

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ — 1968 г.

ТОМ XXXVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.21 : 547.31

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

В. К. Скарченко

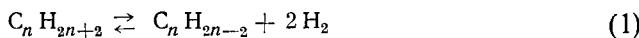
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Окислительное дегидрирование олефинов	4
1. Химический состав катализаторов	4
2. Кинетические закономерности	6
3. Механизм окислительного дегидрирования	11
III. Окислительное дегидрирование парафиновых углеводородов	18
1. Дегидрирование в присутствии кислорода	18
2. Дегидрирование в присутствии иода	22
3. Дегидрирование в присутствии кислорода и небольших добавок иода	27

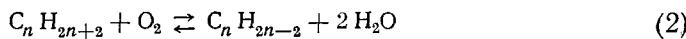
I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее внимание привлекают реакции окислительного дегидрирования, которые дают возможность получать олефины и диеновые мономеры из соответствующих более насыщенных углеводородов.

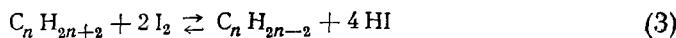
Сущность реакции окислительного дегидрирования заключается в частичном окислении водорода молекулы органического вещества без нарушения углеводородного скелета. При обычном дегидрировании парафинов превращение его в непредельные углеводороды ограничивается равновесием обратимой реакции:



Глубина дегидрирования углеводородов может быть резко увеличена путем смещения равновесия реакции за счет связывания водорода, например в виде воды:



или иодистого водорода:



Иод является значительно более активным дегидрирующим агентом, чем кислород, и окислительное дегидрирование с применением иода может представлять практический интерес, если дегидрирование сочетает-

ся с эффективным процессом регенерации иода. Израсходованный по реакции (3) иод может быть регенерирован, например, окислением образующегося иодистого водорода кислородом:



или, как это обычно делается, иодистый водород предварительно улавливается твердыми акцепторами, например окислами металлов, с образованием соответствующих иодидов:



Иодиды металлов при нагревании в токе воздуха легко разлагаются с выделением элементарного иода:



Реакции окислительного дегидрирования, в отличие от обычного дегидрирования, экзотермичны.

II. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

Значительное большинство имеющихся в литературе данных об окислительном дегидрировании олефинов относится к превращению *n*-бутиленов в дивинил и изоамиленов в изопрен. Окислительное дегидрированиеmonoолефинов в диолефины является типичной гетерогенно-катализитической реакцией. На соответствующих катализаторах при определенных условиях достигается высокая селективность превращения по суммарному уравнению:



В качестве побочных продуктов образуются небольшие количества фурана, окиси углерода, углекислого газа, ацетона, пропилена, этилена, формальдегида и др. Реакция (7) является окислительной, а не дегидрированием с последующим окислением водорода. Водород в реакционной смеси почти или совсем отсутствует и в условиях опытов не окисляется. Окисление бутана в этих условиях происходит значительно медленнее, чем бутиленов, и при этом он превращается преимущественно в CO и CO₂. При обычных условиях опытов окислительного дегидрирования *n*-бутиленов в дивинил термические реакции в пирексовом реакторе практически не идут; стальной реактор благоприятствует образованию CO₂.

1. Химический состав катализаторов

Для дегидрирования monoолефинов в присутствии кислорода предложено довольно много рецептов катализаторов: молибдаты или вольфраматы висмута¹⁻⁷, кобальта, ванадия, олова и титана⁸, теллура⁹, фосфорная кислота на окиси алюминия^{3, 5, 10}, фосфаты висмута, железа^{11, 12}, стронция, никеля, хрома и кальция^{13, 14}, вольфрама, ванадия¹⁵, индия¹⁶, фосфомолибдат и фосфовольфрамат висмута^{17, 18}, смешанные окислы сурьмы и олова^{3-5, 19-24}, титана²⁵, смешанные окислы олова и мышьяка с селеном и теллуром¹⁹, смешанные окислы железа с алюминием и хромом²⁶, основные галогениды железа, кобальта, магния, марганца^{27, 28}, золото и платина²⁹ и др.³⁰.

Употребление некоторых твердых катализаторов сочетается с введением в реакционную зону добавок галоген-³¹⁻⁴² или серу-⁴³⁻⁴⁶ содержащих соединений, распадающихся в условиях реакции с образованием галогенов или SO₂. Так, для окислительного дегидрирования monoолефинов в присутствии галоген- или серусодержащих соединений реко-

мендуются смешанные и индивидуальные окислы железа, кобальта, никеля, марганца, ванадия, молибдена, висмута, олова, кадмия, меди, фосфат магния и многие другие соединения.

Несмотря на большое количество испытанных катализаторов, опубликовано довольно мало данных, позволяющих получить их сравнительную характеристику. Некоторые типичные результаты испытания катализаторов в оптимальных условиях приведены в табл. 1. Данные табл. 1 дают возможность лишь весьма ограниченного количественного сопоставления приведенных катализаторов, так как условия испытания, со-

ТАБЛИЦА 1

Окислительное дегидрирование некоторых ненасыщенных углеводородов на катализаторах различного химического состава

Катализаторы	Исходный углеводород	Температура, °C	Молей, на 1 моль углеводорода		Выход диолефинов, %		Ссылки на литературу
			кислорода	азота, воды или др. разбавителей	на сырье	на продукт	
Молибдат висмута	1-бутен	460	1	4	74	91	1
Молибдат висмута	2-цик-бутен	494	1	4	70	82	1
Молибдат висмута	2-транс-бутен	493	1	4	66	83	1
Смешан. окислы Sb и Sn	1-бутен	405	1	8	69	90	20
Смешан. окислы Mo и Te	То же	440	1	4	67	90	47
Фосфат Ni, Ca и Cr	» »	670	1	18	57	83	13
Вольфрамат висмута	» »	470	1	4	51	78	6
Фосфат висмута	» »	500	1	2	46	80	11
Фосфат индия	» »	490			44	61	16
Сульфаты V и K с добавкой 0,4 мол. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^*$	» »	680	0,1	2,4	79	89	43
Ni + керамика при добавке 0,097 мол. NH_4I^*	2-бутен	602	0,8	14,6	87	99	42
Молибдат висмута	п-бутилены	500	0,8	4	66	88	2
Основные бромиды Fe	То же	450	0,5	5,5	67	86	27
Фосфаты Bi и Fe	» »	350			66	83	12
Смешан. окислы Sb и Sn	» »	370	1	8	65	88	25
Смешан. окислы VIII и IV гр.**	» »	430	0,8	2,3	47	76	48, 49
Кварц	» »	550	0,5	5	48	48	50
Силикагель	» »	550	0,5	5	44	45	50
Сульфаты V и K при добавках 0,4 мол. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^*$	<i>i</i> -пентены	680	0,1	2,4	64	74	43
Пятиокись ванадия при добавке 0,0275 мол. 1-иод-3-метилбутана *	2-метилбутен-2	500	0,8	12	91	94	36
Фосфаты Bi и Fe	2-метилбутен-2	380	2	17	47	64	12
Смеш. окислы Sb и Sn	2-метилбутен-2	510	1	24	36	63	25
Фосфомолибдат Bi	<i>i</i> -пентены	510	1,4	26	33	66	51
Фосфорвольфрамат Bi	<i>i</i> -пентены	500	3	6	45	70	51
Молибдат висмута	3-метилбутен-1	500	3	6	36	60	52
То же	2-метилбутен-1	520	3	6	39	60	52
» »	2-метилбутен-2	510	1,4	36	30	54	51
Молибдат кобальта на Al_2O_3	2-метилбутен-2	450	1,1	9	56		10
Молибдат висмута	этилбензол	550	0,3	1,2	23***		7

* Иод-серусодержащие соединения вводили в реактор вместе с углеводородным сырьем. В таблице указано число молей введенной добавки на 1 моль углеводорода.

** Состав катализатора не опубликован.

*** Выход стирола.

став сырья, способ приготовления и обработки катализаторов были в большинстве цитированных работ неодинаковыми. На молибденово-висмутовом катализаторе выходы диолефинов при окислительном дегидрировании отдельных изомеров бутиленов возрастают в ряду 2-транс-бутен, 2-цис-бутен, 1-бутен, а изоамиленов в ряду 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 3-метилбутен-1.

Высокие выходы дивинила (65—74%) при избирательности 83—91% были достигнуты на многих катализаторах различного состава. Для окислительного дегидрирования изопентенов в изопрен предпочтительными оказываются, в основном, те же контакты, что и для дегидрирования *n*-бутиленов. Обращает на себя внимание также тот факт, что на некоторых катализаторах (смешанные окислы сурьмы и олова, фосфаты) высокие выходы диолефинов достигаются при температурах не выше 400°. Наибольшие выходы диолефинов и избирательность наблюдаются в присутствии иод- и серусодержащих соединений. Очевидно, эти добавки сами по себе играют существенную, если не главную, роль в реакции дегидрирования. Довольно высокие выходы дивинила были получены на кварце и силикагеле, и лишь по избирательности эти контакты сильно уступают лучшим из приведенных в табл. 1.

Колобихиным и Емельяновой⁵³ исследовалось влияние соотношения висмута и молибдена, а также общего содержания окислов висмута и молибдена в катализаторе на его дегидрирующую способность. Катализаторы готовили пропитыванием силикагеля в течение одного часа при комнатной температуре комплексным раствором азотнокислого висмута и молибдата аммония в азотной кислоте. Оптимальный состав катализатора имел атомное соотношение $Bi:Mo=0,7—0,9$ и содержал 18—20 вес.% окислов висмута и молибдена. Силикагель был обработан паром и имел удельную поверхность $64 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $0,82 \text{ см}^3/\text{г}$. Аналогичное исследование висмут-вольфрамовых катализаторов⁵⁴ показало, что наибольшей активностью обладали контакты с атомным отношением $Bi:W=0,67—1,5$. Добавка фосфора до атомного отношения $Bi:P:W=12:1:12$ повышает выходы дивинила.

По данным других авторов^{55, 56}, оптимальный состав молибденово-висмутового катализатора лежит в пределах $Mo:Bi=1\div2$, и по-видимому, зависит от природы носителя и способа приготовления контакта. Образование CO_2 возрастает с увеличением содержания висмута в образце. Поэтому наиболее высокая избирательность достигается при избытке молибдена в катализаторе ($Mo:Bi=2—4$).

Колобихин с сотрудниками⁵⁷ исследовали влияние пористой структуры носителя висмут-молибденового катализатора. Испытывались четыре силикагеля различных марок с удельной поверхностью от 680 до $64 \text{ м}^2/\text{г}$. С увеличением удельной поверхности силикагелей возрастало общее превращение *n*-бутиленов, а избирательность по дивинилу уменьшалась. Уменьшение избирательности, по-видимому, может быть объяснено диффузионным торможением реакций на мелкопористых образцах⁵⁸, образующийся дивинил подвергается вторичным превращениям.

2. Кинетические закономерности

а. Температура реакции

В зависимости от свойств катализатора и условий процесса максимальные выходы дивинила и изопрена при окислительном дегидрировании соответствующих моноолефинов наблюдались при температурах 370—570°^{1, 18, 59—62}. С повышением температуры выше оптимальной воз-

растают выходы вторичных продуктов реакции, главным образом CO_2 , а также фурана и карбонильных соединений⁶².

По данным работы⁶³, в интервале 410—490° температурная зависимость константы скорости суммарного превращения *n*-бутиленов на висмут-молибденовом катализаторе определяется выражением:

$$\lg k = -\frac{13900}{4,545T} + 3,18 \quad (8)$$

Таким образом, кажущаяся энергия активации равна 13,9 ккал/моль. По данным других авторов, эта величина значительно больше. Так, по Адамсу¹ для 1-бутена при 345—500°, она равна 26 ккал/моль. Для реакций окислительного дегидрирования и горения изоамиленов кажущиеся энергии активации при 475—525° равны примерно 21 ккал/моль⁶⁴. При 340—390° для окислительного дегидрирования 1-бутена полученная величина была равна ~40 ккал/моль⁵⁶. С повышением температуры выше 390°, величина энергии активации значительно уменьшается, что, по-видимому, может быть объяснено диффузионным торможением реакции⁵⁸.

б. Время контакта

Изучение данных о превращении *n*-бутиленов на молибдате висмута, нанесенном на силикагель, в зависимости от объемной скорости⁵³ показывает, что максимум выхода дивинила при прочих равных условиях зависит от состава катализатора. На образце, содержащем 35% активного вещества, одно и то же превращение достигается при меньшем времени контакта, чем на образце, содержащем 13% молибдата висмута. При увеличении времени контакта разница в выходах дивинила и избирательности на всех образцах уменьшается.

С увеличением времени контакта выше оптимального, также как и с повышением температуры, выходы дивинила уменьшаются за счет его вторичных превращений.

