

УДК 547.21:547.313:542.27

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВЫХ И ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

О. Д. Стерлигов, Т. Г. Олферьева и Н. Ф. Кононов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1200
II. Термодинамические расчеты реакций дегидрирования углеводородов	1200
III. Катализаторы дегидрирования парафинов и олефинов при малых давлениях	1205
IV. Дегидрирование бутана и бутиленов до бутадиена	1207
V. Дегидрирование изопентана и пентенов	1212
VI. Дегидрирование C_6 -углеводородов	1217

I. ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое дегидрирование парафиновых углеводородов состава C_2 — C_5 в олефины и диены представляет собой перспективный способ получения непредельных углеводородов. В последние годы значительно возрос интерес к получению олефиновых и диеновых углеводородов каталитическим дегидрированием низкомолекулярных парафинов при низких давлениях исходных углеводородов, так как термодинамические расчеты показывают, что в этих условиях должны получаться значительные выходы целевых продуктов. Несмотря на некоторую сложность технологического оформления процессов дегидрирования при низких давлениях углеводородов, т. е. под вакуумом или с применением разбавителей, их использование дает существенный экономический эффект. Именно поэтому в США и Западной Европе получило развитие производство дивинила одностадийным дегидрированием *n*-бутана в вакууме по Гудри¹ как более экономичного способа дегидрирования², а в СССР ставится задача промышленного освоения этого способа^{3, 4}.

Уже сейчас накоплен большой экспериментальный материал в области каталитического дегидрирования углеводородов при низких давлениях, и он заслуживает специального обобщения, которое, на наш взгляд, существенно дополнит новыми сведениями обзоры⁵⁻⁷ по дегидрированию углеводородов. В настоящем обзоре рассмотрены вопросы термодинамики дегидрирования углеводородов состава C_2 — C_6 при низких давлениях, катализаторы, условия проведения процесса и его промышленное применение.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Термодинамические расчеты позволяют выбрать оптимальные условия проведения реакции. Основываясь на этих расчетах, можно разрешить вопрос о том, протекает ли данная реакция с выходами целевого продукта, позволяющими практически ее использовать, какие условия (температура, давление) наиболее благоприятны для ее осуществления. Повышение температуры процесса и уменьшение давления вызывают увеличение равновесной глубины дегидрогенизации и, следовательно, спо-

способствуют увеличению выхода олефинов и диенов^{5, 8}. Фрей и Хелпке⁹ на основании экспериментальных данных по дегидрированию парафинов в присутствии хромового катализатора определили константы равновесия дегидрирования *n*-бутана в каждый из изомерных бутиленов, пропана в пропилен и этана в этилен. По данным этих авторов Жаркова¹⁰ определила зависимость $\lg k_p$ от температуры. Дементьева и другие^{11, 12} рассчитали зависимость степени дегидрирования *n*-бутана, изобутана и пропана от температуры и давления. Кроме того, эти же авторы на базе экспериментального материала по дегидрированию *n*-бутенов в бутадииен-1,3 над окисью хрома при 404—534° вычислили константы равновесия этой реакции в указанном интервале температур. Кассель¹³ и Питцер¹⁴ вычислили константы равновесия для дегидрирования бутана и равновесный состав при различных температурах. Астон с сотрудниками¹⁵ рассчитали константы равновесия реакций дегидрирования *n*-бутана в *n*-бутены и бутадииен-1,3 при 25—1227° и индивидуальных *n*-бутенов и их смеси в бутадииен-1,3 при этих же температурах. Отличие значений k_p , определенных из экспериментальных данных⁹ и вычисленных в работе¹⁵, объясняется экспериментальными ошибками при исследовании с малыми концентрациями компонентов смеси.

Термодинамический расчет равновесий системы бутен — бутадииен провели Баландин, Зелинский, Богданова и Щеглова¹⁶. Установлено, что выходы бутадииена повышаются с уменьшением давления, причем наиболее благоприятными условиями дегидрирования оказались температура 550—600° и давление ниже атмосферного.

Используя данные^{8, 17}, Богданов вывел¹⁸ уравнение для определения равновесного состава реакций дегидрирования *n*-бутана в *n*-бутены и бутадииен-1,3 с разбавлением инертным газом или паром. Автор рассматривает процесс дегидрирования *n*-бутана в *n*-бутены и бутадииен-1,3 как состоящий из двух последовательных реакций: дегидрирования *n*-бутана в *n*-бутен (смесь изомеров бутена-1, *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2) и дегидрирования *n*-бутенов в бутадииен-1,3. Поэтому константы равновесия для этих реакций рассчитывали для каждого изомера в отдельности и затем по найденным значениям вычисляли общую константу равновесия (табл. 1).

Полученные величины констант удовлетворительно совпадают с соответствующими значениями, которые получили другие авторы. Разбавление *n*-бутана инертным газом в значительной степени повышает его конверсию в *n*-бутены и бутадииен-1,3. При 527° и молярном разбавлении бутана инертным газом 1 : 5 конверсия бутана в бутены и бутадииен достигает 62,5 вместо 36,7% без разбавления. Конверсия в бутадииен-1,3 *n*-бутенов при разбавлении их инертным газом 1 : 10 и температуре 527° увеличивается до 28,7 вместо 10% без разбавления¹⁸. Разбавление инертным газом бутан-бутиленовых смесей (30% *n*-бутенов и 70% бутана) также повышает их конверсию в бутадииен. Так, при 600° и разбавлении 1 : 5 конверсия увеличивается с 13,8 (без разбавления) до 34,3%, то есть почти в два с половиной раза. Авторы показали, что разбавление водородом приводит к резкому снижению конверсии.

ТАБЛИЦА 1

Зависимость константы равновесия реакции дегидрирования *n*-бутана в *n*-бутены (сумма изомеров) и *n*-бутенов в бутадииен-1,3 от температуры¹⁸

Температура, °C	k_p (дегидрирование <i>n</i> -бутана в <i>n</i> -бутены)	k_p (дегидрирование <i>n</i> -бутенов в бутадииен-1,3)
427	0,0111	0,000680
527	0,154	0,0102
627	1,21	0,0851
727	6,35	0,462

В диссертации Ходакова¹⁹ выведено уравнение для расчета равновесных степеней превращения *n*-бутана в бутилены (смесь изомеров) и уравнение для расчета равновесных степеней превращения *n*-бутана с учетом протекания побочных реакций, то есть при неселективном протекании процесса.

Подобно углеводородам состава C₄, повышению выхода изопрена при дегидрировании изопентана также способствует уменьшение давления и повышение температуры реакции.

Гош и Рой²⁰ исследовали равновесие реакции дегидрирования 3-метилбутена-1 при 330—450° и давлении 10—35 мм рт. ст. на алюмохромовом катализаторе с добавками окислов ванадия и молибдена. Авторы определили константы равновесия при указанных температурах и вычислили зависимость изменения свободной энергии от температуры для реакций дегидрирования изопентана в изоамилены и изоамиленов в изопрен. Шуйкин с сотрудниками^{21, 22} вычислили константы равновесия и глубину дегидрирования изопентана в изоамилены при 327—627° и атмосферном давлении. Подробный термодинамический расчет реакций дегидрирования изопентана, изоамиленов и изопентан-изоамиленовых смесей при 427—727° произвели Богданов и Большаков^{23, 24}. Вычислены константы равновесия и составы равновесных смесей в указанном интервале температур при атмосферном давлении и разбавлении инертным разбавителем 1:1—1:10 (моли). Аналогично расчетам равновесия дегидрирования бутана, бутенов и их смесей, общая константа k' равновесия дегидрирования изопентана в изоамилены (смесь изомеров) найдена как сумма констант равновесия реакции дегидрирования изопентана в 2-метилбутен-1 (k'_1), 3-метилбутен-1 (k'_2) и 2-метилбутен-2 (k'_3):

$$k' = k'_1 + k'_2 + k'_3$$

Общая константа равновесия реакции дегидрирования изоамиленов в изопрен k'' вычислена по уравнению:

$$\frac{1}{k''} = \frac{1}{k''_1} + \frac{1}{k''_2} + \frac{1}{k''_3},$$

где k''_1 , k''_2 , k''_3 — константы равновесия реакций дегидрирования 2-метилбутена-1, 3-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2 в изопрен соответственно. По вычисленным константам равновесия определяли состав равновесных смесей, образующихся в процессе дегидрирования изопентана в изоамилены и изопрен. По составам равновесных смесей вычисляли конверсию изопентана в изоамилены и изопрен (табл. 2).

Из данных табл. 2 ясно видно, что разбавление изопентана инертным разбавителем при атмосферном давлении или соответствующее понижение общего давления в системе значительно увеличивает конверсию изо-

ТАБЛИЦА 2

Влияние разбавления инертным разбавителем на конверсию изопентана в изоамилены и изопрен при различных температурах

Температура, °С	Разбавление изопентана, моли	Конверсия изопентана, %			Температура, °С	Разбавление изопентана, моли	Конверсия изопентана, %		
		в изоамилены	в изопрен	в изоамилены + изопрен			в изоамилены	в изопрен	в изоамилены + изопрен
427	1:0	19,1	0,1	19,2	627	1:0	74,8	15,0	89,8
	1:5	37,9	0,7	38,6		1:5	61,9	35,3	97,2
	1:10	47,1	1,0	48,1		1:10	52,5	46,3	98,8
527	1:0	55,9	1,9	57,8	727	1:0	50,9	47,4	98,3
	1:5	73,3	7,5	80,8		1:5	28,4	71,3	99,7
	1:10	75,0	11,9	86,9		1:10	20,1	79,6	99,7

пентана в изоамилены и изопрен. Так, при 527° и молярном разбавлении 1:5 конверсия в изоамилены и изопрен достигает 80,8 вместо 57,8% без разбавления.

Изменение температуры сильно влияет на характер конверсии изопентана. При температурах ниже 600° изопентан превращается главным образом в изоамилены, а выше 600° — конверсия изопентана в изопрен резко увеличивается, а в изоамилены — снижается. При очень высоких температурах, особенно при сильном понижении давления, главным направлением является дегидрирование изопентана до изопрена.

Фришштейн и Чечик²⁵ произвели термодинамический расчет системы изопентан — изоамилены — изопрен — водород в температурном интервале 450 — 650° и давлении 1; 0,3 и 0,2 ата. Авторы определили константы равновесия реакции дегидрирования изопентана и изопентан-изоамиленовых смесей в изопрен, а также равновесный состав продуктов дегидрирования (рис. 1).

