 (1957).
60. А. А. Баландин, ДАН, **93**, 55 (1953).
61. А. А. Баландин, Вестн. МГУ, **4**, 137 (1957).
62. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ЖПХ, **15**, 128 (1942).
63. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН **1946**, 497.
64. О. К. Богданова, А. П. Щеглова, А. А. Баландин, ДАН, **129**, 1293 (1959).
65. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 723.
66. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкин, Л. Н. Павлов, ДАН, **32**, 136 (1941).
67. А. П. Щеглова, О. К. Богданова, А. А. Баландин, ДАН, **133**, 1350 (1960).
68. О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова, ЖОХ, **29**, 2204 (1959).
69. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исаагулянц, А. П. Щеглова, Е. П. Попов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 270.
70. С. Я. Пшежецкий, Г. Д. Любарский, Н. А. Щеглова, С. К. Мерильяйнен, ЖФХ, **28**, 1458 (1954).
71. Г. Д. Любарский, С. К. Мерильяйнен, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, **28**, 1272 (1954).
72. Г. Д. Любарский, С. К. Ермакова, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, **31**, 1492 (1957).
73. Р. Д. Оболенцев, К. А. Вершинина, Е. В. Скворцова, ЖОХ, **21**, 1800 (1951).
74. И. Я. Тюряев, А. Б. Буйлов, М. Е. Баснер, ЖПХ, **37**, 1790 (1964).
75. А. В. Фрост, Вестн. МГУ, **1946**, № 3—4, 111.
76. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исаагулянц, А. П. Щеглова, Е. П. Попов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 157.
77. С. А. Казеев, Кинетика в приложении к металловедению, Оборонгиз, М., 1956.
78. Н. Л. Барabanov, И. Я. Тюряев, Т. Н. Мухина, Ж. хим. и техн. топлив и масел, **1959**, № 8, 19.
79. O. A. Hougen, K. M. Watson, Ind. Eng. Chem., **35**, 529 (1943).
80. И. Я. Тюряев, А. В. Ерофеева, ЖПХ, **34**, 370 (1961).
81. Н. А. Щеглова, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, **28**, 1220 (1954).
82. D. Gelbin, Chem. Techn., **1959** № 4, 176.
83. И. Я. Тюряев, Докл. на XX Междунар. конгрессе теорет. и приклад. химии, Москва, 1965.

84. R. C. Lassiat, F. D. Parker, *Petrol refiner*, **23**, 85 (1944).
85. И. Я. Тюряев, Н. Ф. Винник, *Нефтехимия*, **2**, 436 (1962).
86. R. E. Paul, L. F. Marek, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 454 (1934).
87. R. E. Burk, L. Laskowsky, H. P. Lankelma, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3248 (1941).
88. J. Fair и другие, *Petrol. refiner*, **34**, 185 (1955).
89. H. N. Sagert, K. J. Laidler, *Canad. J. Chem.*, **41**, 838 (1963).
90. В. А. Колобихин, И. Я. Тюряев, *ЖФХ*, **35**, 776 (1961).
91. D. Rowley, H. Steiner, *Disc. Faraday Soc.*, **1951**, № 10, 198.
92. И. А. Волжинский, М. К. Жегиз, Л. Б. Рубина, М. С. Шереметьева, *Ж. синтет. кауч.*, **1**, 8 (1936).
93. J. Atepomtua, R. J. Cvetanović, *Canad. J. Chem.*, **40**, 2130 (1962).
94. Аноп., *Ind. Chem.*, **31**, 366, 327 (1955).
95. В. С. Алиев, А. П. Касимова, Ш. К. Казимов, *Аз. нефт. хоз.*, 1959, № 7, 36; № 8, 37 (1959).
96. А. А. Баландин, А. Н. Марушкин, М. М. Афанасьев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1941**, 79.
97. R. W. Blue и другие, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2710 (1952).
98. A. Vooghties, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 318 (1945).
99. C. G. Rudershausen, C. C. Watson, *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 110 (1954).
100. И. Я. Тюряев, А. Б. Буйлов, *Ж. хим. пром.* **1965**, № 10.
101. Т. В. Роде, А. А. Баландин, *ЖОХ*, **28**, 2909 (1958).
102. И. Я. Тюряев, А. Н. Бушина, Т. М. Троицкая, *Бюлл. по обмену опытом в промышл. синтетич. кауч. и синтетич. спирта*, 1957, № 6, 27.
103. И. Я. Тюряев, Л. А. Гусакова, *Кинетика и катализ*, **3**, 927 (1962).
104. J. C. Dart, R. T. Savage, C. G. Krigbide, *Chem. Eng. Progr.*, **45**, 102 (1949).
105. G. S. John, M. J. Den Herder, R. J. Mikowsky, R. F. Waters, *Катализ, Тр. I Междунар. конгресса*. ИЛ М., 1960, стр. 291.
106. А. Я. Розовский, В. В. Щекин, *Тр. ин-та нефти АН СССР*, 1957, № 10, 275.
107. В. А. Колобихин, И. Я. Тюряев, В. М. Соболев, Е. Н. Емельянова, *ДАН*, **144**, 1053 (1962).
108. И. Я. Тюряев, А. Л. Цайлингольд, В. В. Маштаков, В. А. Колобихин, *Нефтехимия*, **4**, 190 (1964).
109. Ам. пат. 2991322, 2991320; С. А., **56**, 3351 (1962); Ам. пат. 2991321; С. А., **56**, 6706 (1962).
110. В. А. Колобихин, В. М. Соболев, И. Я. Тюряев, М. И. Мясоедов, *Нефтехимия*, **3**, 850, (1963).
111. В. А. Колобихин, В. М. Соболев, М. И. Мясоедов, *Нефтехимия*, **4**, 386 (1964).
112. Бельг. пат. 617891; С. А., **59**, 5073 (1963). Бельг. пат. 609096; С. А., **60**, 13139 (1964).
113. В. А. Колобихин, В. М. Соболев, Д. А. Большаков, М. И. Мясоедов, *Нефтехимия*, **4**, 535 (1964).
114. О. Д. Стерлигов, Н. А. Елисеев, *Там же*, **4**, 399 (1964)..
115. И. Я. Тюряев, А. Е. Мысак, *Ж. хим. пром.* (в печати).
116. Ю. С. Ходаков, Канд. диссерт., Ин-т органич. химии АН СССР, М., 1965.
117. М. Н. Шендрек, Г. К. Боресков, Л. В. Кирилюк, *Кинетика и катализ*, **4**, 313 (1965):

Институт химии высокомолекулярных  
соединений  
АН УССР  
Научно-исследовательский институт  
мономеров для СК