в. Концентрации исходных реагентов

При увеличении молекулярного соотношения кислород : углеводород от 0,1 до 1 выходы дивинила и изопрена при дегидрировании соответствующихmonoолефинов возрастают, но при этом увеличивается также и образование побочных кислородсодержащих продуктов: углекислого газа, фурана, карбонильных и карбоксильных соединений^{53, 54, 62, 65}. Необходимым условием образования максимального выхода дивинила является наличие кислорода в отходящих газах. Чем меньше величина отношения кислород : бутилены, тем сильнее снижается активность катализатора во времени⁵³.

По данным Мельник и Тюряева⁶⁶, начальная «мгновенная» активность катализатора не зависит от концентрации кислорода, которая определяет лишь величину последующего снижения активности во времени. Уменьшение выходов дивинила со временем объясняется не только отложением углистых веществ, но главным образом изменением фазового состава висмут-молибденового катализатора. Действительно, при малых отношениях кислород : бутилены в первые минуты протекания реакции количество образующихся дивинила и углекислого газа больше того количества, которое могло бы образоваться при использовании всего подаваемого кислорода⁶⁶. Снижение активности молибденово-висмутового катализатора при уменьшении содержания в нем кислорода было показано и прямыми опытами с частичным восстановлением катализа-

тора⁶³. При частичном восстановлении высшие окислы висмута и молибдена переходят в низшие, в результате чего активность катализатора уменьшается. По данным другой работы⁶⁷, кислород решетки расходуется во время реакции даже при большом избытке его в реакционной смеси.

Таким образом, в реакциях образования дивинила и углекислого газа принимает участие и кислород катализатора. Функция кислорода газовой фазы в процессе окислительного дегидрирования двояка: поддержание активной окисленной формы катализатора и предотвращение коксообразования. Чтобы обеспечить наличие кислорода в отходящих газах в обычном проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора, на входе нужно подавать значительный избыток кислорода, однако это ведет к уменьшению избирательности из-за образования кислородсодержащих соединений. Поэтому считают⁶⁸, что для окислительного дегидрирования олефинов предпочтительны реакционные системы с внутренним перемешиванием. Действительно, в реакторе со взвешенным слоем катализатора были достигнуты более высокие показатели процесса окислительного дегидрирования бутиленов, чем в реакторе с неподвижным слоем катализатора⁶⁸.

Все сказанное здесь до сих пор о влиянии концентрации кислорода относилось к области небольших концентраций кислорода, до соотношения кислород:бутилены = 0,8–1,0. При увеличении отношения кислород:бутилены до значений больше единицы изменение концентрации кислорода не оказывает значительного влияния на выходы дивинила на молибденово-висмутовом катализаторе.

Цайлингольд с сотрудниками⁶³ кинетику дегидрирования на висмут-молибденовом катализаторе исследовал проточно-циркуляционным методом при 410–490°. Концентрации кислорода менялись в пределах от 0,30 до 6,7 мол. % и концентрация *n*-бутиленов — от 2,55 до 18,60 мол. %. Увеличение концентрации кислорода выше 1–2% (при концентрациях *n*-бутиленов в пределах 4–5) не оказывало заметного влияния на скорость реакций, т. е. в этой области концентраций наблюдался нулевой порядок по кислороду. Порядок реакции по кислороду при более низком содержании его в системе не был установлен. При не слишком малых концентрациях кислорода скорость реакции суммарного превращения *n*-бутиленов ω_1 описывается выражением:

$$\omega_1 = \frac{k_1 P_{C_4H_8}}{1 + a P_{C_4H_8}} \quad (9)$$

где k_1 — константа скорости суммарного превращения, a — постоянная, зависящая от температуры.

Адамс с сотрудниками¹ исследовали кинетику дегидрирования отдельных изомеров *n*-бутиленов на молибденово-висмутовом катализаторе в проточном реакторе. Суммарное превращение каждого из них описывается уравнением первого порядка по бутиленам. Скорость реакции для 1-бутена при 460° в несколько раз больше, чем для 2-бутенов, а из последних *цис*- более реакционноспособен, чем *транс*-бутен.

Кинетика окислительного дегидрирования моноолефинов с длиной углеродной цепи больше четырех описывается более сложными уравнениями, чем (9). Основными отличиями являются зависимость скорости реакции от концентрации кислорода и ингибирование продуктами. Так, по Адамсу⁶⁹, для 1-пентена:

$$\omega_1 = \frac{a P_{\text{угл}} P_{O_2}^{1/2}}{1 + b P_{O_2}^{1/2} + d P_{\text{диен}}} \quad (10)$$

a , b и d — постоянные.

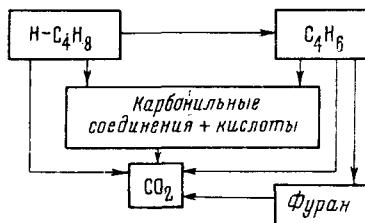
г. Влияние продуктов реакции и разбавителей

Разбавление бутиленов водой до 1:10 приводит к увеличению выходов дивинила на молибденово-висмутовом катализаторе. Избирательность при этом изменяется значительно меньше⁵⁴. Разбавление водой с целью оптимизации процесса рекомендуют и для других катализаторов^{13, 25, 70}.

При неизмененных концентрациях бутиленов и кислорода на молибденово-висмутовом катализаторе повышение концентрации воды от нуля до 40 мол. % при 410—470° не оказывает заметного влияния на скорость реакции⁶³. Такие же результаты получаются при изменении примерно в 20 раз концентрации углекислого газа и в 6 раз концентрации дивинила. Но при дегидрированииmonoолефинов с большим числом атомов углерода в цепи наблюдается торможение продуктами — диолефинами [см. уравнение (10)]. По данным Алхазова с сотрудниками⁷¹, тормозящее влияние при дегидрировании изоамиленов оказывают также добавки изобутилена.

Скорость окисления дивинила до углекислого газа на молибдате висмута описывается уравнением 1-го порядка по дивинилу и нулевого порядка по кислороду⁶³ и составляет в условиях окислительного дегидрирования приблизительно $1/20$ скорости превращения 1-бутина в дивинил¹, будучи, таким образом, соизмерима со скоростью превращения бутиленов CO и CO₂. Поэтому полученный при окислительном дегидрировании углекислый газ следует считать частично образовавшимся из дивинила.

Образование побочных продуктов окислительного дегидрирования на молибденово-висмутовом катализаторе может быть представлено параллельно-последовательной схемой⁶².



В зависимости от природы катализатора преобладающим может быть тот или иной побочный продукт. Так, на железоцинковом катализаторе⁷² основной побочной реакцией является крекинг.

д. Изомеризация

Процесс окислительного дегидрирования бутиленов на молибденово-висмутовом катализаторе сопровождается изменением изомерного состава: количество 1-бутина уменьшается, а 2-бутинов либо растет, либо мало меняется, соотношение *цис*-/*транс*-2-бутины уменьшается⁷³. Это связано с неодинаковой реакционной способностью отдельных изомеров, которая уменьшается в ряду 1-бутил-2-*цис*-бутил-2-*транс*-бутил. Для изоамиленов скорость окислительного дегидрирования уменьшается в ряду 3-метилбутил-1, 2-метилбутил-1 и 2-метилбутил-2⁵².

Изменение изомерного составаmonoолефинов может быть связано также с протекающими на многих катализаторах реакциями изомери-

зации. Интенсивность реакций изомеризации зависит от природы катализатора. По данным Рогинского с сотрудниками^{74,75}, в то время, как на висмут-молибденовом катализаторе без носителя изомеризация 1-бутена в 2-бутен очень мала, на фосфомолибдате висмута на носителе она в условиях окислительного дегидрирования проходит довольно глубоко.

Исследования зависимости изомеризующей способности молибдено-висмутовых катализаторов от соотношения Mo:Bi показывает, что скорость изомеризации оказывается наибольшей на окиси молибдена^{55,56}. Не наблюдается изомеризации в условиях окислительного дегидрирования на катализаторе из окислов VIII группы⁷⁶.

е. Влияние строения углеводородов

На неодинаковую реакционноспособность отдельных изомеров по отношению к реакциям окислительного дегидрирования мы указывали выше.

ТАБЛИЦА 2

Относительные реакционные способности олефинов при их окислении на молибдате висмута при 460°

Исходный олефин	Главный продукт	Реакционная способность по главному продукту, отнесенная	
		к одной молекуле	к одному атому водорода в аллильном положении
Пропилен	акролеин	0,11	0,037
Цис-2-бутен	бутадиен	0,26	0,043
Транс-2-бутен	бутадиен	0,19	0,032
Изобутилен	метакролеин	0,50	0,08
1-бутен	бутадиен	1,00	0,5
2-метил-2-бутен	изопрен	2,7	0,3
1-пентен	пентадиен	1,38	0,69
4-метил-1-пентен	метилпентадиен	1,6	0,8
2-пентен	пентадиен	0,43	0,086
2-этил-1-гексен	C ₈ H ₁₄	2,8	0,7
3-метил-1-бутен	изопрен	2,7	2,7
3-метил-1-пентен	метилпентадиен	1,9	1,9
3-этил-1-пентен	C ₇ H ₁₂	1,4	1,4

В табл. 2 приведены результаты Адамса⁶⁹ по исследованию сравнительной реакционной способности отдельных углеводородов C₃—C₈. Реакционная способность выражена в относительных единицах по отношению к 1-бутену. Реакционная способность аллильных связей C—H возрастает в ряду: первичная, вторичная, третичная. Замещение у любого винильного атома углерода увеличивает реакционную способность олефина. Увеличение длины цепи повышает реакционную способность вторичного аллильного атома водорода (1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен), но понижает реакционную способность третичного аллильного атома водорода (3-метил-1-бутен, 3-метил-1-пентен, 3-этил-1-пентен).

При окислении на молибдате висмута таких молекул, которые содержат менее четырех атомов углерода в цепи (пропилен, изобутилен) вместо диолефинов образуются ненасыщенные альдегиды. В случаеmonoолефинов, легко дегидрирующихся до диолефинов, карбонильные соединения образуются в качестве побочных продуктов. Значительные количества мононенасыщенных альдегидов получаются при окислении монозамещенных изобутиленов.

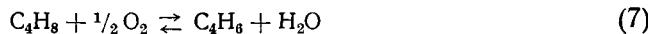
Некоторые отклонения от указанных закономерностей находят вполне естественное объяснение. Например, циклопентен превращается только в продукты полного окисления, то-видимому, из-за чрезвычайно высокой реакционной способности циклопентадиена. Конъюгированные диолефины образуются со значительно большей скоростью, чем конъюгированные олефиновые альдегиды из той же молекулы.

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле возрастает торможение реакции продуктами: диолефинами и альдегидами. Ингибирование продуктами проявляется главным образом в снижении активности без существенного изменения избирательности катализатора.

3. Механизм окислительного дегидрирования

а. Сходство реакции окислительного дегидрирования *n*-бутиленов с реакциями окисления пропилена в акролеин и окислительного аммонолиза

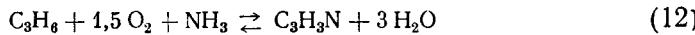
Наблюдается глубокая аналогия между реакциями окислительного дегидрирования бутиленов:



окислением пропилена в ненасыщенный альдегид — акролеин:



и окислительным аммонолизом пропилена с образованием акрилонитрила:



Все указанные реакции хорошо протекают на молибдате висмута. В значительных интервалах концентраций скорости их на этом катализаторе описываются уравнением 1-го порядка по исходному моноолефиру и нулевого порядка по кислороду^{77,78}. Для всех реакций наблюдается падение активности катализатора при недостатке кислорода, примерно одинаковая температурная зависимость выхода акролеина и ди-винила по реакциям (7) и (11), близкие величины кажущихся энергий активации этих реакций¹, а также равенство кинетического изотопного эффекта при превращении дейтерированного пропилена в акролеин и акрилонитрил⁷⁷.

Реакции (7), (11), (12) характеризуются общими особенностями: а) исходная молекула углеводорода содержит по крайней мере одну двойную связь $\text{C}=\text{C}$, которая не разрывается при реакции; б) по крайней мере одна из алифатических $\text{C}-\text{H}$ -связей, разорванных в реакции, находится в аллильном положении. Катализаторами таких реакций, называемых иногда аллильными окислительными реакциями, являются окислы переходных металлов.

Ко времени начала широких исследований по окислительному дегидрированию олефинов реакция окисления пропилена в акролеин была в значительной степени изучена, и это сыграло определенную роль в выяснении механизма окислительного дегидрирования. Сходство в кинетике реакций (7), (11) и (12) указывает на общность лимитирующей их скорость стадии. Первый порядок по олефину при нулевом по кислороду при $P_{\text{O}_2} > (P_{\text{O}_2})_{\text{min}}$ говорит об обязательном участии в лимитирующей стадии олефина.