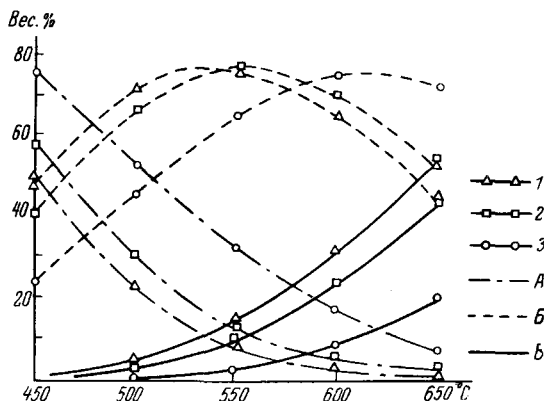


Рис. 1. Равновесный состав продуктов дегидрирования изопентана при разном давлении: 1—0,2 ата, 2—0,3 ата, 3—1,0 ата. А — изопентан, В — изоамилены, В — изопрен

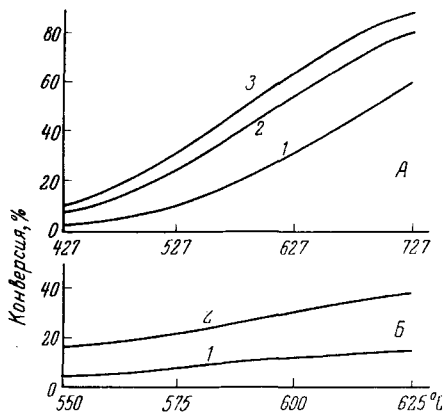


Рис. 2. Влияние разбавления инертным разбавителем на конверсию изоамиленов в изопрен (А) и изопентан-изоамиленовых смесей (70:30) в изопрен (Б) в зависимости от температуры: 1 — без разбавления; 2 — разбавление 1:5; 3 — разбавление 1:10

реакции при 427 — 627° , остаточном давлении 100 мм рт. ст. и атмосферном давлении (рис. 3). Снижение давления повышает выход изопрена; так при 602° и 100 мм рт. ст. термодинамически возможно почти нацело разложить изопентан с выходом изоамиленов 51,7 и изопрена 46,5%. Эти данные хорошо согласуются с расчетами других авторов^{23–25}.

Среди углеводородов состава C_6 термодинамический расчет реакции дегидрогенизации сделан лишь для одного изомера — неогексана²⁷.

Итак, термодинамические данные убедительно показывают, что наиболее выгодными условиями проведения процессов дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов с целью получения диеновых углеводородов являются высокие температуры ($\sim 600\text{--}700^\circ$) и низкие давления (~ 100 мм рт. ст.).

Как известно, термодинамические расчеты не дают никаких указаний о скоростях реакций, а лишь указывают наиболее выгодные условия их протекания. Поэтому нужно подыскивать соответствующие катализаторы для увеличения скорости данной реакции и подавления нежелательных реакций, снижающих выход целевых продуктов.

Целесообразно рассмотреть также, как ведут себя углеводороды нефтяных фракций при высоких температурах и низких давлениях в отсутствие катализаторов. В ряде работ по термическому крекингу и пиролизу парафиновых углеводородов в вакууме показано, что при $400\text{--}800^\circ$ происходит рас-

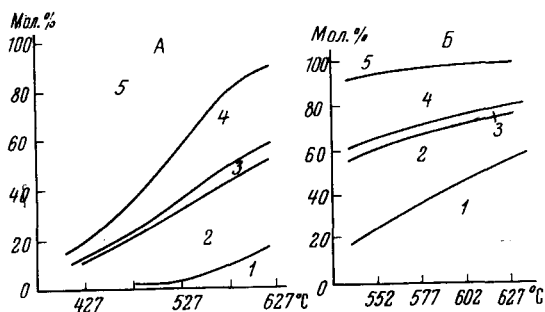


Рис. 3. Равновесный состав продуктов дегидрирования изопентана при атмосферном давлении (А) и при остаточном давлении 100 мм рт. ст. (Б): 1 — изопрен; 2 — 2-метилбутен-2; 3 — 3-метилбутен-1; 4 — 2-метилбутен-1; 5 — изопентан

щепление углеводородов по С—С связям²⁸⁻⁴⁸. Реакция дегидрирования протекает в малой степени.

Под действием высоких температур этан²⁸⁻³⁵ и этилен³⁶ дают ряд продуктов предельного и непредельного характера состава $C_1\text{--}C_4$.

В процессе крекинга пропана (590° , 20 мм рт. ст.) при незначительной степени его разложения (до 10%) сумма образующихся продуктов $H_2 + C_3H_6$ равна сумме продуктов $CH_4 + C_2H_4$ ³⁷. С увеличением глубины распада преобладающей становится реакция деме-таннизации, то есть образование суммы продуктов $CH_4 + C_2H_4$ возрастает в большей степени, чем $H_2 + C_3H_6$.

Основным направлением крекинга бутана⁴⁰ является его распад на метан и пропилен и, в меньшей степени, на этан и этилен. Дегидрирование протекает незначительно⁴⁰⁻⁴². Кинетика и механизм термического разложения бутана изложены в работах^{43, 44}. Изобутан⁴⁰ распадается преимущественно на изобутилен и водород (580° , 20 мм рт. ст.), распад на метан и пропилен, а также на этан и этилен происходит в меньшей степени.

При инициированном (с добавками 1—3% азометана) крекинге пропана⁴⁵ реакция дегидрирования преобладает над деме-таннизацией. Для изобутана наблюдается обратное явление. Направление и соотношение

ТАБЛИЦА 3

Состав отходящего газа термического крекинга изопентана (820° , 109 мм рт. ст., $\tau_{\text{конт.}} = 0,015$ сек.)

Состав газа	Содержание, %	Состав газа	Содержание, %
$i\text{-}C_5H_{12}$	19,0	C_3H_6	12,4
$\alpha\text{-}C_4H_8$	0,7	C_3H_8	0,4
$\beta\text{-}C_4H_8$	6,0	C_2H_2	0,2
$i\text{-}C_4H_8$	5,6	$C_2H_4 + C_2H_6$	16,0
C_4H_6	0,4	CH_4	23,1
$n\text{-}C_4H_{10}$	0,4	H_2	17,0
$i\text{-}C_4H_{10}$	0,1	Кокс (CO_2)	0,2

продуктов при инициированном крекинге бутана те же, что и при обычном крекинге.

Изопентан крекируется⁴⁶⁻⁴⁸ преимущественно в C_2 - и C_3 -углеводороды, бутены образуются в меньшем количестве (табл. 3).

Реакции термического разложения углеводородов представляют собой цепные реакции, идущие с участием свободных радикалов. Преобладающий распад молекул углеводородов по связи $C-C$ по сравнению с распадом по связи $C-H$ (реакция дегидрирования) в условиях термического крекинга объясняется меньшей величиной энергии связи $C-C$ относительно энергии связи $C-H$ ⁴⁹. Применение катализаторов позволяет направить процесс термического воздействия на углеводороды в сторону преобладающей дегидрогенизации парафинов и олефинов с образованием диеновых углеводородов.

III. КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ И ОЛЕФИНОВ ПРИ МАЛЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Обширная патентная литература, появившаяся за последние 25—30 лет, свидетельствует о том, что проведено большое число работ по подбору и исследованию катализаторов дегидрирования парафинов и олефинов в диеновые углеводороды при низких давлениях. Более 100 патентов, в которых предлагаются катализаторы для указанных процессов, опубликовано за этот период в основном в США, а также в Англии, Франции, ФРГ и других странах. Большая часть катализаторов относится к получению бутадиена и изопрена из соответствующих олефинов. Меньшая часть катализаторов предложена для производства этих диеновых углеводородов из парафинов — *n*-бутана и изопентана. Понижение давления достигается либо разбавлением водяным паром или инертным газом, либо разрежением. В соответствии со способом понижения давления применяли катализаторы, отличающиеся по своему составу.

Для проведения процесса дегидрирования моноолефинов с разбавлением водяным паром было разработано несколько типов катализаторов. Наибольшее распространение получили катализаторы, предложенные фирмой Стандарт Ойл Девелопмент, на основе окислов металлов II группы периодической системы элементов Mg ⁵⁰⁻⁶⁰, Zn ^{61, 62}, Be ^{61-63, 64}, включающие в свой состав окись железа, а также окись меди в качестве стабилизатора и окись калия как промотор. Общий состав катализаторов этого типа может быть выражен таким образом (в вес. частях): $MO : Fe_2O_3 : CuO : K_2O = 80 : 20 : 5 : 5$, где $M = Mg, Zn$ или Be . Промышленное применение из катализаторов этого типа нашел катализатор 1707, имеющий следующий состав (вес. %): 72,4 MgO ; 18,4 Fe_2O_3 ; 4,6 CuO ; 4,6 K_2O ⁵¹⁻⁵⁷. В процессе разработки этих катализаторов исследовались различные их модификации^{50, 51, 55, 61, 65-67}. В качестве промоторов предлагали CaO , SrO ^{50, 51, 56}, а стабилизаторов — окислы Ag, Zn, Cd, Th, Co, Mn ⁵¹. Окись железа заменяли на MnO_2 ⁶¹.

Фирмы Шелл Девелопмент Компани и другие провели работы по подбору катализаторов на основе окиси железа с промоторами — соединениями калия⁶⁸⁻⁷⁷ и с включением в его состав окисей Cr, Bi, Ti, Al , соединений Cu, Pb, Li . Широкое промышленное распространение из катализаторов этого типа получили контакты Шелл 105 ($9Fe_2O_3, 4Cr_2O_3, 6K_2CO_3$) и Шелл 205 (контакт Шелл 105, но с большим содержанием K_2CO_3)¹.

Фирма И. Г. Фарбениндустри использовала для дегидрирования бутиленов в бутадиен катализатор, состоящий более чем на 50% из ZnO и окислов или солей Cr, V, Mo, U, W и др.⁷⁸⁻⁸¹; применяла окись цинка и с другими добавками⁸².

Шульце и другие (фирма Филлипс Петролеум Компани)⁸³⁻⁸⁵ для этого процесса запатентовали бокситный катализатор, состоящий из боксита и окиси или гидроокиси Ba, Mg, Sr или Cr, а также катализаторы Al_2O_3 в сочетании с окисями или гидроокисями Ba, Mg, K⁸⁶. Бокситные катализаторы испытывали и при разбавлении сырья инертными газами⁸⁷⁻⁸⁹.

Бриттон и Дицлер (Фирма Дау Кемикл Компани) и другие исследователи (Фирма Эссо Ризерч Компани) создали новый тип катализатора для дегидрирования олефинов в присутствии водяного пара — кальций-никельфосфатный⁹⁰⁻⁹⁵. Аналогичный катализатор разработан в Чехословакии^{96, 97}. Состав его можно выразить формулой: $Ca_8Ni(PO_4)_6$. Прибавление небольших количеств Cr_2O_3 и графита улучшает свойства катализатора^{90, 92-95}.

Есть указания⁹⁸ на использование в качестве катализатора графита и угля, которые испытывались при разбавлении *n*-бутенов парами воды, N_2 и CO_2 . При разбавлении CO_2 в этом процессе в качестве катализаторов также изучали ванадат серебра⁹⁹ и металлы VIII группы (Ni)¹⁰⁰, а при разбавлении N_2 —CaO¹⁰¹. Но эти катализаторы не получили распространения.