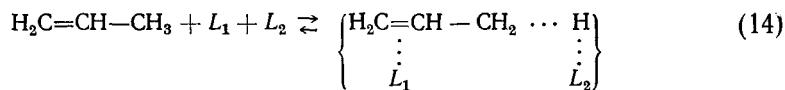
б. Механизм окисления пропилена в акролеин

Адсорбция реагентов. По современным данным реакция между пропиленом и кислородом протекает на поверхности катализатора. Оба реагента достаточно хорошо адсорбируются на поверхности таких катализаторов, как окислы молибдена или висмута. Адсорбция кислорода, по крайней мере, частично сопровождается диссоциацией на активных центрах поверхности L :

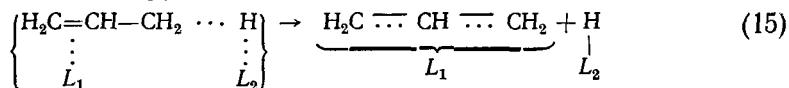


Адсорбция пропилена на висмут-молибденовом катализаторе сопровождается диссоциацией и, вероятно, происходит на двух адсорбционных центрах поверхности.

Можно предположить, например⁷⁸, что переходное образование, предшествующее диссоциации, образуется при взаимодействии молекулы пропилена с двумя активными центрами, при котором образуется поверхностный π -комплекс между одним активным центром катализатора и двойной связью пропилена и водородом метильной группы и вторым активным центром катализатора:

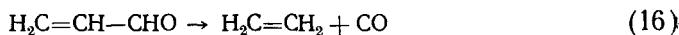


Образовавшаяся переходная структура в результате ослабления связи $C-H$ в метильной группе способна к диссоциации:



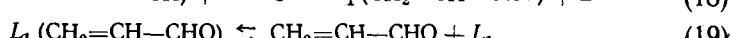
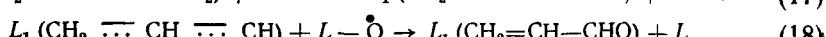
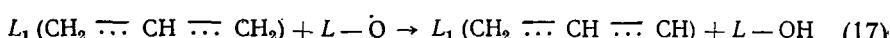
Экспериментальные подтверждения. Приведенная картина в общих чертах подтверждается экспериментальными данными по исследованию хемосорбции пропилена, окисления и окислительного аммонолиза пропилена, меченного радиоактивным углеродом и дейтерием.

Адсорбцию пропилена уже при 300° практически нельзя изучить из-за разложения ее на поверхности висмут-молибденового катализатора⁷⁹. Захтлер⁸⁰ исследовал окисление на висмут-молибденовом катализаторе $1-C^{14}$, $2-C^{14}$ и $3-C^{14}$ -пропиленов в акролеин. Образовавшийся продукт разлагался фотохимически на этилен и окись углерода:

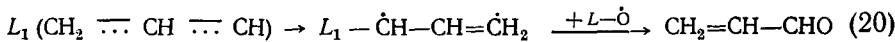


Полученные результаты говорят в пользу того, что углеродный атом альдегидной группы происходит с равной вероятностью как из метильной, так и из метиленовой группы исходного пропилена. К такому же выводу об эквивалентности обоих крайних атомов углерода привели исследования окисления $1-C^{13}$ -пропена-1 на дейтерированном фосфорно-висмут-молибденовом катализаторе⁸¹ и 1 -пропена-1-D и 1 -пропена-3-D на молибдате висмута⁷⁷.

Дальнейшие превращения. Поверхностный углеводородный комплекс $L_1(CH_2 \cdots CH \cdots CH_2)$ способен к дальнейшим превращениям, в частности — потере следующего атома водорода или присоединения кислорода. Образование акролеина может произойти в результате, например, таких превращений:



или поверхностный ненасыщенный углеводородный комплекс проходит через промежуточные стадии изомеризации в поверхностные радикалы, например:



Приведенные предположения о возможной схеме превращения, адсорбированного аллилрадикала в акролеин согласуются с данными по измерению кинетических изотопных эффектов при окислении кислородом пропиленов, дейтерированных при крайних атомах углерода⁷⁷. Наблюдаемый изотопный эффект оказался больше, чем он должен был бы быть, если бы атака кислородным атомом была направлена непосредственно на крайний атом углерода аллильного радикала, так как в последнем случае тот факт, находится ли при атакуемом атоме углерода Н или D, не имел бы существенного значения.

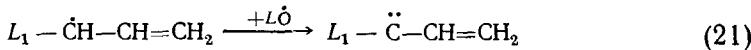
Лимитирующая стадия. Исходя из кинетических данных и аналогии между реакциями (7), (11) и (12), в качестве наиболее медленной стадии этих реакций принимается стадия диссоциативной адсорбции олефинового углеводорода. Нулевой порядок реакций (7), (11) и (12) по кислороду означает, что скорость адсорбции кислорода при $P_{\text{O}_2} > (P_{\text{O}_2})_{\text{min}}$ достаточно велика, чтобы компенсировать затрату на превращение кислорода поверхности катализатора.

Итак, чтобы катализировать реакции аллильного окисления, контакт должен обладать способностью к разрыву С—Н-связи в метильной группе, предохраняя в то же время от окисления двойную связь исходного олефина. Если адсорбция последнего настолько прочна, что приводит к разрыву двойной связи, то образуются продукты деструктивного окисления: ацетальдегид, муравьиный альдегид, углекислый газ и др.

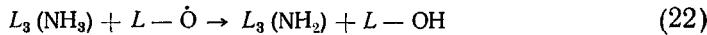
в. Механизм окислительного аммонолиза пропилена

Первые стадии реакции окислительного аммонолиза и окисления пропилена в акролеин, как сказано выше, можно считать тождественными.

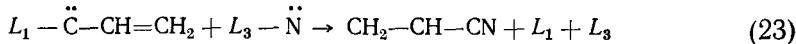
По Адамсу⁷⁷, различие в механизме начинается после отрыва второго атома водорода от адсорбированного углеводородного радикала. Ненасыщенный поверхностный радикал $L - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH} = \text{CH}_2$ в присутствии аммиака, вместо присоединения кислорода (20), теряет еще один атом водорода при том же углеродном атоме:



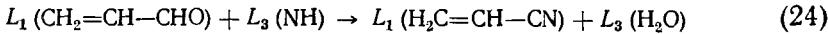
В свою очередь, аммиак, адсорбированный в присутствии кислорода, также подвергается окислительному дегидрированию:



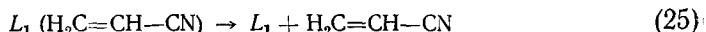
и т. д. до образования хемосорбированных радикалов NH и N, после чего следует реакция присоединения, продуктом которой является акрилонитрил:



По мнению Гельбштейна с сотрудниками⁷⁸, акрилонитрил образуется последовательно через стадию промежуточного образования акролеина:



с последующей десорбцией:

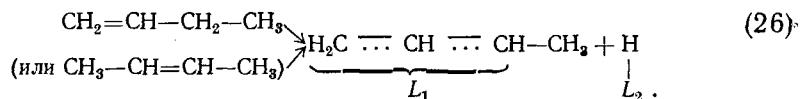


Кинетическое уравнение, выведенное из предположения о последовательном образовании акрилонитрила через промежуточный продукт акролеин⁷⁸, качественно подтверждается экспериментальными данными.

Образование продуктов деструктивных реакций: ацетальдегида, муравьиного альдегида, синильной кислоты, ацетонитрила, углекислого газа и др., происходит, возможно, на катализитических центрах с более прочной адсорбцией пропилена, сопровождающейся разрывом двойной связи.

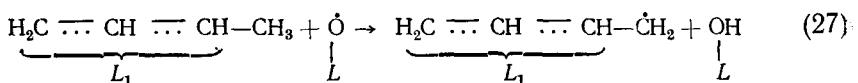
г. Механизм окислительного дегидрированияmonoолефинов

Для окислительного дегидрирования в диолефин молекула исходного олефина должна содержать не менее четырех атомов углерода. По аналогии с пропиленом, адсорбция *n*-бутиленов может быть представлена следующим образом:

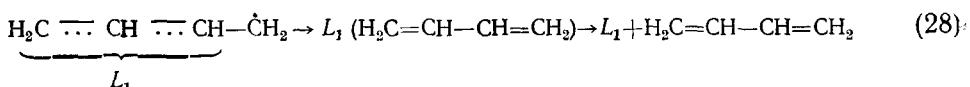


Связи С — Н более легко разрушаются при вторичном аллильном атоме углерода, чем при первичном, поэтому диссоциативная адсорбция 1-бутена идет быстрее, чем 2-бутена.

При окислительном дегидрировании *n*-бутиленов отрыв второго атома Н от адсорбированной углеводородной молекулы происходит не от аллильной группы, как в случае окисления пропилена в акролеин (17), а от метильной группы⁷⁷.



и далее



Отрыв атома Н от метильной группы осуществляется, по-видимому, значительно легче, чем от аллильной группы, то есть возможность образования коньюгированного диолефина гораздо более предпочтительна, чем образование соответствующего альдегида. Значительные количества альдегидов образуются только из олефинов, разветвленных при винильном атоме⁶⁹.

Кроме образования диолефина или альдегида возможна также рекомбинация аллильного радикала с водородным атомом, первоначально оторванным от молекулыmonoолефина. В этом случае образуется первоначальный олефин или один из его изомеров по двойной связи (26). Однако изомеризация на таких катализаторах, как молибдат висмута, протекает значительно медленнее, чем окислительное дегидрирование.

В качестве наиболее медленной стадии реакций окислительного дегидрирования monoолефинов в диолефины, так же как и для реакций

образования ненасыщенных альдегидов и окислительного аммонолиза должна быть принята диссоциативная адсорбция исходного олефина. Кроме сходства в кинетике этих трех реакций, в пользу такой точки зрения свидетельствует также неодинаковая реакционная способность отдельных изомеров *n*-бутиленов. Скорость окислительного дегидрирования возрастает в ряду *транс*-2-бутен-*цикло*-2-бутен-1-бутен, а между тем, начиная со стадии существования адсорбированного аллила, отдельные изомеры *n*-бутилена уже неразличимы (26).

Скорость диссоциативной адсорбции обусловлена прочностью связи С — Н, разрываемой при образовании аллильного радикала из молекулы исходного олефина. В соответствии с величинами энергий отрыва аллильного водорода радикалами скорость реакции окислительного дегидрирования возрастает в ряду первичный — вторичный — третичный аллильный водородный атом в молекулеmonoолефина. Увеличение скорости в ряду первичный — вторичный — третичный аллильный водород наблюдается также и для образования аллильного карбоний-иона, что согласуется с имеющимися данными⁸² о том, что адсорбированные углеводородные радикалы на поверхности катализаторов окисления заряжены положительно.

д. Влияние природы катализатора

В настоящее время различия катализитического действия окислов, обусловленные их химической природой, остаются еще мало понятными. Имеющиеся в литературе данные о зависимости активности и избирательности некоторых катализаторов окислительного дегидрирования олефинов от химического состава были рассмотрены в разд. II, 1. Связь катализитического действия с составом катализатора для других окислительных реакций, в частности для окисления пропилена в акролеин и окислительного аммонолиза, можно найти, например, в⁸²⁻⁸⁵. Некоторые новые результаты будут здесь нами рассмотрены.

Беленский с сотрудниками⁸⁶ сравнивали влияния соотношения молибдена и висмута на катализитическую способность по отношению к реакциям окисления пропилена в акролеин и окислительного дегидрирования бутиленов и изоамиленов. Оптимальный состав катализатора оказался одинаковым для всех трех реакций и соответствовал атомному соотношению Mo : Bi = 2. Полученные результаты следует рассматривать как еще одно подтверждение правильности представлений о тождественности активных центров катализаторов рассматриваемых реакций.

По данным других работ, атомное соотношение Mo : Bi в наиболее активных катализаторах было от 1 до 2 и зависит, по-видимому, от способа приготовления катализатора и присутствия других веществ, в частности носителя.

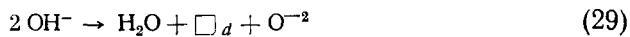
Система Mo — Bi образует несколько химических соединений. Наиболее высокой активностью к реакциям окисления пропилена в акролеин и окислительного аммонолиза в акрилонитрил среди смешанных окислов молибдена и висмута обладает фаза $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$, что отвечает атомному соотношению Mo : Bi = 1^{79, 87, 88}. Авторами⁸⁹ не было обнаружено образования фазы состава Mo : Bi = 1, тем не менее образцы именно с таким соотношением компонентов оказались наиболее активными в реакции окислительного дегидрирования⁵⁶. Атомному соотношению 1 : 1 соответствует также оптимальный состав висмут-вольфрамовых катализаторов⁹⁰, а для сурьмяно-оловянных в наилучших

катализаторах атомное соотношение равно $\text{Sn} : \text{Sb} = 1/8$. Каталитическая активность различных вольфраматов висмута отличается друг от друга меньше, чем молибдатов висмута. Наиболее активная форма вольфрамата менее активна, чем молибдата висмута.

О природе активных центров, ответственных за хемосорбцию и катализ при окислительном дегидрировании олефинов, имеется еще очень мало данных. По мнению Захтлера и де-Бура⁸⁰, при диссоциативной адсорбции олефинов на окислах образуется связь между одним из атомов углерода и поверхностным кислородным атомом. По Трепнелу⁹¹, диссоциативная адсорбция углеводородов происходит на металлических ионах, обладающих незаполненной d -оболочкой. В последнем случае двухточечная диссоциативная адсорбция олефина может происходить, например, на дублете, состоящем из атомов молибдена и висмута. Такое предположение выглядит обоснованным, если учесть, что при атомном соотношении $\text{Mo} : \text{Bi} = 1$ катализаторы являются активными. Центр, вызывающий разрыв двойной связи и ответственный за деструктивное окисление, может быть таким же по составу (атом молибдена или висмута), но отличается большей энергией донорно-акцепторного взаимодействия с молекулой олефина.

Строева и Гельштейн с сотрудниками⁹² исследовали связь состава висмут-молибденовых, кобальт-молибденовых и сурьмяно-оловянных катализаторов и их электрических свойств с активностью в реакциях избирательного окисления $\text{C} - \text{H}$ -связи. Из полученных данных следует, что для всех трех бинарных систем физико-химическая природа промотирующего действия второго окисла различна. В системе $\text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ промотирующим эффектом сопровождается образование в системе химического соединения с атомным соотношением $\text{Mo} : \text{Bi} = 1$. По мнению авторов, активный центр представляет собою дублет из атомов молибдена и висмута. В системе $\text{MoO}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$ промотирующий эффект кобальта связан с увеличением удельной поверхности: молибдат кобальта не обладает каталитическими свойствами и выполняет роль носителя. Активный центр может состоять из двух атомов молибдена. В системе $\text{Sb}_2\text{O}_4 - \text{SnO}_2$ возможная роль олова заключается в повышении концентрации наиболее окисленного состояния катионов сурьмы, а также развитии внутренней поверхности катализатора. Активный центр может состоять из двух атомов сурьмы.

Батист, Липенс и Шуит⁵⁶ предполагают, что образование промежуточной аллильной структуры на поверхности молибденово-висмутового катализатора происходит на вакантном месте для аниона, возникающем в результате удаления с поверхности гидроксилов, образовавшихся при реакциях избирательного окисления (17), (21) и др.:



\square_d — вакантное место для аниона.

Адсорбированный аллил-радикал связан с ионом молибдена π -связью. По мнению авторов⁵⁶, промотирующее действие висмута связано с облегчением дегидроксилирования и восстановляемости катализатора.

В ряде работ были предприняты попытки установить какие-либо корреляции между каталитическими и другими физико-химическими свойствами катализаторов, связанными с подвижностью их ионов и электронов. Захтлер и де-Бур⁸⁰ сопоставляли активность, селективность и восстанавливаемость катализаторов, а Гельштейн и Марголис с сотрудниками^{78, 87, 80} — каталитические свойства и работу выхода электрона.

По данным ⁸⁷, для смешанных окислов висмута и молибдена максимальная работа выхода электрона наблюдалась при атомном соотношении 6:4, т. е. приблизительно соответствовала наиболее высокой активности катализатора. Однако, по другим данным ⁷⁸, не наблюдается симметрии между работой выхода и каталитической способностью по отношению к окислению пропилена в акролеин и окислительному аммонолизу. К такому же выводу пришли и авторы ⁹⁰ при аналогичном исследовании висмут-вольфрамовых катализаторов.

По данным ⁸⁰, превращение пропилена и избирательность по акролеину грубо коррелируются с восстановляемостью катализаторов. Восстановляемость (табл. 3) определялась как величина, обратная абсолютной температуре, при которой достигается скорость восстановления 7,4 ммол водорода на 1 г катализатора в час, $T_{7,4}$. В условиях опытов основными продуктами окисления были акролеин, CO и CO₂. С увеличением восстановляемости катализаторов общая степень превращения пропилена возрастает, а избирательность по акролеину уменьшается.

ТАБЛИЦА 3
Зависимости окисления пропилена от восстановляемости катализаторов

Металлы, образующие окисел	Восстановляемость, 10^3 , град^{-1}	Выходы продуктов окисления пропилена при 520°, %		
		общее превращение	акролеина	избирательность по акролеину
Mo, осажденный при 98°	1,17	2	2	70
Mo, осажденный при 20°	1,29	16	9	59
Mo — Bi	1,51	66	55	84
W — Bi	1,52	55	32	58
Mo — Co	1,54	28	9	32
Sn — Sb — Mo	1,70	29	13	46
Mo — Cu	1,73	55	28	50
Mn	2,02	~100	~0	~0

Существование зависимости между каталитической способностью и восстановляемостью катализатора можно связать с тем, что способность окисла к восстановлению отражает подвижность входящего в его состав кислорода, который принимает участие в каталитических актах окисления пропилена. Малая подвижность является причиной низкой активности катализатора. Наоборот, если подвижность кислорода слишком велика, то это благоприятствует образованию продуктов полного окисления углеводорода: для избирательного окисления связи C—H подвижность кислорода должна иметь определенную оптимальную величину.

Авторами ⁸⁰ получено кинетическое уравнение теории абсолютных скоростей при таких основных допущениях: а) углеводород и кислород конкурируют за адсорбцию; б) скорость адсорбции кислорода значительно превышает скорость потребления его по реакции (11), в) углекислый газ и окись углерода образуются из акролеина. Указанное кинетическое уравнение качественно согласуется с экспериментальным фактом зависимости активности и избирательности от восстановляемости катализаторов.

III. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ.

Окисление парафиновых углеводородов кислородом, в отличие от моноолефинов, дает лишь небольшие выходы продуктов дегидрирования. Поэтому много внимания было посвящено окислительному дегидрированию под действием более эффективных реагентов, чем кислород, и в первую очередь, иода. С применением иода удалось получить достаточно высокие выходы и избирательность по продуктам дегидрирования.

Рассмотрим сначала окислительное дегидрирование кислородом.

1. Дегидрирование в присутствии кислорода

Окислительное дегидрирование парафиновых углеводородов, также, как олефинов, является окислительной реакцией, а не реакцией дегидрирования, сопровождающейся последующим окислением водорода. Наряду с продуктами дегидрирования, в зависимости от условий опыта, образуются в том или ином соотношении кислородосодержащие соединения и продукты крекинга. Реакции окисления являются радикально-цепными и протекают, главным образом, в объеме реакционной системы. В отличие от олефинов, для окислительного дегидрирования парафиновых углеводородов неизвестны твердые катализаторы, которые бы оказывали эффективное избирательное дегидрирующее действие. Использованные контакты были способны лишь к сравнительно небольшому повышению выходов продуктов дегидрирования.

а. Низко- и высокотемпературное окисление углеводородов

Большинство углеводородов окисляется при температурах $\sim 300^\circ$ и ниже, причем механизм этого окисления во многих отношениях коренным образом отличается от механизма окисления при более высоких температурах. При низкотемпературном окислении углеводородов образуются главным образом альдегиды, кетоны, спирты, окись и двуокись углерода; при высокотемпературном окислении основными реакциями становятся крекинг и дегидрирование. При обычно применяемых условиях переход от низко- к высокотемпературному механизму большей частью наблюдается в интервале 350—500°. Этот интервал сравнительно мало зависит от индивидуальности углеводорода, так что, по-видимому,

ТАБЛИЦА 4

Образование олефинов при окислении некоторых насыщенных углеводородов

Исходный углеводород	Молей кислорода на 1 моль углеводорода в сырье	Температура, °C	Давление, атм	Дегидрирование в моно-олефины, %		Ссылки на литературу
				на сырье	на продукт	
Этан	0,3	680	1	50	62	101
Пропан	0,23	700	1	15	25	101
Пропан	0,17	540	1	16	56	102
Пропан	0,5	465	0,4	20	49	95
Пропан	1	350	0,4	13	25	95
<i>n</i> -Бутан	0,1	500	0,55	7	35	103
<i>n</i> -Пентан	1	500	1	10	25	104
Изопентан	0,5	400	1	9	30	105
Циклогексан	2,7	400	1	15*		106

* Выход циклогексена.

окисление многих парафиновых углеводородов протекает в результате аналогичных процессов. В температурной области перехода от одного механизма к другому наблюдается аномальный температурный коэффициент скорости окисления: с повышением температуры скорость реакции в переходной области проходит через минимум.

О количестве образующихся непредельных углеводородов в зависимости от условий опыта можно найти данные во многих работах⁹³⁻¹⁰⁷. Некоторые из них приведены в табл. 4: С ростом температуры окисления бутана от 300 до 700° выход кислородсодержащих соединений уменьшается, этилена и пропилена увеличивается, а бутиленов проходит через максимум¹⁰⁷. Образование кислородсодержащих органических продуктов также сильно снижается с уменьшением отношения кислород: углеводород. Например, при соотношении кислород: бутан $\leq 0,1$ при 500° практически единственным кислородсодержащим соединением является вода¹⁰³. При гомогенном окислении парафиновых углеводородов, кромеmonoолефинов, образуются иногда небольшие количества диолефинов¹⁰⁴, а при высокотемпературном окислении этана — ацетилена⁹⁸.

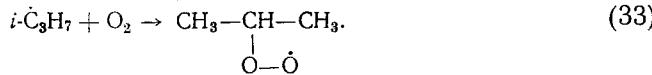
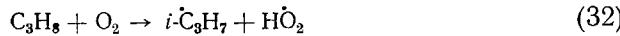
Полученные выходы диолефинов не были ограничены равновесием: равновесные выходы диолефинов при окислении парафиновых углеводородов кислородом при температурах $\sim 500^\circ$ атмосферном давлении и эквивалентном составе исходной смеси могут достигать до 100%¹⁰⁸.

б. Механизм высокотемпературного окисления

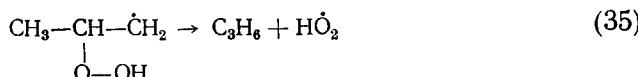
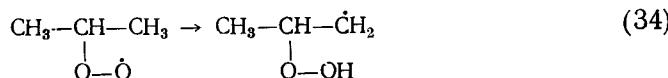
Механизм образования олефинов в условиях гомогенного окисления парафиновых углеводородов уже продолжительное время является предметом дискуссии. Одной из наиболее удачных схем окисления парафиновых углеводородов в настоящее время можно считать схему окисления пропана Штерна⁹⁵. В соответствии с этой схемой образование пропилена есть результат отрыва молекулой кислорода атома водорода от пропана и последующего распада образующегося пропильного радикала на пропилен и водородный атом:



Такое направление реакции все же представляется мало вероятным ввиду высокой энергии активации (~ 40 ккал/моль) стадии (31). Поэтому Семенов¹⁰⁹ предложил следующий механизм превращения пропана в пропилен:

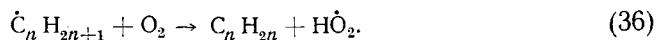


Образующийся перекисный радикал после изомеризации распадается с образованием пропилена:



Однако эта схема, в свою очередь, встретила возражения ⁹⁵, так как она приводит к не менее серьезному несоответствию с экспериментальными данными. В частности, соотношение между скоростями образования органических продуктов, содержащих и не содержащих кислород, должно было бы быть гораздо больше, чем это наблюдается на опыте ⁹⁵.