Все описанные катализаторы испытывали в процессе дегидрирования *n*-бутиленов в бутadiен в различных условиях (550—800°, объемная скорость 100—800 час.⁻¹) при разбавлении олефинов водяным паром в отношениях 1 : 7—1 : 15. Использование CaNi-фосфатного катализатора требует введения больших количеств пара (отношение *n*-бутиленов к водяному пару составляет 1 : 20). Продолжительность контактирования без регенерации для катализатора типа 1707 и CaNi-фосфатного составляет 0,5—1 час, катализаторы на основе Fe_2O_3 могут работать без регенерации в течение 8—12 часов, бокситные 6 часов. Регенерация осуществляется либо перегретым паром, либо его смесью с воздухом. Выход бутadiена на пропущенные бутилены на катализаторе 1707 достигает 28—30%, селективность 68—85%, катализатор устойчив и не снижает своей активности и селективности в течение нескольких месяцев. Железный и бокситный катализаторы дают меньшую конверсию *n*-бутиленов в бутadiен (20—26 и 20% соответственно).

На CaNi-фосфатном катализаторе бутилены превращаются в бутadiен с выходом 30—35%, в производственных условиях этот катализатор дает конверсию бутиленов 35% при селективности 86—88%. Таким образом, применение CaNi-фосфатного катализатора обеспечивает высокие выходы бутadiена на пропущенные и разложенные бутилены, хотя он работает с более частой регенерацией и стоимость его выше стоимости катализаторов на основе окиси железа. Срок службы CaNi-фосфатного катализатора 6—7 месяцев; железный катализатор работает 2—3 месяца.

Все встречающиеся в патентах типы катализаторов дегидрирования *n*-бутиленов в присутствии водяного пара были использованы и для дегидрирования изопентенов в изопрен: катализаторы типа 1707⁵⁹, железные⁷⁷, цинковые⁸², бокситные⁸³ и CaNi-фосфатные контакты^{90, 94, 97}. Лучшие выходы изопрена (более 40%) получены на CaNi-фосфатном катализаторе в интервале температур 640—650°, при объемной скорости 0,9—1,0 час.⁻¹, разбавлении паром 1 : 17 и времени контактирования 5—10 мин⁹⁷. Над этим же катализатором производили дегидрирование 2,3-диметилбутана до 2,3-диметилбутadiена⁹⁴.

Процесс каталитического дегидрирования парафиновых углеводородов в непредельные углеводороды в присутствии водяного пара не получил большого распространения; имеются лишь единичные указа-

ния^{102, 103}, что в этих условиях на алюмохромовом катализаторе, содержащем V_2O_5 или MoO_3 , *n*-бутан на 20% превращается в смесь бутиленов и бутадиена.

Для проведения процесса дегидрирования парафинов, олефинов и их смесей состава C_4 — C_5 в условиях вакуума используются, главным образом, алюмохромовые катализаторы^{104–118} с содержанием Cr_2O_3 ~20% и в ряде случаев с добавками 1—5% BeO , SiO_2 , K_2O ^{96, 119–121}. Эти катализаторы отличаются высокой активностью, устойчивостью при длительной работе и простотой приготовления. Так, при дегидрировании на алюмохромовом катализаторе (80% Al_2O_3 , 20% Cr_2O_3)¹¹³ бутан-бутиленовой смеси с содержанием бутиленов 62% выход бутадиена составляет 18—21% (590—600°, 50 мм рт. ст., время контактирования 0,2 сек.). Для дегидрирования бутан-бутиленовых смесей использовали также окисный хромованадиевый катализатор¹²². Кроме указанных алюмохромовых контактов, для дегидрирования моноолефинов в вакууме применяли катализаторы, состоящие из Al_2O_3 в смеси с V_2O_5 и Ag ¹²³, или окислами Ti , Zr , Ce , Hf , Th ¹²⁴ и V , Ce , Ta ¹²⁵. На первом¹²³ из указанных катализаторов бутилены превращаются в бутадиен на 35% (660°, 97 мм рт. ст., 482 час.⁻¹).

В некоторых случаях понижение парциального давления исходного углеводорода достигали разбавлением водородом^{126, 127}.

В ряде статей по дегидрированию углеводородов в указанных условиях рассматриваются катализаторы, представляющие практический интерес, но не предлагается каких-либо принципиально новых катализаторов.

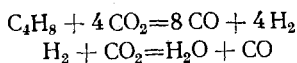
Таким образом, давно начатые работы по подысканию активных и селективных катализаторов дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов в условиях пониженных давлений ведутся интенсивно и в настоящее время.

IV. ДЕГИДРИРОВАНИЕ БУТАНА И БУТИЛЕНОВ ДО БУТАДИЕНА

Процесс дегидрирования бутана, бутиленов и их смесей в бутадиен-1,3 при низких давлениях исходных углеводородов изучался при достаточно высоких температурах. Наряду с основной реакцией дегидрирования бутана в бутилены (смесь изомеров) и бутиленов в бутадиен, процесс сопровождается рядом побочных реакций — изомеризацией, образованием предельных и непредельных углеводородов состава C_1 — C_3 , коксообразованием на катализаторе, которое вызывает необходимость его регенерации. Эти реакции нежелательны для данного процесса, так как они снижают выходы целевого продукта — бутадиена-1,3. Степень их протекания зависит от многих факторов, в том числе от состава катализатора, глубины превращения углеводорода и от условий проведения процесса.

Федоров, Смирнова и Семенов¹²⁸ исследовали процесс дегидрирования бутена-2 на различных катализаторах. На лучшем из них — окиси магния — выход бутадиена составлял 25—29% (опыты проводили при разбавлении бутилена азотом).

Дегидрирование бутиленов в бутадиен исследовали Баландин, Зелинский, Богданова и Щеглова^{16, 129–131} на хромовых катализаторах при пониженном давлении и разбавлении сырья азотом и углекислым газом. При разбавлении углекислым газом в отношении 1:7,5 при 600° выход бутадиена составлял 34,2 при селективности 75%. Найдено, что одновременно протекают побочные реакции взаимодействия CO_2 с бутиленом и водородом:



Роль побочных реакций невелика, так как с повышением разбавления выход бутадиена увеличивается. Опыты по дегидрированию бутиленов на хромовом катализаторе при остаточном давлении 180 мм рт. ст. показали, что с повышением температуры от 550 до 600° выход бутадиена увеличивается с 14 до 28—29%, т. е. в два раза¹⁶. Наряду с дегидрогенизацией бутилена¹³¹, происходит разложение исходного бутилена и образующегося бутадиена и их гидрогенизация. Скорости дегидрирования бутена-1 и бутена-2 приблизительно одинаковы¹³⁰. Из опытов со смесями бутилена и бутадиена следует, что разложение последнего увеличивается с повышением температуры процесса и с увеличением процентного содержания его в исходной смеси.

Гроссе, Моррел, Мэвити¹³² проводили дегидрирование *n*-бутенов на алюмохромовом катализаторе при 600° и 190 мм рт. ст. В этих условиях получен более низкий выход бутадиена за проход (18—23%).

Баландин с сотрудниками¹³¹ изучили кинетику дегидрирования бутилена над хромовым катализатором при пониженном давлении. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$V = k \frac{[C_4H_8]}{[C_4H_8] + \sum Z_n [A_n]}$$

где k — константа скорости дегидрогенизации; Z_n — относительный адсорбционный коэффициент веществ, A_n — их парциальное давление.

Кажущаяся энергия активации дегидрирования бутиленов в дивинил при остаточном давлении 180 мм рт. ст. и времени контакта 0,3 сек. составляла 26,3—27,9 ккал/моль при 551—660° и 34,3—34,7 ккал/моль при 535—559°.

Эту же реакцию исследовали Щеглова и Пшежецкий¹³³ при 450—500° и парциальных давлениях бутилена 0,05—0,3 атм при разбавлении азотом. Авторы нашли, что кинетика дегидрирования *n*-бутиленов на алюмохромовом катализаторе отвечает уравнению:

$$W = k \cdot C_2^{0,2}$$

где C_2 — концентрация бутилена.

Найденная величина энергии активации составляет 27 ± 1 ккал/моль. В работе показано, что добавление 10% водорода не влияет на скорость дегидрирования бутилена, а 20% водорода несколько уменьшает скорость реакции. При добавлении бутадиена значительного уменьшения скорости дегидрирования не наблюдалось. Однако относительные адсорбционные коэффициенты бутилена, бутадиена и водорода на алюмохромовом катализаторе указывают на то, что адсорбционный коэффициент бутадиена велик, т. е. на каталитически активной поверхности бутадиен адсорбируется сильнее, чем бутилен, а водород адсорбируется примерно так же, как и бутилен (адсорбционные коэффициенты бутилена, бутадиена и водорода при 560° относятся как 1 : 9,5 : 0,82)¹³¹. Таким образом, присутствие бутадиена должно заметно влиять на скорость реакции дегидрогенизации.

При проведении дегидрирования бутилена над смешанным окисным катализатором¹³⁴ в присутствии водяного пара найденное соотношение относительных адсорбционных коэффициентов составляет для бутилена, бутадиена и водорода при 580° — 1 : 4,9 : 0,8, а при 600° — 1 : 3,7 : 0,8.

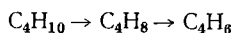
Бекбергер и Ватсон¹³⁵ нашли, что на катализаторе 1707 при разбавлении водяным паром скорость реакции может быть выражена уравнением:

$$W = \frac{k \left(P_{C_4H_8} - \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}}{k_p} \right)}{(1 + k_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8} + k_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8} + k_{H_2} \cdot P_{H_2} + k_A P_A)^2}$$

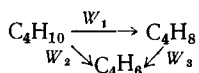
где k — константа скорости; k_p — константа равновесия реакции дегидрирования; $k_{C_4H_8}$, $k_{C_4H_6}$, k_{H_2} , k_A — константы равновесия адсорбции соответственно для C_4H_8 , C_4H_6 , H_2 и ароматических соединений; P — парциальные давления. Энергия активации этого процесса при разбавлении водяным паром составляла 17 ккал/моль.

Тюряев и Колобихин¹³⁶ для этой же реакции дегидрирования n -бутиленов на промышленном катализаторе окисного типа при разбавлении сырья водяным паром приводят другое кинетическое уравнение вида: $r = k \cdot P_{C_4H_8}^n$, где $P_{C_4H_8}$ — парциальное давление бутиленов; $n = 0,35$ (найденно графическим путем).

Исследовался также механизм дегидрирования бутана и бутилена с применением радиоактивного углерода ^{14}C ^{137, 138}. Дегидрированию подвергали смесь бутана и бутилена (1:1), разбавленную водяным паром (1:9), на хромовом катализаторе при 635°. Из результатов работы следует, что образование бутадиена происходит преимущественно за счет дегидрирования бутилена:



Затем было показано¹³⁷, что наряду с дегидрогенизацией происходит реакция перераспределения водорода между бутаном и бутиленом, т. е. наблюдается одновременное гидрирование бутилена и дегидрирование бутана. Соотношение скоростей дегидрирования бутана в бутилен (W_1), в бутадиен (W_2) и бутилена в бутадиен (W_3) на хромовом катализаторе определяется отношением: $W_1 : W_2 : W_3 = 20 : 1 : 1000$:



Таким образом, бутадиен образуется из бутилена, превращения бутана в бутадиен практически не происходит.

При проведении реакций на алюмохромовом катализаторе в вакууме (250 мм рт. ст.) при 600°, то есть в условиях, благоприятных для дегидрирования бутана¹³⁸, бутадиен более чем на 96% образуется из бутилена. Соотношение скоростей реакций в этом случае составляет: $W_1 : W_2 : W_3 = 18 : 1 : 25$.

Итак, отношение $W_1 : W_2$ — одно и то же для процессов дегидрирования на хромовом и алюмохромовом катализаторах. Образование угля и смолистых веществ происходит в результате разложения бутилена и в большей степени бутадиена^{138, 139}. Если процесс идет в присутствии водяного пара, то при этом образуется большое количество углекислого газа, а коксоотложения не наблюдается, так как большая часть углерода, отлагающегося на катализаторе, окисляется до CO и CO₂ по реакции водяного газа. Константы скоростей образования CO₂ из C_4H_6 , C_4H_8 и C_4H_{10} относятся как 60 : 4 : 1¹³⁷; отсюда видно, что образование CO₂ — результат вторичной реакции превращения дивинила. Колобихин и Тюряев¹⁴⁰ изучили скорости реакции превращения бутадиена на катализаторе дегидрирования n -бутиленов в присутствии водяного пара. Авторы установили, что основными реакциями превращения бутадиена являются его гидрирование и распад до кокса. Большая часть кокса взаимодействует с водяным паром, образуя CO и CO₂. Основной причиной снижения активности катализатора является коксоотложение.

Опыты по дегидрированию n -бутиленов на катализаторе 1707 и его модификациях при разбавлении водяным паром проводили Бекбергер, Ватсон¹³⁵ и Керби¹⁴¹. В продуктах дегидрирования, помимо бутадиена и

водорода, содержатся также низшие олефины и парафины (пропилен, этилен, пропан, этан, метан) и углекислый газ. При 665° , объемной скорости бутиленов 500 час^{-1} и разбавлении их водяным паром 1 : 14 выход бутадиена составляет 78 и 74% на пропущенные и разложенные бутилены соответственно. Результаты промышленного использования катализатора 1707 и катализаторов на основе окиси железа (Шелл-105 и Шелл-205) приводятся также в статьях Ридиля¹⁴², Рейлли¹⁴³, Керби⁵. Лучшие выходы бутадиена получили Бриттон и Дицлер¹⁴⁴ на катализаторе состава $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$, содержащем 1—2% окиси хрома. При большом разбавлении водяным паром (молярное отношение водяного пара к бутилену составляет 20 : 1) на лабораторной установке выход бутадиена на прореагировавшие *n*-бутилены составляет 93—97% при конверсии 20—45% ($525\text{—}650^{\circ}$, объемная скорость $100\text{—}200 \text{ час}^{-1}$). Увеличение времени цикла с 1 часа до 2 вызывает уменьшение конверсии *n*-бутилена на 2—3%. Конверсия увеличивается с уменьшением объемной скорости.

Таким образом, процесс дегидрирования на этом катализаторе характеризуется высокими выходами и селективностью. Однако недостатком его является высокий выход карбонильных соединений (4% от получаемого бутадиена) и ацетиленовых углеводородов (1%)¹⁴³.

Данные о промышленном применении кальцийникельфосфата, имеющего Дау Б, приведены в статьях^{143, 145, 146}. При $620\text{—}680^{\circ}$, объемной скорости бутилена $125\text{—}175 \text{ час}^{-1}$ и молярном соотношении водяного пара и *n*-бутилена 20 : 1 получен бутадие с выходом 90—94% при конверсии за проход 45—55%¹⁴⁶.

Дьяконеску и другими¹⁴⁷ проведено дегидрирование бутенов на катализаторе, состоящем из смеси окислов магния, железа, меди и калия (73,5; 18,0; 4,3; 4,2% соответственно) и катализаторе на основе фосфатов кальция и никеля (PO_4 58,0; Ca 33,3; Ni 6,6; Cr_2O_3 2,17). Лучшие выходы бутадиена получены с кальцийникельфосфатным катализатором.

В последнее время в Советском Союзе уделяется большое внимание вопросу одностадийного дегидрирования *n*-бутана в бутадие. Осуществление дегидрирования *n*-бутана в бутадие в одну стадию значительно упрощает технологическую схему дегидрирования по сравнению с двухстадийным процессом, так как отпадает необходимость выделения бутиленов из продуктов первой стадии дегидрирования бутана. Кроме этого отсутствуют затраты большого количества водяного пара в стадии дегидрирования бутиленов в бутадие. Одностадийный метод выгодно проводить, дегидрируя бутан-бутиленовые смеси, так как свежий бутан направляется на дегидрирование вместе с рециркулирующей бутан-бутиленовой смесью, оставшейся после выделения бутадиена из продуктов реакции. Наряду с большим количеством патентов, опубликовано мало работ по исследованию процесса получения бутадие непосредственно из *n*-бутана. Впервые способ получения дивинила в одну стадию изучали Пшежецкий, Каган, Гладышев и другие¹⁴⁸. Дегидрированию над алюмохромовым катализатором подвергалась бутан-бутиленовая смесь, содержащая 32—38% бутиленов. Выход бутадиена при 600° и вакууме 100—150 мм рт. ст. составлял 14—15 и 60—68% на пропущенную и разложенную смесь соответственно. Дегидрирование чистого *n*-бутана в тех же условиях дало 10,9—12,4% бутадиена на пропущенный бутан.

Баландин с сотрудниками¹⁴⁹ получил 31% бутадиена на пропущенные бутилены или 15,7% на пропущенную бутан-бутиленовую смесь (57 : 43) при 600° , 180 мм рт. ст. и времени контактирования 0,82 сек.

Комаревский¹⁵⁰ проводил дегидрирование бутана над селективным дегидрирующим катализатором при $540\text{—}650^{\circ}$ и давлениях от 35 до 753 мм рт. ст. За один проход конвертируется в бутадие 12,2% бутана

при незначительном углеотложении (0,2%). При рециркуляции может быть получено 74% бутадиена с отложением кокса на катализаторе лишь 2,3%. При дегидрировании технической бутан-бутиленовой фракции крекингового газа (содержание бутиленов 35,7%) на хромовом катализаторе при 180 мм рт. ст. и 600° получен выход бутадиена на пропущенный бутилен 31—35,5% и на пропущенную смесь 9—10%¹⁵¹.

Дегидрирование бутан-бутиленовых смесей над окисным катализатором в присутствии паров воды производили Богданова, Баландин и Щеглова¹⁵². С увеличением содержания бутилена в исходной смеси от 41,4 до 65% выходы бутадиена на пропущенную смесь увеличиваются от 16,9 до 24,1%, а на пропущенный бутилен уменьшаются от 40,8 до 38,4%. Повышение выхода бутадиена на пропущенный бутилен по сравнению с опытами с чистым бутиленом обуславливается тем, что бутан действует как разбавитель, снижающий парциальное давление бутиленов. Бутан над этим катализатором дегидрируется незначительно.

Катализаторы К-3 и К-5 показали недостаточную активность и селективность в процессе дегидрирования бутан-бутиленовой смеси (60:40) при 600°¹⁸ (молярное разбавление азотом 1:4—1:5). Выход бутадиена при этих условиях: 15—17% на пропущенную, 70—75% на разложенную смесь. В присутствии водорода получено значительно меньшее количество бутадиена за проход. В то же время повышается выход бутадиена на разложенное сырье вследствие торможения реакции термического распада бутадиена, протекающего с выделением водорода. Худшие результаты получены при использовании в качестве разбавителей метана, этилена и пропилена. В опытах по дегидрированию бутан-бутиленовых смесей¹⁵³ с содержанием бутилена 33% получено 19% бутадиена (600°, 140 мм рт. ст.). Продувка катализатора при высокой температуре водородом улучшает показатели процесса (возрастает выход бутадиена и селективность катализатора, а коксоотложение снижается). Это связано с происходящим при высокой температуре процессом десорбции воды, обуславливающейся при восстановлении катализатора водородом.

Кинетику дегидрирования *n*-бутана на алюмохромовом катализаторе, содержащем 6% окиси хрома, исследовали Любарский, Мериляйнен и Пшежецкий¹⁵⁴ при 460—500° и парциальных давлениях бутана 0,1—1 атм (при разбавлении азотом). Оказалось, что реакция тормозится бутиленом — небольшое количество бутилена в исходном газе вызывает значительное уменьшение степени превращения бутана. Примесь водорода мало влияет на скорость дегидрирования. Кинетика реакции дегидрирования описывается уравнением:

$$W = k_1 \frac{C_1}{C_2^{0,5}}$$

где C_1 — концентрация бутана, C_2 — концентрация бутиленов.

Эффективная скорость дегидрирования бутана с учетом обратимости реакции выражается следующим образом⁷:

$$W_{\text{эф.}} = k_1 \frac{C_1}{C_2^{0,5}} - k_2 C_2^{0,5} \cdot C_{H_2}$$

где C_{H_2} — концентрация водорода.

Энергия активации дегидрирования *n*-бутана в бутилены в условиях разбавления азотом составляла 40 ± 1 ккал/моль при 460—500°.

Найдены условия¹⁵³, необходимые для осуществления процесса одностадийного дегидрирования бутана на катализаторе К-117; температура 590°, давление 150 мм рт. ст., длительность рабочего цикла — 7 мин.,

объемная скорость 400—600 час.⁻¹, состав исходной бутан-бутиленовой смеси — 67 : 33.

В промышленном масштабе одностадийное дегидрирование бутана в бутадиен было осуществлено по методу Гудри. Результаты работы первых полупромышленных и промышленных установок по дегидрированию бутана и бутан-бутиленовых смесей описаны в работах^{155, 156}. Процесс дегидрирования бутана производили на катализаторах окись хрома — окись алюминия при 580—590°, остаточном давлении 130 мм рт. ст. и объемной скорости 1—1,5 час.⁻¹. Общее время цикла 20—25 мин. при длительности контактирования 7—10 мин. Выход бутадиена на пропущенный бутан составляет 32,7%. Позднее одностадийный процесс дегидрирования бутана в бутадиен был усовершенствован и принят для промышленного осуществления в США^{157, 158}, ФРГ¹⁵⁹ и во Франции¹⁶⁰. Дегидрирование проводят под вакуумом над алюмохромовым катализатором. Длительность циклов дегидрирования и регенерации составляла 7—10 мин. Количество тепла, поглощаемое эндотермической реакцией дегидрирования, компенсируется теплом, выделяющимся при горении кокса, отлагающегося на катализаторе в процессе его регенерации. Для обеспечения автотермичности процесса катализатор смешивается с инертным, обладающим большой теплоемкостью материалом (алунд, каолин, огнеупорный кирпич и др.). Свежий бутан, поступающий на дегидрирование, предварительно смешивается с рециркулирующей бутан-бутиленовой смесью, представляющей собой остаток после удаления бутадиена из продукта дегидрирования исходной смеси. Оптимальные параметры процесса и выход бутадиена согласно¹⁵⁸ следующие: температура 600—607°; давление 100—150 мм рт. ст.; объемная скорость 2 час.⁻¹; выход бутадиена 50—55%.

Обзор работ по одностадийному дегидрированию бутана в бутадиен в реакторах с адиабатическим регенеративным циклом дан Большаковым¹⁶¹.

У. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПЕНТАНА И ПЕНТЕНОВ

В процессе каталитического дегидрирования изопентана образуются три изомерных олефина изо-строения: 3-метилбутен-1, 2-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2, которые превращаются в изопрен. Данные по дегидрированию индивидуальных амиленов нормального и изо-строения и их смесей представлены в табл. 4.