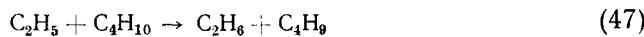
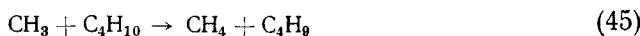
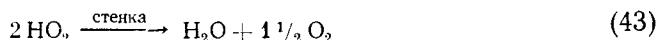
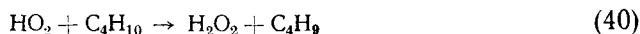
Большинство современных авторов принимает в качестве второй стадии превращения отрыв кислородной молекулой атома водорода от алкильного радикала ^{103-105, 110-112}:



Эплбай с сотрудниками ¹⁰³ получили для превращения *n*-бутана при небольших соотношениях кислород: бутан уравнение:

$$\cdot \frac{d [C_4H_{10}]}{d\tau} = k [C_4H_{10}]^{3/2} [O_2]^{1/2}. \quad (37)$$

Кинетические данные получены проточным методом при 485—525° (τ — время контакта). Уравнение (37) выводится методом стационарных концентраций из следующего механизма:

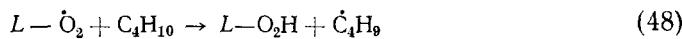


в. Влияние твердой поверхности

Как видно из уравнений (38) — (47), приведенный механизм окислительного дегидрирования и крекинга предполагает отрыв цепей на стенах. В действительности, однако, при окислительных реакциях углеводородов на стенах реактора происходит, вероятно, не только отрыв, но и зарождение цепей.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по влиянию стекла на превращение парафиновых углеводородов в присутствии кислорода крайне отрывочны и немногочисленны. Но из них можно, несомненно, заключить, что поверхность стекла существенно влияет на реакции, и что, в зависимости от условий опыта и природы стекла, последняя может как замедлять, так и ускорять превращение. Инициирующее влияние поверхности может быть связано, например, с тем, что она

облегчает отрыв атома водорода от углеводородной молекулы в результате хемосорбции кислорода:



Возможный механизм дальнейшего превращения моноолефина в диолефин рассмотрен в II, 3, г.

Мартин и Никлос^{113, 114} исследовали влияние стенки реактора на пиролиз пропана и изопентана в присутствии добавок кислорода (до 2%). Опыты проводили в статическом реакторе при начальных давлениях углеводородов 25—50 мм рт. ст. и 480—550°. Пиролиз пропана протекает с образованием основных продуктов: пропилена, этилена, метана и водорода. При пиролизе изопентана образуются главным образом продукты крекинга. При увеличении отношения поверхность: объем ($S : V$) реактора, скорость реакции уменьшается, что говорит об ингибирующем влиянии стенок пирексового реактора. Промывка хромовой смесью и предварительная обработка парами воды ускоряли реакции пиролиза, а покрытие стенок реактора KCl и PbO — замедляло их.

В работе¹⁰⁵ сравнивали превращение изопентана в изопентены при 400° в реакторах из кварца, нержавеющей стали и кварца, покрытого тонким слоем серебра. Наименьший выход изопентена наблюдался в реакторе со стенками, покрытыми слоем серебра, который, к тому же, сильно разрушался в процессе реакции.

По данным¹¹⁵, кварцевая насадка несколько ускоряет реакцию дегидрирования диэтилбензолов в дивинилбензолы в присутствии перекиси водорода, которая в условиях реакции разлагается с образованием кислорода. О благоприятном влиянии кварцевой поверхности на дегидрирование говорит и патент¹¹⁶, согласно которому рекомендуется контактировать *n*-бутан с чередующимися слоями активированного угля и кварца. Правда, при этом лишь ~8% исходного углеводорода превращается в *n*-бутилены, но достигается довольно высокая избирательность (64%).

Различными исследователями делались попытки повысить выходы продуктов окислительного дегидрирования путем применения других твердых контактов. По патентам^{117, 118} в качестве катализатора рекомендуется окись ванадия, «или смесь ее с окислами олова, кобальта, хрома, марганца, урана, вольфрама, свинца, висмута или цинка». В оптимальных условиях (температура 400°, соотношение *n*-бутан : O₂ : разбавитель = 1 : 1 : 9) получается ~10% бутиленов и всего лишь 1,9% дивинила. Однако избирательность по олефинам ~85%. По патентам^{119, 120} рекомендуются фосфаты кальция и никеля, на которых были достигнуты выходы 6% дивинила и 2% бутиленов. В качестве катализаторов окислительного дегидрирования парафиновых углеводородов в присутствии кислорода рекомендуются также окислы железа, марганца или германия и хлориды кальция или лития¹²¹.

Авторы патентов^{122, 123} утверждают, что на фосфомолибдате натрия при применении его во взвешенном слое с прерывистым контактированием в течение 100 минут 17% исходного *n*-бутана превращается в дивинил. Образование столь значительных количеств диолефинов связано с природой катализатора, по-видимому, в меньшей степени, чем с реакционным устройством или другими факторами, действовавшими в процессе.

Из рассмотренных данных следует, что в большинстве случаев получаемые на твердых контактах выходы олефинов близки к таковым в

пустом реакторе (табл. 4), а избирательность в случае применения твердых контактов достигается значительно более высокая. Это говорит о том, что роль твердого контакта может заключаться в подавлении побочных реакций. Это, прежде всего, может относиться к реакциям крекинга.

г. Влияние добавок радикалообразующих веществ

Реакции окислительного дегидрирования парафинов, также как и слефинов, способны значительно ускоряться под действием небольших добавок некоторых веществ, легко образующих свободные радикалы. Так, при добавлении иода в реакционную смесь, содержащую парафиновый углеводород и кислород, выходы продуктов дегидрирования резко возрастают^{108, 124-126}. Кроме иода, реакция окислительного дегидрирования кислородом активируется также другими галогенами или веществами, распадающимися с их образованием: галоидоводородными кислотами и галогенидами аммония¹²⁷, алкилгалогенидами¹²⁸ или пропусканием реакционной смеси через расплавленные галогениды; например, иодистые литий, свинец, кадмий и др.¹²⁹⁻¹³¹.

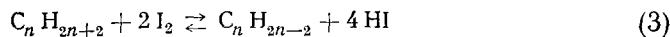
Добавки озона при температурах выше 400° также увеличивают выходы продуктов дегидрирования парафинов¹⁰⁵, наоборот, при более низких температурах озон замедляет дегидрирование. Ингибирующее влияние на дегидрирование бутана оказывают также добавки бутиленов^{76, 103}. Более подробно окислительное дегидрирование парафинов в присутствии кислорода и небольших добавок радикалообразующих веществ будет рассмотрено в п. 3.

2. Дегидрирование в присутствии иода

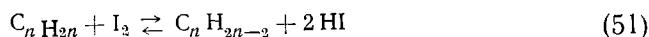
Способ окислительного дегидрирования с помощью иода был предложен в ряде патентов, главным образом в 1958—1959 гг.^{30, 132}.

а. Дегидрирование без акцептора и кислорода

Релей с сотрудниками¹³³ исследовали реакции иода с парафинами от C₂ до C₅ циклопентаном и метилцикlopентаном при температурах 495—685°, молярных соотношениях иод: углеводород от 0,4 до 4,6 и различных временах контакта. Основными реакциями в этих условиях были реакции дегидрирования:



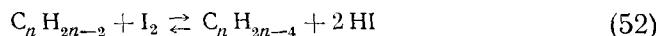
и



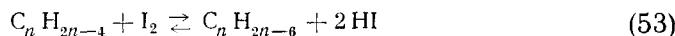
Иодистый водород образуется в количестве, почти эквивалентном прореагировавшему иоду. В качестве побочных продуктов были обнаружены органические иодиды и продукты полимеризации.

Равновесные выходы продуктов дегидрирования пропана и изобутана при реакции с иодом можно найти в работах^{134, 135}, а n-бутана и изопентана — в^{136, 137}. С повышением температуры выше примерно 450° соотношение диолефины:моноолефины значительно возрастает, однако при температурах ниже 600° преобладают моноолефины. С увеличением времени контакта до достижения равновесия выходы продуктов дегидрирования возрастают, причем соотношением диолефины:моноолефины уменьшаются (табл. 5)¹³⁸.

Если исходный парафиновый углеводород содержит в цепи шесть и больше углеродных атомов, то, наряду с олефинами, образуются ароматические углеводороды¹³⁸⁻¹⁴⁰.



и



(при $n \geq 6$). С увеличением соотношения иод : гексан от 0 до 2 при 500° превращение в продукты дегидроциклизации возрастает¹³⁸. При небольших соотношениях иод : гексан (до 0,1—0,15) преобладающими продуктами являются углеводороды $C \leq 5$.

ТАБЛИЦА 5

Влияние времени контакта при 550°

Реагенты	иод : <i>n</i> -бутан = 1,3			иод : изопентан = 1,6		
	Время контакта, сек.	1,3	равновесный	1,3	2,6	равновесный
Превращенный	0,7	1,3	равновесный	1,3	2,6	равновесный
$C_n H_{2n+2}$, %	51	76	82	69	90	92
$C_n H_{2n-2} / C_n H_{2n}$	0,38	0,28	0,24	0,42	0,28	0,27
Выход $C_n H_{2n-2}$, %	14	16	16	19	18	20

*Те же продукты дегидрирования, что и при реакции парафиновых углеводородов с иодом (моно- и диолефины, ароматические соединения и др.), могут быть получены, если вместо иода взять бром¹⁴¹.

б. Кинетика дегидрирования

Тераниши и Бенсон¹⁴² исследовали кинетику дегидрирования изобутиана иодом в статическом реакторе при 250—310°. Индукционного периода не наблюдалось. Кинетика реакции описывается уравнением:

$$\frac{[i-C_4H_{10}] (1 - B)}{2S} = a_1 + a_2 \frac{[HI]}{[I_2]^{1/2}} + b \frac{[HI]}{[I_2]} \quad (54)$$

где $B = \frac{[i-C_4H_8] [HI]^2}{K [i-C_4H_{10}] [I_2]}$, K — константа равновесия суммарной реакции:



$$S = - \frac{d [I_2]^{1/2}}{dt} a_1, \quad a_2 \text{ и } b \text{ — постоянные.}$$

Уравнением, аналогичным (54), описывается и кинетика дегидрирования пропана иодом¹⁴³.

в. Механизм дегидрирования

Энергия диссоциации молекулы иода невелика (36 ккал/моль), и при высоких температурах иод частично распадается на атомы:



При взаимодействии с молекулой парафина атом иода отрывает от нее атом водорода с образованием алкильного радикала:



В зависимости от условий алкильный радикал подвергается тем или иным дальнейшим превращениям. При температурах до 500° и выше при малых концентрациях иода происходит преимущественно крекинг:



и при более высоких концентрациях иода образуются главным образом бутилены:



При температурах значительно ниже 500° количество диссоциированного иода мало, и образование бутиленов может происходить через промежуточное образование иодидов например¹³³:



Кинетические данные Бенсона с сотрудниками^{142, 143} согласуются с предположением о том, что наиболее медленной стадией превращения является отрыв атома водорода от молекулы парафина:



Уравнение (54), удовлетворительно описывающее экспериментальные данные по дегидрированию пропана и изобутана иодом, получено при допущении стационарного состояния для алкил-радикала и алкил-иодида.

Превращениеmonoолефинов вдиолефины по Рэлею и др.¹³³ происходит аналогично превращению парафинов в monoолефины. Скорость реакции monoолефины \rightarrow диолефины значительно больше, чем реакции парафины \rightarrow monoолефины, а равновесные выходы диолефинов при температурах порядка 500° — меньше, чем monoолефинов. Это может служить объяснением того экспериментального факта, что отношение диолефины : monoолефины уменьшается с приближением системы к равновесию (табл. 5).

По данным Бэка и Цветановича¹⁴⁴, превращение 1-бутена в дивинил при 65° в присутствии иода протекает через промежуточное образование иодидов и иодосодержащих радикалов:



$\text{C}_4\text{H}_8\text{I}$ — радикал или π -комплекс, от которого отрывается атом водорода:



Затем следует быстрая стадия:



и далее:



Таким образом, по современным представлениям, высокотемпературное превращение парафинов в диолефины в присутствии иода протекает по цепному механизму через промежуточное образование углеводородных радикалов иmonoолефинов. Скорость превращения monoолефинов в диолефины значительно больше, чем парафинов в monoолефины. При более низких температурах возможно также промежуточное образование иодидов и иодидных радикалов.

г. Дегидрирование в присутствии акцептора и твердые катализаторы

Прореагировавший иод может быть регенирован с помощью твердых акцепторов по уравнениям (5) и (6). Если акцептор введен в зону реакции, то в результате поглощения иодистого водорода, равновесие реакций (3) и (51) сдвигается в сторону образования диолефинов, что приводит к значительному увеличению их выходов.

Дегидрирование *n*-бутана иодом в проточном реакторе при 520—554° разбавлении бутан:азот=1, в присутствии акцептора двуокиси марганца исследовал Колобихин с сотрудниками¹⁴⁵. Помимо дивинила и *n*-бутиленов обнаружены были продукты крекинга, иодоганические соединения, смолообразные и твердые продукты. Водорода и продуктов изомеризации в значительных количествах не образуется. С увеличением соотношения иод:бутан от 0 до 1,43 выходы дивинила возрастают, а бутиленов и продуктов крекинга проходят через максимум. При разбавлении азотом от 1:1 до 1:4 выходы дивинила меняются не значительно, а бутиленов — значительно уменьшаются¹⁴⁶.