В работах Гроссе и др.¹³² и Мамедалиева с сотрудниками¹⁶² сделан вывод о независимости степени дегидрирования изопентенов от положения двойной связи. С выводом Гроссе нельзя согласиться, так как процесс дегидрирования индивидуальных изоамиленов исследовался при различных временах контактирования. Горин с сотрудниками¹⁶³ установили, что 3-метилбутен-1 дегидрируется в меньшей степени, чем два других изоамилена в тех же условиях. Этот вывод подтвердили и работы Богдановой с сотрудниками¹⁶⁴, в которых более высокие выходы изопрена получены при дегидрировании 2-метилбутена-2. Исследование изомеризации изопентенов в условиях дегидрогенизации позволило авторам¹⁶⁴ предположить, что изопрен образуется преимущественно из 2-метилбутена-2, в меньшей степени из 2-метилбутена-1, а 3-метилбутен-1 претерпевает изомеризацию в два других изоамилена. Авторы последней работы, исследуя дегидрогенизацию индивидуальных изопентенов в изопрен при разбавлении парами воды, показали, что все три изомера дегидрируются с близкими энергиями активации (20,9—22,1 ккал/моль).

Дегидрирование изопентенов в присутствии водяного пара изучали Баландин с сотрудниками^{165, 166}. Найдено, что максимальные выходы

ТАБЛИЦА 4

Данные по дегидрированию индивидуальных пентенов и их смесей

Исходный олефин	Катализатор	Давление (мм рт. ст.) или разбавле- ние водяным паром	Темпера- тура, °С	Объемная скорость (час. ⁻¹) или время контактирования (сек.)	Выход дienes (вес. % от сырья)	Ссылки на лите- ратуру
3-Метилбутен-1	Cr—Al с 4% Cr ₂ O ₃	190	600	0,05 сек.	21,4	132
2-Метилбутен-2 + + 2-Метилбутен-1	То же	190	600	0,39 сек.	22,3	
Пентен-2	» »	190	600	0,40 сек.	30,3	
3-Метилбутен-1	K-16	180	600	2,0 час. ⁻¹	28,5	162
2-Метилбутен-1	То же	180	600	2,0 »	26,0	
3-Метилбутен-1	K-16	1:10	540	2,0 »	22,7	163
2-Метилбутен-1	То же	То же	540	2,0 »	27,2	
2-Метилбутен-2	» »	» »	540	2,0 »	27,7	
Смесь изоамиленов	» »	» »	540	2,0 »	26,5	
То же	Cr—Al	190	600	860—2000. час. ⁻¹	35	148
» »		1:2,3—3,3	600	5 час. ⁻¹	30,6	164—166
» »	Cr—Al фир- мы «ЮОР»	80	630	2,95 час. ⁻¹	35,6	167
» »	То же	80	660	1,53 час. ⁻¹	47,5	
» »	Al—Cr—K	1:7	625	10 час. ⁻¹	30	168
		(разбав. N ₂)				
2-Метилбутен-2	1707	1:14	665	500 час. ⁻¹	35,5	141
Смесь изоамиленов	CaNi-фосфат	1:15—20	635	85—400 час. ⁻¹	35,3	144
2-Метилбутен-2		1:2,5—3	560 и 620	4,5—5,5 час. ⁻¹	20,4 и 41,3	164
2-Метилбутен-1		То же	То же	То же	17,5 и 39	
3-Метилбутен-1		» »	» »	» »	15,5	
					и 31,8	
л-Пентены	Смешанный окисный	1:2,6—3,5	540—640	3—8 час. ⁻¹	12,3— —25,6	169

изопрена достигаются при разбавлении изопентенов парами воды в отношении 1:2,3—3,3 (по весу). При уменьшении степени разбавления выход изопрена снижается, увеличивается количество образующихся легких углеводородов и углекислого газа. Наряду с основной реакцией дегидрирования изопентенов в изопрен, протекает реакция дегметанизации с образованием бутилена и бутадиена, гидрирование изопентенов в изопентан и разложение изопрена с образованием легких углеводородов и углекислого газа. При температуре 600°, объемной скорости 5 час.⁻¹ в присутствии водяного пара выход изопрена на пропущенные изоамилены составляет 30,6%. Энергия активации реакции дегидрирования смеси изопентенов в изопрен составляла 23,3 ккал/моль¹⁶⁵.

Мамедалиев с сотрудниками¹⁷⁰, дегидрируя смесь изопентенов на укрупненной установке с объемом реактора 0,5 л над катализатором K-16 при 540°, объемной скорости 2 час.⁻¹ и разбавлении водяным паром 7—10 молей/моль сырья, получили катализат с содержанием изопрена 23%. Выход изопрена на пропущенные изопентены не указан. В работах Керби¹⁴¹ по дегидрированию 2-метилбутена-2 в присутствии катализатора 1707 при разбавлении водяным паром 1:14 и более высокой температуре (665°) получен высокий выход изопрена (35,5%) при селективности 71%. Подобный выход изопрена (35,5%) при селективности 74,5% получен также Бриттоном и Дитцлером¹⁴⁴ на кальцийникельфосфатном катализаторе при 635° и разбавлении исходных углеводородов водяным паром.

Дегидрогенизацию пентенов нормального строения исследовали Гроссе с сотрудниками¹³², Гайер¹²³ и Богданова и другие¹⁶⁹.

Ряд авторов производил дегидрирование изопентана. В работах Богдановой, Щегловой и Баландина¹⁷¹ показано, что на окисном катализаторе при 580—620°, объемной скорости подачи 5,5 час.⁻¹ и разбавлении водяным паром 1 : 3 получаются сравнительно невысокие выходы изопрена (4—8%). Исследуя дегидрогенизацию изопентановой фракции над катализатором К-5 при 600—615° и разбавлении водородом, Мамедалиев с сотрудниками^{172, 173} установили, что наилучшие выходы диенов (8,2—8,8%) на пропущенный изопентан получаются при разбавлении изопентана водородом 1 : 3—4. На катализаторе, разработанном во ВНИИСК, получены более высокие выходы изопрена¹⁷⁴. Процесс проходил при пониженном парциальном давлении изопентана, создаваемом разбавлением его азотом. Показано, что повышение температуры и увеличение степени разбавления изопентана азотом приводят к увеличению содержания диеновых углеводородов в катализате. Выход диеновых углеводородов при 575°, объемной скорости 1,1 час.⁻¹ и разбавлении азотом 1 : 4 составляет 14,5%. Высокие выходы изопрена (26—28,5% на пропущенный изопентан) получили при дегидрогенизации изопентана на алюмохромовом катализаторе, предварительно активированном в токе водорода, при 600°, давлении 100 мм рт. ст., объемной скорости 0,4 час.⁻¹ Колупаева, Лавровский и Розенталь¹⁷⁵. В работе указано, что при уменьшении давления меняется соотношение между изопентанами и изопреном в продуктах реакции в сторону увеличения количества изопрена. Выход C₅-углеводородов нормального строения не превышает 1%. Указанные выше исследования проводили в проточной системе со стационарным слоем катализатора.

Чжан Чжао-лань, Лавровский, Розенталь²⁶ исследовали кинетику дегидрирования изопентана на окисных алюмохромовых катализаторах в кипящем слое при 500—600° и давлениях 100—500 мм рт. ст. Несмотря на то, что выравнивание концентраций в кипящем слое ведет к торможению процесса и возрастанию доли побочных реакций, получены довольно высокие выходы изопрена за проход: при 600°, 100 мм рт. ст. и времени контакта 2,2 сек. выход изопрена на пропущенный изопентан составляет 15,8%. Авторы нашли, что наблюдаемая энергия активации реакции дегидрирования изопентана составляла 44 ккал/моль. Кинетику дегидрогенизации изопентана изучал также Широков¹⁷⁶ на алюмохромовых катализаторах при 471—521° и 0,2—1 атм. Автор нашел, что кинетика реакции может быть описана следующим уравнением:

$$W = k \frac{C_1}{C_2^{0,4}}$$

где C_1 и C_2 — концентрации изопентана и изоамиленов на выходе из реактора. Энергия активации процесса была равна 38 ккал/моль, и величина ее мало отличалась от приведенных выше²⁶ поздних данных.

Также как и бутadiен, изопрен из изопентана можно получить двумя методами: двухстадийным и одностадийным. Двухстадийный метод заключается в дегидрировании на одном катализаторе изопентана в изоамилены, выделении последних из продуктов реакции и последующем дегидрировании их на другом катализаторе в изопрен. Выделение изоамиленов из катализата является сложной задачей из-за близости точек кипения компонентов и трудности разделения образующихся азеотропных смесей. Дегидрированием изопентан-изоамиленовых смесей можно получить изопрен в одну стадию. Процесс производится на одном катализаторе, и отпадает необходимость разделения изоамиленов и изопентана. Трудность осуществления одностадийного процесса заключается в подборе соответствующих катализаторов и нахождении условий, при

которых одновременно проходили бы две реакции: дегидрирование изопентана в изоамилены и изоамиленов в изопрен. При этом конверсия изопентана в изоамилены должна быть не ниже конверсии изоамиленов в изопрен. Из катализата, полученного при дегидрировании изопентан-изоамиленовых смесей, выделяется изопрен и добавляется изопентан. Количество последнего определяется тем, насколько конверсия изопентана превышает конверсию изоамиленов. Полученная изопентан-изоамиленовая смесь снова направляется на дегидрирование. Степень одностадийности процесса (ϕ) определяется¹⁷⁷ отношением концентрации изоамиленов в рецикле (σ') к концентрации изоамиленов в исходной изопентан-изоамиленовой смеси (σ):

$$\phi = \frac{\sigma'}{\sigma} \cdot 100$$

Величина ϕ , необходимая для осуществления одностадийного процесса дегидрирования изопентана, может быть достигнута при определенных соотношениях параметров процесса. Рядом авторов получено соотношение конверсий изопентана и изоамиленов, необходимое для проведения процесса одностадийного дегидрирования (табл. 5). При этом на образование изопрена расходуется изопентан, однако одновременно происходит небольшой прирост количества изоамиленов¹⁷⁴. Из данных Мэвити и Цетерхолма¹⁶⁷ и Фридштейна с сотрудниками¹⁷⁴ по дегидрированию изоамиленов и их смесей с изопентаном видно, что выходы изопрена увеличиваются при понижении давления или увеличении разбавления азотом, а также при повышении температуры и содержания изопентенов в сырье. Но с увеличением температуры и с повышением содержания изопентенов в смеси снижается селективность процесса и увеличивается коксообразование^{174, 178}. Повышения выхода изопрена при увеличении времени контакта более 0,6 сек. не происходит, так как при этом увеличивается скорость вторичных реакций (димеризация изопрена, его распад, коксообразование). Одностадийное дегидрирование изопентана осуществлено по Гудри¹⁷⁹ на укрупненной установке с рециркуляцией непрореагировавших продуктов. Содержание изопентенов в смеси, поступающей на дегидрирование, 16,6%. Выход изопрена составляет 12,1 и 51,8 вес.% на пропущенную и превращенную смесь.

ТАБЛИЦА 5

Дегидрирование изопентан-изоамиленовых смесей в условиях одностадийного процесса (по данным разных авторов)

Температура, °C	Давление или разбавление азотом	Объемная скорость, час. ⁻¹	Концентрация изоамиленов в исх. смеси, вес. %	Концентрация изопрента в катализате, вес. %	Выход изопрена, вес. %		Концентрация изоамиленов, вес. %		Степень одностадийности	Ссылки на литературу
					на пропущенные углеводороды	на разложенные углеводороды	в катализате после выделения изопрена	в катализате рецикле		
630	80 мм	606	15	13,4	12,8	74,1	19,4	16,0	107	167
575	1:3	450	30	17,5	15,7	60,6	40,2	30,1	100	177
575	1:4	1350—1100	25	—	14,5—14,0	67—70	—	—	достигнута одностадийность	174
600	100 мм	0,4 (по жидк.)	21,4	—	27	61,5	—	21,4	То же	178

Для нахождения оптимальных условий дегидрирования изопентан-изоамиленовых смесей при достижении одностадийности процесса Большаков изучил¹⁸⁰ влияние температуры, объемной скорости, давления и содержания изоамиленов в смеси на основные показатели процесса над катализатором К-Н. Данные исследования приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Оптимальные условия одностадийного дегидрирования изопентана в изопрен на катализаторе К-Н

Парциальное давление, мм рт. ст.	190
Температура, °С	575
Объемная скорость, час. ⁻¹	450
Содержание изоамиленов в смеси, %	27—28

В этой же работе установлено, что снижение парциального давления углеводородов за счет применения инертного разбавителя (например, азота) ухудшает основные показатели одностадийного процесса по сравнению с дегидрированием под вакуумом. Так, при разбавлении азотом выход изопрена на пропущенную смесь составлял 15%, а на превращенную — 50% при степени одностадийности 100%; в аналогичных условиях, но при применении разрежения выход изопрена повышался до 17,7% на пропущенную и 65% на превращенную смесь, при степени одностадийности 116%¹⁸⁰.

Несколько по-другому подходит к вопросу дегидрирования изопентан-изоамиленовых смесей Горин с сотрудниками¹⁶³. Чтобы значительно упростить двухстадийную схему получения изопрена из изопентана, авторы предложили подобрать такие условия дегидрирования изопентан-изоамиленовых смесей, полученных на первой стадии, при которых отношение изоамиленов к изопентану в катализате после выделения изопрена равнялось бы отношению этих веществ в исходной смеси. После выделения изопрена из продуктов реакции получающуюся смесь можно направить на дегидрирование, смешав ее со свежей порцией изопентан-изоамиленовой смеси такого же состава, полученной на первой стадии дегидрирования изопентана. В результате проведенных опытов выяснилось, что при 580° и давлении 190 мм рт. ст. на катализаторе дегидрирования *n*-бутана в бутилены возможно получить катализат, содержащий 15—18% изопрена (табл. 7).

Отношения между изоамиленами и изопентаном в исходной смеси и катализате одинаково (40:60).

ТАБЛИЦА 7

Температура, °С	Объемная скорость, час. ⁻¹	Выход катализата, вес. %	Содержание изопрена в катализате, вес. %	Выход изопрена, вес. %		Отношение $C_5H_{12} : C_5H_{10}$ в катализате
				на пропущен. смесь	на разложен. смесь	
580	6	92,6	18,4	17,2	70,0	61,3:38,7
580	8	95,6	15,0	14,3	77,1	60,5:39,5

Богданова и другие¹⁷¹ исследовали дегидрогенизацию искусственной изопентан-изоамиленовой смеси ($C_5H_{10} : C_5H_{12} = 1:1$) и катализата (с отношением 1:1,3), полученного на алюмохромовом катализаторе после первой стадии дегидрирования изопентана. Авторы считают, что лучшие результаты получаются при 600—620°, объемной скорости смеси 5—6 час.⁻¹ и разбавлении смеси водяным паром 1:3. В этих условиях выход изопрена составляет 38—40% на пропущенные изопентены и 88—92% на прореагировавшую смесь.

Удовлетворительные результаты получены¹⁶³ и при дегидрировании изопентан-изоамиленовых смесей (60:40) при разбавлении их бензолом в молярном отношении 1:3. Разбавление изопентан-изоамиленовых сме-

сей (70:30) производили также азотно-водородной смесью¹⁷⁴, в которой концентрация водорода менялась от 0 до 50%. В присутствии водорода концентрация непредельных углеводородов мало изменяется, но концентрация диолефинов понижается, одновременно снижается и коксообразование. Таким образом, присутствие водорода в исходной смеси оказывает, как можно было ожидать, тормозящее влияние на образование изопрена.

Очень важным показателем процесса дегидрирования изопентана является количество отлагающегося на катализаторе кокса, которое определяется температурой и длительностью опыта¹⁸¹. С увеличением содержания изоамиленов в смеси количество кокса увеличивается. С увеличением длительности опыта и с повышением температуры коксообразования усиливается, и кокс обедняется водородом. Возможный механизм коксообразования авторы¹⁸¹ представляют следующим образом: изопрен → циклический димер → ... (поликонденсация, распад, дегидрирование) ... → полициклические углеводороды.

VI. ДЕГИДРИРОВАНИЕ C₆-УГЛЕВОДОРОДОВ

Получение диеновых углеводородов из C₆-парафинов и моноолефинов проводили на катализаторах дегидрирования бутана и бутиленов в бутadiен при разбавлении углеводорода водяным паром, водородом и азотом^{27, 182–184}.

Назаров, Иванова и Руденко¹⁸² нашли, что на катализаторах К-12, К-16, К-18 превращения бутиленов в бутadiен при температурах 600–675°, объемных скоростях 1000–2000 час.⁻¹ и разбавлении парами воды (1:8) 2,3-диметилбутен-2 превращается в 2,3-диметилбутadiен-1,3. Выход диена на катализаторе К-16 составляет 20–23% на пропущенный и 40–50% на прореагировавший олефин. В аналогичных условиях¹⁸¹ на указанном катализаторе 2-метилпентен-3 дает 10–13% диеновых углеводородов (изопрена и 2,3-диметилбутadiена-1,3), считая на пропущенный углеводород.

Группа авторов^{183, 184} проводила дегидрирование 2,3-диметилбутана и его смесей с 2,3-диметилбутеном-1 и 2,3-диметилбутеном-2 (содержание олефинов 54%) на катализаторе К-5 при 630°, объемной скорости 2 час.⁻¹ и разбавлении водородом в отношении 1:4. Авторы указывают, что выход олефинов и диенов (12–14% на исходное сырье) не зависит от положения двойной связи в 2,3-изомерах, присутствующих в исходной смеси. При дегидрировании смеси 2,3-диметилбутана с 2,3-диметилбутенами (40%) на катализаторе К-16 при разбавлении водяными парами (1:8 по объему) получено 12–12,2% диенов¹⁸⁴.

Тимофеева, Шуйкин и Петряева¹⁸⁵ исследовали дегидрогенизацию 2,2-диметилбутана над алюмохромокалиевым катализатором при 500°, объемной скорости 0,72 час.⁻¹ при атмосферном давлении и в среде инертного разбавителя — гелия. Сравнение результатов показало, что разбавление увеличивает выход 3,3-диметилбутена-1 по сравнению с дегидрированием при атмосферном давлении с 8–9 до 10–12%. При проведении реакции в вакууме на алюмохромовом катализаторе другие авторы¹⁸⁶ получали тоже ~10 вес.% олефина.

Таким образом, в процессах дегидрирования углеводородов состава C₆, описанных выше, в результате протекания различных побочных реакций получают довольно низкие выходы непредельных продуктов дегидрирования, несмотря на то, что термодинамически возможно получить и более высокие выходы. Известно, что с ростом молекулярного веса повышается равновесный выход продуктов дегидрирования^{5–7}.

*
*
*

Рассмотренный литературный материал позволяет сделать некоторые выводы о превращениях парафиновых и олефиновых углеводородов при низких давлениях.

Термодинамически более выгодно проведение дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов с целью получения диенов при температурах выше 600° и весьма низких давлениях. Однако трудности технологического оформления и усиливающийся при высоких температурах крекинг не позволяют вести процесс в подобных условиях. Поэтому целесообразно проводить дегидрирование при $550\text{--}600^{\circ}$ и давлении $100\text{--}200$ мм рт. ст. Создание малых парциальных давлений достигается применением разрежения или инертных разбавителей.

Использование в качестве разбавителя азота, метана или углекислого газа увеличивает во много раз объем контактного газа, что значительно усложняет конденсацию и выделение продуктов реакции. Водяной пар обладает рядом преимуществ по сравнению с указанными выше разбавителями: он легко отделяется от продуктов реакции, одновременно служит теплоносителем и взаимодействует с отлагающимся на катализаторе коксом, вследствие чего отпадает необходимость частой регенерации катализатора. В процессе дегидрирования моноолефинов в диены в присутствии водяного пара наиболее активными оказались катализаторы на основе окислов магния, железа, цинка и фосфатов кальция и никеля. Другие же даже активные катализаторы дегидрирования, как например, алюмохромовые, быстро дезактивируются в среде водяного пара. Поэтому дегидрирование парафиновых и олефиновых углеводородов и их смесей на алюмохромовых катализаторах ведут в присутствии инертных разбавителей (например, азота) или в вакууме. Применение разрежения в процессе дегидрирования более эффективно по сравнению с дегидрированием в присутствии разбавителей, несмотря на то, что при работе в вакууме требуется соблюдать герметичность аппаратуры, чтобы исключить возможность подсоса воздуха. Большинство описанных в литературе катализаторов для процессов дегидрирования парафинов, олефинов и их смесей при низких давлениях обладают недостаточной селективностью. Таким образом, дальнейшая разработка этих процессов требует подыскания новых более эффективных катализаторов.

Кинетические исследования рассмотренных процессов дегидрирования позволили выяснить наиболее вероятный механизм реакций и дали возможность выбрать в некоторых случаях оптимальные условия проведения процесса. Однако ряд кинетических работ был осуществлен на недостаточно совершенном уровне и поэтому требуется проведение дополнительных более широких исследований кинетики этих процессов с применением новейших методов.

Процессы дегидрирования углеводородов состава $C_4\text{--}C_5$ при малых давлениях получили значительное распространение в промышленности СК, причем намечается тенденция к дальнейшему расширению работ в области одностадийного дегидрирования под вакуумом парафинов или их смесей с олефинами в диеновые углеводороды.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Appleton, Chem. Age, **83**, 2128, 684 (1960).
2. Ind. Chem., **31**, 366, 327 (1955).
3. Д. Ф. Кутепов, Нефтехимия, **2**, 426 (1962).
4. Б. С. Короткевич, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 69 (1961).