Повышение производительности установок окислительного дегидрирования иодом может быть достигнуто путем применения реакторов с движущимся слоем акцептора¹⁴⁷. В этом случае отработанный акцептор непрерывно выводится из зоны реакции. При повышении температуры от 480 до 580° на установке с движущимся слоем акцептора степень превращения *n*-бутана возрастала, а максимальная избирательность по продуктам дегидрирования наблюдалась при 550°. Увеличение времени контакта выше оптимального способствует крекингу и полному окислению углеводородов кислородом акцептора.

Дегидрирование изопентана в присутствии иода и окислов марганца характеризуется примерно таким же закономерностям, что и дегидрирование *n*-бутана¹⁴⁸.

Увеличение выходов продуктов дегидрирования в присутствии иода может быть также достигнуто при введении твердых контактов, не акцептирующих иодистого водорода (Pt, Pd, FeI₂, CuI₂ и др.)^{138,149}, действие которых связывают с их каталитической способностью к разложению иодистого водорода:



д. Дегидрирование в присутствии кислорода

Введение кислорода в реакционную систему, содержащую парафиновый углеводород и иод, приводит к значительному увеличению выходов диолефинов^{133,145,148,150,151}. Кислородсодержащие органические продукты образуются при этом лишь в малых количествах. Если в системе

присутствует кислород, то для достижения одинакового выхода дивинила требуется меньшее количество иода.

Ускоряющее влияние кислорода на образование диолефинов связано прежде всего с окислением иодистого водорода по реакции (4), что ведет к регенерации иода. Имеются основания предполагать, что роль кислорода не ограничивается только окислением иодистого водорода. Более подробно этот вопрос будет обсужден в п. 3.

е. Химический состав и пористая структура акцептора

Кроме окислов марганца, в качестве акцепторов иодистого водорода были предложены также смеси окислов железа с иодистыми калием¹⁵² окислов марганца и кальция¹⁵³, окись никеля¹⁵⁴, медь¹⁵⁵ и др. Окислы, гидроокиси или карбонаты различных металлов могут также служить акцептором бромистого водорода, если, вместо иода, для реакции окислительного дегидрирования используется бром¹⁵⁶.

Сравнительное исследование различных акцепторов проводил Тюряев с сотрудниками^{157, 158}. Из испытанных акцепторов — окислов кальция, бария, стронция, цинка, никеля, железа, кобальта, меди и марганца, — наиболее высокие выходы изопрена были получены на окислах бария, кальция и марганца. Среди карбонатов металлов наиболее активными поглотителями иодистого водорода являются карбонаты натрия и бария. Из окислов марганца наибольший выход изопрена получен на окиси — закиси (Mn_3O_4). Однако при многократном использовании все испытанные окислы (Mn_2O_3 , MnO_2 и Mn_3O_4) характеризуются примерно одинаковыми показателями процессов дегидрирования¹⁴⁸. Это обусловлено тем, что при взаимодействии иодистого водорода с окислом, независимо от его состава, образуется иодид двухвалентного марганца, который в процессе регенерации при действии кислорода дает закись — окись:



Окись кальция является более активным акцептором, чем карбонат кальция¹⁵⁹. Но при повторении опытов на любом из указанных акцепторов состав его изменяется до стационарного, отвечающего отношению $CaO : CaCO_3 = 1 : 3 — 4$ (вес).

Между природой оксила и акцептирующей способностью наблюдается простая зависимость: выходы изопрена симбатны уменьшению свободной энергии в реакциях связывания акцептором иодистого водорода¹⁵⁷.

Акцепторы — окислы металлов — могут быть приготовлены путем пропитки пористых носителей^{150, 151, 153, 160}. Колобихин с сотрудниками¹⁶⁰ сравнивал в качестве носителя для окислов марганца силикагели КСМ и обработанный паром, алюмосиликат и γ -окись алюминия. Выходы дивинила и избирательность снижаются с уменьшением размера пор, увеличением удельной поверхности и зависят от природы носителя. В условиях опытов¹⁶⁰ регенерация испытанных образцов протекала с различной скоростью, и не была одинаково полной. Поэтому наблюдаемое при уменьшении размера пор акцептора снижение выходов дивинила может быть результатом суммарного влияния двух факторов: неполнота регенерации акцептора и уменьшение скорости поглощения акцептором иодистого водорода. И то и другое явления могут быть связаны с увеличением внутренне-диффузионного торможения процесса.

В нашей работе¹⁶¹ сравнивалось действие двух образцов акцептора: пористого и малопористого. Первый из них представлял окись кальция, нанесенную на силикагель КСК, а второй был получен путем смешения

ТАБЛИЦА 6

Влияние пористости акцептора на окислительное дегидрирование парафинов

Контакт	Удельная поверхность, m^2/g	Объем пор, cm^3/g	Углеводород	Выходы в оптимальных условиях, %	
				диолефинов*	моноолефинов*
СаО с добавкой каолина	0,7	0,05	<i>n</i> -бутан	69	≤ 1
СаО на силикагеле КСК	100	0,4	<i>i</i> -пентан <i>n</i> -бутан <i>i</i> -пентан	41 67 1	≤ 1 8 26

* С тем же числом атомов С, что и у исходного парафина.

окиси кальция с небольшим количеством каолина (табл. 6). В то время как на обоих образцах получаются высокие выходы дивинила в присутствии пористого образца образуется лишь очень мало изопрена. Столь разительный контраст в поведении *n*-бутана и изопентана при изменении пористой структуры контакта трудно объяснить внутреннедиффузионным торможением ввиду незначительной разницы в размерах молекул бутана и изопентана по сравнению с размерами пор крупнопористого силикагеля. К рассмотрению этого вопроса мы возвратимся в дальнейшем.

3. Дегидрирование в присутствии кислорода и небольших добавок иода

a. Некоторые экспериментальные данные

Влияние кислорода на окислительное дегидрирование парафинов в присутствии количеств иода, близких к эквивалентным, рассматривалось в п. 2, д). Здесь будут рассмотрены особенности процесса в присутствии небольших добавок иода, достаточных лишь для инициирования или ингибирования реакций. Как будет видно из дальнейшего, при таких условиях протекание реакции дегидрирования имеет свою специфику.

Зависимость превращения *n*-бутана от температуры, времени контакта и концентрации иода и кислорода исследовалось в работе¹⁰⁸. Максимальные выходы дивинила были получены при 530°. При более высоких температурах возрастают выходы продуктов крекинга, горения и коксообразование. В отсутствие иода основной реакцией является окислительный крекинг*. При добавлении небольших количеств иода кривые крекинга и общего превращения проходят через минимум. Резкое повышение выходов дивинила наблюдается при увеличении соотношения иод — бутан до 0,05—0,06. При дальнейшем увеличении концентрации иода изменение выходов дивинила менее значительно, а выходы бутиленов при этом продолжают увеличиваться. Добавка небольших количеств кислорода ускоряет, главным образом, реакции крекинга. Значительное увеличение выходов дивинила наблюдается лишь при соотношениях кислород : бутан свыше 0,5.

* Крекинг является основной реакцией и при значительно более низких температурах¹⁰⁸.

Адельсон и Никонов^{162, 163} при дегидрировании *i*-пентана не наблюдали минимума на кривой зависимости превращения от концентрации иода.

В нашей работе¹⁶⁴ исследовано сравнительное влияние добавок иода, иодистого и бромистого водорода на превращение *n*-бутана в присутствии кислорода. Было показано, что при одинаковом количестве добавленного галогена выходы дивинила уменьшаются в ряду HI, I₂, HBr.

б. О возможном механизме дегидрирования в присутствии добавок галогена

При совместном присутствии углеводорода, иода и кислорода реакция парафиновой молекулы с иодом предпочтительнее, чем с кислородом. Поэтому, по существующим в настоящее время представлениям^{125, 133, 165}, окислительное дегидрирование в случае совместного присутствия кислорода и иода происходит по такому же механизму, как и без кислорода (см. п. 2, в), а роль кислорода заключается в регенерации по реакции (4). Однако можно считать вполне вероятным, что роль кислорода не ограничивается только взаимодействием с иодистым водородом, но что кислород принимает активное участие в промежуточных стадиях образования продуктов дегидрирования. В таком случае при эквивалентных соотношениях кислорода и парафина небольшие добавки иода могут рассматриваться как инициаторы реакции. Известно, что иод инициирует некоторые реакции окисления углеводородов при высоких температурах⁹⁵.

При эквивалентном соотношении углеводорода и кислорода в отсутствие иода основной реакцией является крекинг. Минимум превращения при соотношениях иод:бутан между 0,01 и 0,02 может быть объяснен двойной функцией иода: торможение реакции крекинга и участие в реакции окислительного дегидрирования. Если бы роль иода ограничивалась только инициированием реакции между парафином и кислородом, то добавление иода существенно не изменяло бы относительного выхода различных продуктов, и уж, во всяком случае, увеличивала бы общее превращение. Если бы роль иода заключалась только в торможении крекинга, то после уменьшения скорости последнего до минимума, дальнейшее добавление не увеличивало бы образования продуктов дегидрирования. По-видимому, в процессе окислительного крекинга образуются нестойкие промежуточные соединения, в первую очередь подвергающиеся атаке со стороны введенного иода. При увеличении количества вводимого иода он действует, кроме того, как реагент в реакции окислительного дегидрирования.

При небольшой концентрации иода выходы дивинила в зависимости от концентрации кислорода имеют ступенчатый характер: существенное увеличение выходов дивинила наблюдается при соотношениях кислород:бутан примерно от нуля до 0,1 и от 0,55 до 0,8.

Второй подъем кривой выхода дивинила (при больших количествах кислорода) трудно объяснить с той точки зрения, что роль кислорода ограничивается лишь реакцией окисления образующегося иодистого водорода, так как имеется значительный избыток кислорода по отношению к присутствующему иодистому водороду. Есть и другие основания предполагать, что роль кислорода не ограничивается окислением иодистого водорода. Так, по полученным нами данным, введение кислорода способствует разложению иодсодержащих производных углеводородов в непредельные соединения. Таким образом, кроме реакции крекинга, роль кислорода заключается также в участии в дегидрировании путем

окисления иодистого водорода и, по-видимому, взаимодействия с углеводородными молекулами или промежуточными иодсодержащими образованиями.

В нашей работе¹⁶⁶ для исследования кинетики дегидрирования в присутствии добавок иода был применен реактор с внутренним перемешиванием. Порядок реакции образования дивинила и общего превращения оказался равным 0,4—0,55. Это говорит о том, что в наиболее медленной стадии принимает участие молекула углеводорода или углеводородный радикал, и, следовательно, лимитирующей стадией не является, например, диссоциация иода (56) или окисление иодистого водорода (4). Было показано также, что окисление иодистого водорода происходит быстрее, чем окислительное дегидрирование¹⁶⁴.

Поскольку реакция (4) идет быстро, при замене добавок иода иодистым водородом в реакционной системе присутствует практически такое же количество молекул иода как и в случае непосредственной его подачи в реактор. Однако в присутствии HI создается дополнительная возможность [кроме диссоциации молекул иода по (56)] поступления в систему атомов иода, а также радикала HO₂:



Поэтому выходы дивинила в присутствии HI выше, чем при таких же количествах иода. При замене иода бромом скорость дегидрирования значительно уменьшается ввиду более высокой энергии разрыва связи Br—Br (46 ккал/моль) по сравнению с I—I (36 ккал/моль).

в. Влияние твердой поверхности на дегидрирование в присутствии кислорода и добавок иода

Покрытие стенок кварцевого реактора NaCl или Al₂O₃ или замена кварцевого реактора стальным заметно снижает выходы дивинила¹⁶⁷. Для выяснения вопроса о том, обусловлен ли наблюдаемый эффект ин-

ТАБЛИЦА 7

Влияние твердых контактов на окислительное дегидрирование. Углеводород:кислород:азот = 1:1:10, 530—540°

Контакт	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор см ³ /г	Выходы, %					
			дивинила из <i>n</i> -бутана φ=0,03*		изопрена из <i>i</i> -пентана φ=0,08		бензола из <i>n</i> -гексана φ=0,04	
			на сырье	на продукт	на сырье	на продукт	на сырье	на продукт
Пустой реактор **	—	—	9	47	6	37	6	17
Кварц	0,01	—	8	66	13	60	7	20
Силикагель I	24	0,79	24	76	3	12	18	49
Силикагель II	120	0,83	23	67	—	—	—	—
Окись алюминия	190	0,77	<1	<1	<1	<1	10	30
То же	56	0,67	3	8	—	—	—	—
»	25	0,7	13	47	—	—	—	—
5% KBr и 1% AgI на силикагеле I	20	0,72	33	73	5	20	16	51
5% KBr и 1% AgI на кварце	0,1	—	9	51	18	58	—	—

* φ — отношение иод : углеводород (мол.)