5. K. K. Kearby, The chemistry of Petroleum Hydrocarbons, N. Y., 2, 221, 1955.
6. Химия углеводородов нефти, Под ред. Б. Т. Брукс, С. Э. Бурд, С. С. Курти, Л. Шмерлинг, ГОСНТ изд., Л., 1958, т. 2, стр. 189.
7. Г. Д. Любарский, Усп. химии, 27, 316 (1958).
8. М. Ф. Нагиев, Термодинамические расчеты процессов переработки нефти и данные по свойствам химических соединений, Госоптехиздат, 1950, стр. 65.
9. F. E. Frey, W. F. Hurrke, Ind. Eng. chem., 25, 54 (1933).
10. В. Р. Жаркова, ЖОХ, 9, 1693 (1939).
11. М. И. Дементьева, Е. К. Серебрякова, А. В. Фрост, ДАН, 15, 141 (1937).
12. М. И. Дементьева, Ц. И. Клабина, Е. К. Серебрякова, Хим. тв. топл., 8, 337 (1937).
13. L. S. Kassel, J. Chem. Phys., 4, 276, 438 (1936).
14. K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., 5, 473 (1937); Ind. Eng. Chem., 35, 639 (1943); 36, 829 (1944).
15. J. G. Aston, J. Szasz, H. Wooley, F. G. Brickwedde, J. Chem. Phys., 14, 67 (1946).
16. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ЖПХ, 15, 128 (1942).
17. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. S. Pimentel, Selected values of physical and thermodynamic properties of Hydrocarbons and related Compounds, Carnegie press, Pittsburg, 1953.
18. М. И. Богданов, Канд. диссерт., ИОХ АН СССР, 1953; Нефтехимия, 3, 314, 488 (1963).
19. Ю. С. Ходаков, Канд. диссерт., ИОХ АН СССР, 1965.
20. I. C. Ghosh, A. N. Roy, Proc. Natl. Inst. Sci. India, 12, 111 (1946).
21. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 726.
22. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Там же, 1958, 570.
23. М. И. Богданов, Д. А. Большаков, Уч. зап. Ярослав. технол. ин-та, 3, 47 (1959).
24. М. И. Богданов, Хим. пром., 1960, № 1, 25.
25. И. Л. Фридштейн, Е. И. Чечик, Сб. Синтез мономеров для производства синт. каучука, Госхимиздат, Л., 1960, стр. 4.
26. Чжан Чжао-лань, К. П. Лавровский, А. А. Резенталь, Кинетика и катализ, 1, 583 (1960); ДАН, 133, 1098 (1960).
27. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Сб. Нефтехимия, Ашхабад. АН Туркм. ССР, 1963, стр. 17.
28. H. Sachse, Zschr. Phys. Chem., 31, 79 (1935).
29. А. М. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, В. Б. Титов, ЖФХ, 83, 2457 (1959); J. Chem. Soc., 1960, 4443.
30. N. S. Schutt, Chem. Eng. Progr., 55, 68 (1959).
31. Н. И. Медведева, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1759.
32. А. Д. Степухович, ДАН, 141, 908 (1961).
33. А. М. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, Л. В. Шевелькова, Кинетика и катализ, 5, 49 (1964).
34. Ю. И. Кудрявцева, В. И. Веденеев, О. М. Ниязян, ДАН АрмССР, 39, № 1, 29 (1964).
35. D. R. Blackmore, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A271, 33 (1963).
36. G. Dahlgren, мл., J. E. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 80, 5108 (1958).
37. А. Д. Степухович, Р. В. Косырева, В. И. Петросян, ЖФХ, 35, 600 (1961).
38. М. Б. Нейман, Н. И. Медведева, Е. С. Торсуева, ДАН, 115, 347 (1957).
39. V. V. Voevodsky, Trans. Faraday Soc., 55, 65 (1959).
40. А. Д. Степухович, Р. В. Косырева, В. И. Петросян, ЖФХ, 35, 1331 (1961).
41. А. И. Динцес, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, ЖОХ, 7, 1754, 1937.
42. J. H. Rignell, C. P. Quinn, Proc. Roy. Soc., A 270, 267 (1962); Nature, 189, 656 (1961).
43. Л. И. Эльтерман, А. Д. Степухович, Л. К. Баженова, Нефтехимия, 4, 767 (1964).
44. N. H. Sagert, K. J. Laidler, Canad. J. Chem., 41, 848 (1963).
45. Е. М. Гамус-Чернявская, С. Ш. Резникова, А. Д. Степухович, ДАН, 131, 1376 (1960).
46. А. М. Бродский, К. П. Лавровский, Су Вэй-хан, Кинетика и катализ, 1, 340 (1960).
47. D. R. Blackmore, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 268, 21 (1962).
48. W. A. Bryce, J. Chrysoschoos, Trans. Faraday Soc., 59, 1842 (1963).
49. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, 1956, стр. 254.

50. Англ. пат. 565241 (1944); С. А., **40**, 5067 (1946).
51. К. К. Kearby, Ам. пат. 2395875 (1946); С. А., **40**, 3123; Ам. пат. 2395876; С. А., **40**, 3123 (1946).
52. Ch. C. Watson, Ам. пат. 2433800 (1947); С. А., **42**, 1960 (1948).
53. A. D. Green, Ам. пат. 2403276; С. А., **40**, 6041 (1946).
54. W. D. Seyfried, S. H. Hastings, Ам. пат. 2401973; С. А., **40**, 6090 (1946).
55. K. C. Laughlin, Ам. пат. 2405436 (1946); С. А., **41**, 2236 (1947).
56. Англ. пат. 581746 (1946); С. А., **41**, 3477 (1947); Англ. пат. 589546 С. А., **42**, 357 (1947).
57. C. E. Kleiber, D. L. Campbell, D. E. Stines, Ch. C. Nelson, Ам. пат. 2414816; С. А., **41**, 2426 (1947); Ам. пат. 2483494 (1949); С. А., **44**, 318 (1950).
58. E. V. Murphree, Ам. пат. 2451040 (1948); С. А., **43**, 622 (1949).
59. W. R. F. Guyer, Ам. пат. 2440471; С. А., **42**, 5464 (1948).
60. R. N. Meinert, H. G. Vesterdal, Ам. пат. 2518354 (1950); С. А., **45**, 1156 (1951).
61. К. К. Kearby, Ам. пат. 2370797 (1945); С. А., **39**, 3133 (1945); Ам. пат. 2418888; С. А., **41**, 4800 (1947).
62. Англ. пат. 582498 (1946); С. А., **41**, 2425 (1947); Англ. пат. 587151 (1947); С. А., **42**, 356 (1948).
63. К. К. Kearby, Ам. пат. 2370798; С. А., **39**, 3133 (1945); Ам. пат. 2418889; С. А., **41**, 4800 (1947); Ам. пат. 2442131; С. А., **42**, 5628 (1948).
64. Англ. пат. 582759 (1946); С. А., **41**, 2425 (1947).
65. К. К. Kearby, Ам. пат. 2377083; С. А., **39**, 4080 (1945); Ам. пат. 2407373 (1946); С. А., **41**, 2886 (1947); Ам. пат. 2408146 (1946); С. А., **41**, 979 (1947).
66. C. H. Holder, Ам. пат. 2428624 (1947); С. А., **42**, 406 (1948).
67. S. D. Summerford, Ам. пат. 2436616; С. А., **42**, 7312 (1948).
68. K. A. Wright, Ам. пат. 2385484 (1945); С. А., **40**, 344 (1946).
69. C. L. Gutzeit, Ам. пат. 2408139, 2408140 (1946); С. А., **41**, 979 (1947); Ам. пат. 2449295 (1948); С. А., **43**, 370 (1949).
70. Англ. пат. 602263; С. А., **42**, 8207 (1948).
71. F. T. Eggersten, H. H. Vigue, Ам. пат. 2414585; С. А., **41**, 3113 (1947).
72. E. P. Davies, F. T. Eggersten, Ам. пат. 2460811; С. А., **43**, 5135 (1949); Ам. пат. 2461147; С. А., **43**, 7610 (1949).
73. E. W. Pitzer, Ам. пат. 2866791 (1958); РЖХим., **1961**, 5Л 197.
74. О. С. Karkalits, мл., H. F. Christmann, Ам. пат. 2958717 (1960); РЖХим., **1961**, 23Л 46.
75. L. B. Ryland, C. Z. Morgan, Ам. пат. 3006975 (1961); РЖХим., **1963**, 8Н9п.
76. К. К. Kearby, Ам. пат. 2426829 (1947); С. А., **42**, 198 (1948).
77. J. R. Owen, Ам. пат. 2554054; С. А., **45**, 10256 (1951); Ам. пат. 2982795 (1961); РЖХим., **1962**, 14Л 39.
78. G. W. Johnson, Англ. пат. 524918 (1940); С. А., **35**, 6604 (1941).
79. O. Grosskinsky, G. Hoffmann, Ам. пат. 2265641 (1941); С. А., **36**, 1958 (1942).
80. Франц. пат. 853646 (1940); С. А., **36**, 2570 (1941).
81. O. Grosskinsky, N. Roh, G. Hoffmann, Герм. пат. 743372 (1943), С. А., **40**, 763 (1946).
82. Франц. пат. 1257156 (1961); РЖХим., **1962**, 17Л 131.
83. W. A. Schulze, J. C. Hillyer, Ам. пат. 2367621; С. А., **39**, 3299; Ам. пат. 2381692, 2381693; С. А., **39**, 4886; Ам. пат. 2371850; С. А., **39**, 3533 (1945).
84. W. A. Schulze, J. C. Hillyer, H. E. Drennan, Ам. пат. 2367622, 2367623; С. А., **39**, 3299; Ам. пат. 2380876; С. А., **39**, 4887 (1945); Ам. пат. 2391646 (1945); С. А., **40**, 1863 (1946).
85. W. A. Schulze, Ам. пат. 2377579, 2377580; С. А., **39**, 4080 (1945).
86. W. A. Schulze, J. C. Hillyer, Ам. пат. 2431427; С. А., **42**, 2410 (1947); Ам. пат. 2485927 (1949); С. А., **44**, 1628 (1950).
87. W. A. Schulze, J. C. Hillyer, H. E. Drennan, Ам. пат. 2367620; С. А., **39**, 3299 (1945).
88. W. A. Schulze, J. C. Hillyer, Ам. пат. 2381691; С. А., **39**, 4886 (1945).
89. W. A. Schulze, Ам. пат. 2384645 (1945); С. А., **40**, 343 (1946).
90. E. C. Broton, A. J. Dietzler, Ам. пат. 2442319; С. А., **42**, 6106; Ам. пат. 2442320; С. А., **42**, 6107 (1948); Ам. пат. 2456367; 2456368 (1948); С. А., **43**, 2382 (1949).
91. B. Heath, Ам. пат. 254813; С. А., **45**, 3965 (1951).
92. Ch. R. Noddings, Ам. пат. 2996557 (1961); РЖХим., **1963**, 2Н18.
93. G. P. Baumann, E. A. Nirmaier, Ам. пат. 2906791 (1959); С. А., **54**, 2164 (1960); Австрал. пат. 238791; РЖХим., **1962**, 14Л 37.
94. R. P. Sahn, Ам. пат. 2957928 (1960); РЖХим., **1964**, 2Н7п; Ам. пат. 2978522 (1961); РЖХим., **1962**, 14Л 37.
95. W. W. Bray, мл., F. J. Ronzek, Ам. пат. 3092674 (1963); РЖХим., **1965**, 6Н12п.
96. P. Skalak, F. Hrnčirik, J. Stoces, Чехосл. пат. 103204 (1962); РЖХим., **1963** 18Н9п.

97. P. Skalák, M. Matas, J. Chamila, L. Janek, Чехосл. пат. 105614 (1962); РЖХим., 1964 1Н2л.
98. Англ. пат. 535329 (1941); С. А., 36, 1338 (1942).
99. Франц. пат. 840519; С. А., 33, 7814 (1939).
100. Англ. пат. 532942 (1941); С. А., 36, 1050 (1942).
101. Нем. пат. 544290 (1927); С. А., 26, 2471 (1932).
102. A. B. C. Dague, J. W. Myers, Ам. пат. 2500920; С. А., 44, 4668 (1950).
103. J. W. Myers, Ам. пат., 2576034 (1951); С. А., 46, 1756 (1952).
104. A. V. Grosse, Ам. пат., 2178584; С. А., 34, 1332 (1940).
105. A. L. Mond, Англ. пат., 546709 (1942); С. А., 37, 4930 (1943).
106. W. J. Mattox, Ам. пат., 2378649; С. А., 39, 4080 (1945).
107. E. J. Houdry, H. A. Shabaker, Ам. пат. 2399678; С. А., 40, 5066 (1946).
108. K. C. Laughlin, H. J. Ogozaly, Ам. пат. 2436721; С. А., 42, 3948 (1948).
109. R. P. Sieg, Ам. пат., 2831042; С. А., 52, 12383 (1958).
110. R. P. Sieg, E. H. Lynch, L. G. Horn, Ам. пат. 2831041; С. А., 52, 14150 (1958).
111. D. W. Wood, D. S. Maisel, J. C. Hunt, Ам. пат. 2820072; С. А., 52, 10171 (1958).
112. A. D. Green, Ам. пат. 2889383 (1958); РЖХим., 1961, 1Л31.
113. P. Bauman, F. Broich, G. Schäfer, Пат. ФРГ 1019292 (1958); РЖХим., 1960, 2065л.
114. Англ. пат. 824044 (1959); С. А., 54, 7557 (1960).
115. H. H. Heimann, T. H. Milliken, мл., D. H. Stevenson, Ам. пат. 2900429 (1959); РЖХим., 1961, 6А34.
116. D. H. Stevenson, Ам. пат. 3088986 (1963); РЖХим., 1965, 3Н7п.
117. J. F. Dempsey, Ам. пат. 2914588 (1959); С. А., 54, 5460 (1960).
118. J. F. Magness, Ам. пат. 2985696 (1961); РЖХим., 1962, 17Л30.
119. H. C. Huffmann, Ам. пат. 2393537; С. А., 40, 2161 (1946).
120. R. L. Parker, мл., H. C. Huffmann, Ам. пат. 2426118 (1947); С. А., 42, 1049 (1948).
121. Франц. пат., 1269593 (1961); РЖХим., 1962, 17Л31.
122. W. J. Mattox, Ам. пат. 2395058; С. А., 40, 3460 (1946).
123. W. R. F. Guyer, Ам. пат. 2374932; С. А., 39, 3134 (1945).
124. J. C. Morrell, Ам. пат. 2178601; С. А., 34, 1332 (1940).
125. J. C. Morrell, A. V. Grosse, Ам. пат. 2178602; С. А., 34, 1332 (1940); Ам. пат. 2313162; С. А., 37, 5075 (1943).
126. Н. К. Шевлягина, И. Я. Тюреев, А. Н. Бушин, Т. М. Троицкая, Пат. СССР 123958 (1959); С. А., 54, 9761 (1960).
127. J. B. Maerker, Ам. пат. 2946831 (1960); РЖХим., 1961, 18М262.
128. Б. П. Федоров, А. И. Смирнова, П. А. Семенов, ЖПХ, 7, 1166 (1934).
129. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ЖПХ, 14, 435 (1941).
130. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 319.
131. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Там же, 1946, 497.
132. A. V. Grosse, J. C. Morrell, J. M. Mavity, Ind. Eng. Chem., 32, 309 (1940).
133. Н. А. Щеглова, С. Я. Пшежецкий, ЖПХ, 28, 1280 (1954).
134. О. К. Богданова, А. П. Щеглова, А. А. Баландин, ДАН, 129, 1293 (1959).
135. L. H. Beakberger, K. M. Watson, Chem. Eng. Progr., 44, 229 (1948).
136. И. Я. Тюреев, В. А. Колобихин, Кинетика и катализ, 2, 429 (1961).
137. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова, Е. И. Попов, Пробл. кинетики и катализа АН СССР, Моск. совещ., 9, 45 (1956); Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 157.
138. А. А. Баландин, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, М. Б. Нейман, Е. И. Попов, Тр. Всес. научно-техн. конфер. по применению радиоакт. и стабил. изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 1957, стр. 52; Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 18.
139. А. П. Щеглова, О. К. Богданова, А. А. Баландин, ДАН, 133, № 6, 1350 (1960).
140. В. А. Колобихин, И. Я. Тюреев, ЖФХ, 35, 776 (1961).
141. K. K. Kearby, Ind. Eng. Chem., 42, 295 (1950).
142. J. C. Reidel, Oil a. Gas. J., 55, № 45, 166 (1957); № 48, 87 (1957); № 49, 114 (1957).
143. P. M. Reilly, Chem. in Canada, 5, 3, 25 (1953).
144. E. C. Britton, A. J. Dietzler, Ind. Eng. Chem., 43, 2871 (1951).
145. C. R. Noddings, S. B. Heath, J. W. Corey, Там же, 47, 1373 (1955).
146. R. J. Harbours, Proc. of the Fifth World Petroleum Congress. Section IV. Chemicals from Petroleum and natural gas, 121, 1959; Petrol., 23, 348 (1959).
147. J. Diaconescu, St. Aldescu, N. Panrea, Rev. chem., 8, 657 (1957).

148. С. Я. Пшежецкий, М. Я. Каган, А. Т. Гладышев и др., Отчеты физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова по работам 1940—1947 гг.
149. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Каучук и резина, **15**, № 4, 4 (1941).
150. V. I. Komagewsky, C. H. Riesz, Oil a. Gas J., **41**, № 19, 33, 37, 39 (1948).
151. А. А. Баландин, А. П. Щеглова, О. К. Богданова, М. Н. Марушкин, ЖПХ, **18**, 609 (1945).
152. О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова, ЖОХ, **29**, 2204 (1959).
153. И. Я. Тюреев, Н. Ф. Винник, Нефтехимия, **2**, 436 (1962).
154. Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, **28**, 1272 (1954).
155. R. C. Lassait, F. D. Parker, Petrol. Ref., **23**, 409 (1944); Oil a. Gas., J., **43**, № 28, 229 (1944); **52**, № 21, 10 (1953); Petrol. Eng., **16**, № 10, 197 (1945).
156. О. Б. Литвин, И. Л. Фридштейн, Хим. пром., **1955**, № 8, 38.
157. G. F. Hornaday, Petrol. Ref., **32**, № 9, 130 (1953); **33**, № 12, 173 (1964); Petrol. Eng., **26**, № 12, 7 (1954).
158. Ind. Eng. Chem., **31**, 327 (1955).
159. P. Baumann, Kautschuk u. Gummi, **9**, 169 (1956).
160. Revue generale du caoutchouc, **33**, 860 (1956).
161. Д. А. Большаков, Хим. пром., **1961**, 525.
162. Ю. Г. Мамедалиев, М. А. Далин, З. А. Шихмамедбекова, ДАН АзербССР, **13**, 961 (1957); Тр. Всес. совещ. по хим. переработке нефт. углеводородов в полупродукты для синтеза волокон и пластмасс, Баку, АН АзербССР, 1960, стр. 219.
163. Ю. А. Горин, А. А. Васильев, А. Н. Макашина, Хим. пром., **1958**, № 1, 1.
164. О. К. Богданова, А. П. Щеглова, А. А. Баландин, Нефтехимия, **2**, 442 (1962); Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 999, 1210, 1215.
165. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ДАН, **120**, 297 (1958).
166. А. П. Щеглова, А. А. Баландин, О. К. Богданова, ДАН, **129**, 1071 (1959).
167. J. M. Mavity, E. E. Zetterholm, Trans. Am. Inst. Chem. Engs, **40**, 473 (1944); Nat. Petr. News. Techn. Soc., **37**, 263 (1945).
168. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Н. И. Кувшинова, А. А. Еловатская, ЖОХ, **27**, 2721 (1957); Тр. Грозненск. нефтян. ин-та, сб. **23**, 174 (1960).
169. О. К. Богданова, А. П. Щеглова, А. А. Баландин, И. И. Вознесенская, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 578.
170. Ю. Г. Мамедалиев, М. А. Далин, А. З. Шихмамедбекова, ДАН АзербССР, **14**, 843 (1958).
171. О. К. Богданова, А. П. Щеглова, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 350; Тр. Всес. совещ. по хим. переработке нефт. углеводородов в полупродукты для синтеза волокон и пластмасс, Баку, АН АзербССР, 1960, стр. 233.
172. Ю. Г. Мамедалиев, М. А. Далин, Т. И. Мамедов, Д. И. Саилов, Р. Р. Гусейнова, ДАН АзербССР, **13**, 1241 (1957).
173. Ю. Г. Мамедалиев, М. А. Далин, Т. И. Мамедов, Тр. Всес. совещ. по хим. переработке нефт. углеводородов в полупродукты для синтеза волокон и пластмасс, Баку, АН АзербССР, 1960, стр. 227.
174. И. Л. Фридштейн, Ф. И. Подольская, Н. И. Бондаренко, Г. И. Вайнштейн, Е. И. Чечик, Хим. пром., **1960**, № 2, 89.
175. Д. И. Колупаева, К. П. Лавровский, А. Л. Розенталь, Нефтехимия, **3**, 177 (1963).
176. И. И. Широков, Канд. диссерт., МИТХТ, 1956.
177. Д. А. Большаков, М. И. Богданов, Уч. зап. Яросл. техн. ин-та, **3**, 65 (1959).
178. Д. И. Колупаева, К. П. Лавровский, А. Л. Розенталь, Нефтехимия, **3**, 853 (1963).
179. A. A. DiGiaco, J. B. Maerker, J. W. Schall, Chem. Eng. Progr., **57**, № 5, 35 (1961).
180. Д. А. Большаков, Уч. зап. Яросл. техн. ин-та, **5**, 93 (1960).
181. И. Я. Тюреев, Т. Л. Балашова, Кинетика и катализ, **2**, 247 (1961).
182. И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова, Б. А. Руденко, ДАН, **118**, 509; **122**, 242 (1958).
183. И. Л. Котляревский, А. Б. Фишер, А. С. Занина, М. П. Терпугова, А. Н. Волков, М. С. Шварцберг, Изв. высш. уч. завед., химия и хим. техн., **2**, вып. 4, 608 (1959).
184. Л. Б. Фишер, М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский, Изв. Сиб. отд. АН СССР, **2**, 57 (1961).
185. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Г. С. Петряева, Кинетика и катализ, **5**, 674 (1964).
186. W. Lorz, G. A. Mills, H. Shalit, T. C. Michael, Ind. Eng. Chem., **53**, 861 (1961).

Институт органической
химии АН СССР
им. Н. Д. Зелинского
Москва