** При той же скорости потока, что и в опытах с контактами.

гибирующим влиянием окиси алюминия и хлористого натрия или, наоборот, активированием дегидрирования поверхностью кварца, испытывалось влияния величины отношения объем : поверхность реактора на превращение *n*-бутана. Полученные данные говорят о том, что стенки кварцевого (а также пирексового) реактора заметно ускоряют дегидрирование. Например, при изменении соотношения объем : поверхность кварцевого реактора от 0,015 до 0,34 см, выход дивинила уменьшается от 18 до 9%.

Сравнительное влияние некоторых твердых контактов на выход продуктов дегидрирования показано в табл. 7^{161, 167}. В зависимости от природы и пористой структуры контакты ускоряют или ингибируют реакцию дегидрирования. Выходы дивинила на силикагеле с поверхностью 24 м²/г значительно выше, чем на кварце. Однако с увеличением поверхности до 120 м²/г показатели процесса несколько ухудшаются. На окиси алюминия выходы дивинила сильно уменьшаются с увеличением поверхности контакта. Иные соотношения наблюдаются для *i*-пентана и *n*-гексана. Наибольшие выходы изопрена наблюдаются на непористых контактах, что согласуется и с данными по влиянию пористости акцепторов (табл. 6). На дегидроциклизацию *n*-гексана, наоборот, даже окись алюминия с наибольшей поверхностью оказывает благоприятное влияние.

Помимо веществ, приведенных в табл. 7, для дегидрирования парафинов в присутствии добавок иода были предложены и другие активные контакты: галогениды щелочного, переходного металла и серебра на силикагеле или α -Al₂O₃¹⁶⁸⁻¹⁷², Fe₃O₄ и гидроокись лития¹⁷³.

г. Возможная роль твердого контакта

Так же, как и в отсутствие иода (п. 1, в), мало вероятно, чтобы ускорение дегидрирования в присутствии твердых контактов было вызвано коренным изменением механизма реакции, как это обычно происходит при гетерогенном катализе, потому что при контактировании скорость реакции изменяется не очень значительно по сравнению с пустым реактором, и при этом также несущественно изменяется избирательность процесса (табл. 7). По последней причине трудно предположить также, что роль контакта заключается в обрыве цепей конкурирующей реакции. Более правдоподобно предположение, что механизм реакции остается в основном неизменным; реакция протекает в объеме, но активная поверхность ускоряет наиболее медленные стадии.

По мнению авторов¹⁷², ускоряющее влияние твердых контактов на окислительное дегидрирование *n*-бутана в присутствии кислорода и добавок иода связано с катализированием окисления образующегося при дегидрировании иодистого водорода по суммарному уравнению (4). Действительно, такие твердые материалы, как битый кварц, силикагель и другие кремнийсодержащие вещества катализируют окисление иодистого водорода кислородом¹⁷⁴⁻¹⁷⁷. Однако только этого факта недостаточно для объяснения активирующего влияния контактов; можно было бы ожидать ускорения окислительного дегидрирования катализаторами окисления иодистого водорода лишь в том случае, если бы стадия окисления HI была наиболее медленной в процессе окислительного дегидрирования, а это не подтверждается опытом (см. 3, б).

Действительно, полученные нами данные¹⁶⁴ показывают, что не наблюдается симбатности между активностью контакта при окислительном дегидрировании и ускорением окисления иодистого водорода.

Столь различное влияние изменения пористой структуры на превращение *n*-бутана, изопентана и *n*-гексана, как это следует из таблиц 6 и 7, связано, главным образом, со вторичными превращениями непредельных продуктов¹⁶¹.

В нашей работе¹⁶¹ исследовалось превращение дивинила и изопрена на кварце, силикагелях и окиси алюминия.

Дивинил и изопрен превращаются в основном в коксо- и смелообразные продукты. При 530°, соотношении дивинил:иод:кислород:азот = 1:0,93:1:10 и времени контакта 0,6 сек. в пустом реакторе превращается 22%, а в присутствии силикагеля 42% дивинила. Поэтому увеличение выходов дивинила при дегидрировании *n*-бутана в присутствии силикагеля по сравнению с пустым реактором (табл. 7) не может быть обусловлено предотвращением разложения образующегося дивинила. В тех же условиях на γ-Al₂O₃ наблюдалось почти полное превращение дивинила, чем, по-видимому, объясняется отсутствие дивинила в продуктах превращения *n*-бутана на этом контакте.

Изопрен вступает во вторичные реакции значительно легче, чем дивинил, и этим, по-видимому, объясняется уменьшение его выходов с увеличением пористости контакта, что наблюдается как в опытах с небольшим количеством иода (табл. 7), так и в присутствии акцепторов (табл. 6).

Таким образом, влияние твердого контакта на окислительное дегидрирование в присутствии иода и кислорода является сложным и заключается, по-видимому, в ускорении медленной стадии процесса и в участии во вторичных превращениях продукта.

* * *

В последние годы достигнуты существенные успехи в области окислительного дегидрирования углеводородов. Найдены условия, при которых образование продуктов дегидрирования со значительными выходами последних является преобладающей реакцией при взаимодействии углеводородов с окислителем. Окисляющими агентами могут быть кислород или галогены, а также вещества, распадающиеся с их образованием.

При взаимодействии с кислородом дегидрированиеmonoолефинов в более ненасыщенные углеводороды осуществляется в присутствии гетерогенных катализаторов. Для дегидрирования парафиновых углеводородов такие катализаторы практически отсутствуют. Применение иодсодержащих веществ, даже в небольших количествах, позволяет довольно легко осуществлять дегидрирование не только олефинов, но и парафиновых углеводородов. Повышению степени ненасыщенности продукта способствует введение в реакционную зону акцепторов иодистого водорода.

Известны также твердые контакты, не являющиеся акцепторами, и способные значительно ускорять реакции окислительного дегидрирования парафинов, но характер их воздействия на процесс коренным образом отличается от катализаторов окислительного дегидрирования олефинов. В то время как последнее является типичной гетерогенно-катализической реакцией, в присутствии контактов для окислительного дегидрирования парафиновых углеводородов, по-видимому, сохраняется гомогенный радикально-цепной механизм реакции, и роль твердой поверхности может заключаться в ускорении наиболее медленных стадий процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Adams, H. Voge, C. Morgan, M. Armstrong, J. Catal., 3, 379, (1964).
2. C. Adams, T. Jennings, Бельг. пат. 611378; С. А., 58, 1292 (1963).
3. Бельг. пат. 621366; С. А., 59, 9785 (1963).
4. Бельг. пат. 620456; С. А., 59, 7372 (1963).
5. Бельг. пат. 620457; С. А., 59, 9786 (1963).
6. V. Armstrong, H. Voge, C. Adams, Ам. пат. 2991322; С. А., 56, 3351 (1962).
7. А. М. Дадашева, Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 1965, № 11, 8.
8. J. Barciau, D. Hadley, J. Bethell, Англ. пат. 915590; РЖХим., 1963, 21 Н27.
9. L. Fetterly, Бельг. пат. 623610; С. А., 60, 13139 (1964).
10. J. Bethell, Англ. пат. 922782; С. А., 59, 9784 (1963).
11. H. Voge, C. Adams, Ам. пат. 2991321; С. А., 56, 6706 (1962).
12. H. Voge, W. Armstrong, Ам. пат. 3110746; РЖХим., 1965, 15 Н 6.
13. D. Alexander, J. Firko, Бельг. пат. 626512; С. А., 60, 9145 (1964).
14. P. Skalak, Чехосл. пат. 109357; С. А., 60, 11418 (1964).
15. P. Skalak, Чехосл. пат. 107572; РЖХим., 1964, 20 Н 10.
16. H. Voge, Ам. пат. 3067272; РЖХим., 1964, 13 П 129.
17. Бельг. пат. 617090; С. А., 59, 6255 (1963).
18. В. А. Колобихин, И. Я. Тюряев, В. М. Соболев, Е. Н. Емельянова, ДАН, 144, 1053 (1962).
19. T. Jennings, H. Voge, Франц. пат. 1318065; С. А., 59, 9786 (1963).
20. J. Barclay, Англ. пат. 945707; РЖХим., 1965, 21 Н 10.
21. J. Barclay, E. Gasson, D. Hadley, A. Millidge, Англ. пат. 945706; РЖХим., 1965, 13Н9.
22. J. Bethell, Англ. пат. 968924; РЖХим., 1966, 3Л 244.
23. J. Barclay, D. Hadley, J. Geat, Англ. пат. 904602; РЖХим., 1963, 12Л 129.
24. E. Gasson, R. Jenkins, Англ. пат. 967134; РЖХим., 1966, 3Л 243.
25. J. Barclay, D. Nadley, Англ. пат. 902952; РЖХим., 1963, 16 Н 10.
26. B. Masterton, J. Langton, Ам. пат. 3050572; С. А., 60, 1585 (1964).
27. D. Timms, R. Hedge, Англ. пат. 986557; РЖХим., 1965, 23 Н 4.
28. Франц. пат. 1385080; С. А., 62, 13044е (1965).
29. W. Armstrong, Ам. пат. 3156735; РЖХим., 1966, 10 Л 199.
30. С. В. Адельсон, С. С. Розенберг, Хим. промышл., 7, 492 (1965).
31. L. Vajars, Ам. пат. 3207808; С. А., 64, 7950 (1966).
32. L. Vajars, Ам. пат. 3207809; С. А., 64, 7951а (1966).
33. L. Vajars, Ам. пат. 3207810; С. А., 63, 17894 (1965).
34. L. Vajars, Ам. пат. 3207811; С. А., 64, 589 (1966).
35. L. Vajars, Ам. пат. 3211800; С. А., 63, 17895 (1965).
36. L. Vajars, Англ. пат. 988619; РЖХим., 1966, 10 Н 11.
37. L. Vajars, R. Mantell, Ам. пат. 3210436; С. А., 63, 17894 (1965).
38. L. Vajars, R. Mantell, Ам. пат. 3207807; С. А., 64, 1954 (1966).
39. Франц. пат. 1397284; С. А., 63, 5529 (1965).
40. Ам. пат. 6500024; С. А., 63, 17896 (1965).
41. W. Steinmetz, C. Gerald, Бельг. пат. 658368; С. А., 64, 3346 (1966).
42. R. Gay, Бельг. пат. 617892; С. А., 59, 5073 (1963).
43. E. Duck, D. Timms, Англ. пат. 998784; РЖХим., 1966, 10 Н 4.
44. Франц. пат. 1385124; С. А., 62, 9006 (1965).
45. Франц. пат. 1407830; С. А., 63, 17768 (1965).
46. E. Duck, D. Timms, Англ. пат. 984901; С. А., 62, 12957 (1965).
47. T. Jennings, H. Voge, Ам. пат. 3159688; РЖХим., 1966, 15 Н 21.
48. И. И. Юкельсон, Э. А. Богуславский, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 1965, № 1, 18.
49. И. И. Юкельсон, Э. А. Богуславский, Нефтепереработка и нефтехимия, Научно-техн. сб., 1965, № 8, 43.
50. В. А. Колобихин, В. М. Соболев, Е. Н. Емельянова, И. Я. Тюряев, Сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, СО АН СССР 1964.
51. О. В. Корсунский, Л. М. Мамлюк, В. В. Аксельрод, Хим. пром., 1966, 1, 14.
52. А. А. Вартанов, М. С. Беленький, Т. Г. Алхазов, Нефтехимия, 6, 387 (1966).
53. В. А. Колобихин, Е. Н. Емельянова, Там же, 4, 829 (1964).
54. В. А. Колобихин, Ф. К. Гаврилова, Там же, 5, 820 (1965).

55. Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Я. П. Скорупко, Х. З. Секушова, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 1966, 7, 59.
56. R. Batist, B. Lippens, G. Schuit, J. Catal., 5, 55 (1966).
57. В. А. Колобихин, Е. Н. Емельянова, Д. А. Большаков, Нефтехимия, 6, 85 (1966).
58. В. А. Ройтер, Хим. наука и промышл., 2, 210 (1957).
59. М. С. Беленький, Т. Г. Алхазов, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 1963, № 9, 57.
60. А. А. Вартанов, М. С. Беленький, Т. Г. Алхазов, Там же, 1964, № 6, 45.
61. И. И. Юкельсон, Э. А. Богуславский, Нефтехимия, 4, 834 (1964).
62. А. Л. Цайлингольд, Ф. С. Пилипенко, Г. А. Степанов, И. Я. Тюряев, Там же, 6, 367 (1966).
63. А. Л. Цайлингольд, И. Я. Тюряев, Ф. С. Пилипенко, М. Е. Баснер, В. А. Дошатов, Г. А. Степанов, Хим. пром., 1965, 647.
64. А. А. Вартанов, М. С. Беленький, Т. Г. Алхазов, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 1965, № 4, 40.
65. А. А. Вартанов, Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Там же, 1965, 3, 72.
66. Е. А. Мельник, И. Я. Тюряев, Хим. промышл. Укр., 1967, № 4, 18.
67. Р. А. Зимин, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Нефтехимия, 6, 374 (1966).
68. И. Я. Тюряев, А. Л. Цайлингольд, В. В. Маштаков, В. А. Колобихин, Там же, 4, 190 (1964).
69. C. Adams, Proc. 3-rd Internat. Congr. Catalys. Amsterdam, 1964.
70. И. И. Юкельсон, Э. А. Богуславский, Тр. лабор. химии высокомол. соед. Воронеж, ун-та, 1964, в. 3, 63.
71. Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Н. А. Киселева, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 1965, 2, 82.
72. C. Bleijerup, R. Montagnal, C. r., 260, 1174 (1965).
73. Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Р. И. Мотякова, В. М. Хитеева, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 1964, 2, 49.
74. С. З. Рогинский, Р. А. Зимин, М. И. Яновский, ДАН, 164, 144 (1965).
75. Р. А. Зимин, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Сб. Методы исследования каторов и кат. реакций, Нсб., 1965, 3, 279.
76. Э. А. Богуславский, И. И. Юкельсон, Нефтехимия, 6, 80 (1966).
77. C. Adams, T. Jeppings, J. Catal., 3, 549 (1964).
78. А. И. Гельбштейн, С. С. Строева, Н. В. Кулькова, Ю. М. Бакши, В. Л. Лапиус, Нефтехимия, 5, 118 (1965).
79. А. И. Гельбштейн, Н. В. Кулькова, С. С. Строева, Ю. М. Бакши, В. Л. Лапидус, И. Б. Васильева, Н. Г. Севастянов, Сб. Научные основы подбора и произв. катализаторов, СО АН СССР, Нсб., 1964, стр. 201.
80. W. Sachtler, N. De Boeg, Proc. 3-rd Internat. Congr. Catalys. Amsterdam, 1964.
81. C. McCain, G. Gough, G. Godin, Nature, 198, 989 (1963).
82. Л. Я. Марголис, Гетерогенное катализитическое окисление углеводородов, Гостехиздат, М., 1962.
83. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, А. Д. Кагарлицкий, Усп. химии, 34, 1526 (1965).
84. Д. К. Диксон, Д. Е. Лонгфилд, Катализ в нефтехим. и нефтеперераб. промышл. кн. 3, Гостехиздат, 1963, стр. 203, 364, 380.
85. И. К. Колчин, К. А. Гуськов, Л. В. Скалкина, Хим. пром., 1965, 881.
86. М. С. Беленький, Т. Г. Алхазов, А. А. Вартанов, О. А. Алярбекова, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 1966, 8, 48.
87. И. К. Колчин, С. С. Бобков, Л. Я. Марголис, Нефтехимия, 4, 301 (1964).
88. И. К. Колчин, Е. Л. Гальперин, С. С. Бобков, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, 6, 878 (1965).
89. A. Bleijerberg, B. Lippens, G. Schuit, J. Catal., 4, 581 (1965).
90. И. К. Колчин, Е. Л. Гальперин, С. С. Бобков, Л. Я. Марголис, Нефтехимия, 5, 111 (1965).
91. Б. Треппел, Хемосорбция, ИЛ, М., 1958.
92. С. С. Строева, А. И. Гельбштейн, Н. В. Кулькова, Г. Г. Щеглова, З. И. Ежкова, Сб. Методы исследования катализаторов и катал. реакций, т. 2, СО АН СССР, 1965, стр. 425.
93. К. К. Дубровай, А. В. Шейнман, Окислительный крекинг, ОНТИ, 1936.
94. Г. Д. Медли, С. Д. Кули, Сб. Новейшие достижения нефтехим. и нефтеперераб., т. 3, Гостехиздат, М., 1962, стр. 190.
95. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, АН СССР, 1960.
96. L. Hatch, Petrol. Refiner, 43, 11, 171 (1964).
97. J. Chung, S. Sandier, Combust. a. Flame, 7, 339 (1963).

98. A. Vysoky, G. Fauser, M. Milap, Chem. průmysl., **16**, 100 (1966).
99. R. Samoson, Англ. пат. 976966; РЖХим., **1966**, 5Н12.
100. J. Knox, Chem. Commun., **1965**, No 6, 108.
101. R. Deanesly, C. Watkins, Chem. Eng. Progr., **47**, 134 (1951).
102. C. Satterfield, R. Wilson, Ind. Eng. Chem., **46**, 1001 (1954).
103. W. Appleby, W. Avery, W. Meerbott, A. Sartor, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1809 (1953).
104. J. Chung, S. Sandler, Combust. a. Flame, **6**, 295 (1962).
105. C. Selwitz, J. Stanwyer, J. Chem. Engng. Data, **8**, 582 (1963).
106. G. Ensor, J. White, Англ. пат. 966923; РЖХим., **1966**, 12Н112.
107. R. Mitchell, Petr. Ref., **35**, 179 (1956).
108. С. П. Кузьмичев, В. К. Скарченко, И. Я. Тюряев. Хим. промышл. Укр., **1967**, № 4, 49.
109. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах хим. кинетики и реакц. способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
110. C. Cullis, A. Fish, J. Gibson, Proc. Roy. Soc. A284, 108 (1965).
111. R. Sampson, J. Chem. Soc., **1963**, 5095.
112. J. Knox, C. Wells, Trans. Faraday Soc., **59**, 2801 (1963).
113. R. Martin, M. Niclause, J. Chim. phys. et phys chim. biol., **61**, 802, (1964).
114. M. Niclause, R. Martin, A. Combes, M. Dzierzinski, Canad. J. Chem., **43**, 1120 (1965).
115. А. И. Султанова, Т. М. Нагиев, Азерб. хим. ж., **1964**, 5, 49.
116. K. Gosselin, H. Shalit, Ам. пат. 3113984; РЖХим., **1965**, 19Н8.
117. Бельг. пат. 622441; С. А., **60**, 405 (1964).
118. R. Neale, Англ. пат. 946583; РЖХим., **1965**, 13Н8.
119. D. Alexander, J. Firko, Франц. пат. 1319181; С. А., **58**, 1395 (1963).
120. Англ. пат. 943941; РЖХим., **1965**, 20Н6.
121. L. Bajars, Франц. пат. 1342464; С. А., **60**, 10544 (1964).
122. N. McDonald, A. McIntire, Бельг. пат. 613835; С. А., **58**, 2368 (1963).
123. N. McDonald, A. McIntire, Ам. пат. 3119111; С. А., **60**, 9088 (1964).
124. Э. М. Каганова, А. Б. Розенблит, Реф. н.-и. работ ВНИИНефтехима за 1958–61 г., Л., 1964, стр. 28.
125. M. Sittig, Petr. Refiner, **41**, 169 (1962).
126. С. В. Адельсон, В. И. Никонов, Химия и технол. топлив и масел, **1965**, № 3, 11.
127. L. Bajars, Бельг. пат. 617890; С. А., **59**, 5073 (1963).
128. L. Bajars, R. Mantell, Бельг. пат. 617893; С. А., **59**, 5073 (1963).
129. M. Nager, Ам. пат. 3080435, С. А., **59**, 8652 (1963).
130. C. Bittner, Ам. пат. 3106590; С. А., **60**, 2816 (1964).
131. Англ. пат. 911212; С. А., **59**, 11166 (1963).
132. C. Wolf, Chem. Week, **98**, 22, 113 (1966).
133. J. Raley, R. Mullineaux, C. Bittner, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3174 (1963).
134. P. Nangia, S. W. Benson, Там же, **86**, 2770 (1964).
135. Н. Теганиши, S. W. Benson, Там же, **85**, 2890 (1963).
136. Ю. И. Козорезов, Нефтехимия, **6**, 193 (1966).
137. М. Е. Баснер, А. Л. Цайлингольд, Г. А. Степанов, И. В. Ищук, Е. Е. Чехов, Там же, **6**, 671 (1966).
138. R. Mullineaux, J. Raley, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3178 (1963).
139. Англ. пат. 793135, С. А., **53**, 2610 (1959).
140. А. П. Резник, И. Я. Тюряев, В. П. Мусиенко, Хим. промышл. Укр. **1967**, № 4, 14.
141. J. Raley, R. Mullineaux, Пат. ФРГ 1194400; С. А., **63**, 14697 (1965).
142. Н. Теганиши, S. Benson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2887 (1963).
143. P. Nangia, S. Benson, Там же, **86**, 2773 (1964).
144. M. Back, R. Сvetanovich, Canad. J. Chem., **41**, 1406 (1963).
145. В. А. Колобихин, В. М. Соболев, И. Я. Тюряев, М. И. Мясоедов, Нефтехимия, **3**, 850 (1963).
146. В. А. Колобихин, В. М. Соболев, М. И. Мясоедов, Там же, **4**, 386 (1964).
147. В. А. Колобихин, В. М. Соболев, Д. А. Большаков, М. И. Мясоедов, Там же, **4**, 535 (1964).
148. И. Я. Тюряев, Ю. И. Козорезов, С. Б. Гриненко, Там же, **5**, 658 (1965).
149. Ам. пат. 2898386 (2.8.1959); С. А. **54**, 10298 (1960).
150. Г. А. Степанов, В. А. Колобихин, М. И. Мясоедов, Р. В. Чугунникова, Нефтехимия, **5**, 815 (1965).

151. В. А. Колобихин, М. И. Мясоедов, В. М. Соболев, Хим. пром., 1965, 651.
152. Англ. пат. 895500; С. А., 59, 11243 (1963).
153. Бельг. пат. 632082; С. А., 60, 15669 (1964).
154. G. Bajile, A. Kwantes, Голл. пат. 106343; РЖХим., 1965, 4Н2.
155. R. Hodgson, Ам. пат. 3119881; РЖХим., 1965, 18Н71.
156. Бельг. пат. 660449; С. А., 64, 505 (1966).
157. И. Я. Тюряев, Л. П. Шаповалова, Т. А. Плавинская, С. Б. Гриненко, М. А. Богомолова, Нефтехимия, 6, 677 (1966).
158. И. Я. Тюряев, С. Б. Гриненко, И. Л. Кадилова, Ю. И. Козорезов, Э. Е. Голубова, В. В. Жупаненко, Там же, 6, 1, 71 (1966).
159. И. Я. Тюряев, Л. П. Шаповалова, С. Б. Гриненко, И. Л. Кадилова, Т. В. Лысухо, Э. Е. Голубова, Там же, 6, 380 (1966).
160. В. А. Колобихин, Г. А. Степанов, М. И. Мясоедов, Р. В. Чугунникова, Там же, 5, 665 (1965).
161. В. К. Скарченко, Н. С. Кругликова, В. П. Лукьяненко, Э. Е. Голубова, Нефтехимия, (в печати); В. К. Скарченко, В. П. Лукьяненко, Н. С. Кругликова, Нефть и газ. промышл. (в печати).
162. С. В. Адельсон, В. И. Никонов, Хим. пром., 1966, 572.
163. С. В. Адельсон, В. И. Никонов, Хим. и технол. топлив. и масел, 1966, 3, 1.
164. В. К. Скарченко, Л. П. Василенко, Н. С. Кругликова, С. П. Кузьмичев, Укр. хим. ж., (в печати).
165. Chem. Eng. News, 41, 43 (1963).
166. С. П. Кузьмичев, Г. П. Корнейчук, В. К. Скарченко, Кинетика и катализ, (в печати).
167. В. К. Скарченко, Н. С. Кругликова, В. П. Лукьяненко, И. Я. Тюряев, Э. Е. Голубова, Нефт. и газ промышл., 1966, № 5, 46.
168. Бельг. пат. 609096; С. А., 60, 13139 (1964).
169. Франц. пат. 1306223 (3.IX.1962).
170. F. Wattimena, W. Engel, Англ. пат. 973564; РЖХим., 1966, 7 Н 10.
171. F. Wattimena, W. Engel, Англ. пат. 973565; РЖХим., 1966, 2 Л 223.
172. В. А. Колобихин, Г. А. Степанов, Р. В. Чугунникова, Хим. пром., 1966, 255.
173. L. Bajars, Бельг. пат. 617891; С. А., 59, 5073 (1963).
174. T. Deahl, A. Paul, S. Steinle, Ам. пат. 2892687; РЖХим., 1960, 53067.
175. C. Greene, S. Steinle, Ам. пат. 2892686; РЖХим., 1960, 53066.
176. A. Paul, Ам. пат. 2965452; РЖХим., 1962, 3 К 80.
177. A. Paul, T. Deahl, C. Greene, S. Steinle, Австрал. пат. 235485; РЖХим., 1962, 24 К 102.

Институт химии высокомолекулярных соединений, Киев