

имел т. кип. 80,7 (751 мм) и n_D^{20} 1,4258. Бензин содержал значительные количества гидроароматических углеводородов, выкипал в пределах 96—107°, имел n_D^{20} 1,4158, d_4^{20} 0,7453 и не содержал сернистых и непредельных соединений. Естественно было ожидать, что устойчивость никель-глиноземного катализатора в процессе дегидрирования этого бензина, не содержащего примесей пятичленных цикленов, не должна находиться в зависимости от изменения характера пористости катализатора после его прессования.

Катализатор с содержанием 30 вес. % никеля и 70 % окиси алюминия был приготовлен по ранее описанной методике (5).

Формованный катализатор обрабатывался водородом при 350° в течение 25 час. Скорость пропускания водорода над 50 мл высушенного при 125° катализатора составляла 5—6 л/час. Часть восстановленного катализатора была подвергнута прессованию под давлением в 10 000 и 20 000 атм. в специальном мультипликаторе. Прессование катализатора

проводилось в алюминиевых ампулах длиной в 50 мм, наружным диаметром в 10 мм и внутренним в 9,6 мм по ранее описанному методу (1).

Во всех опытах применялись образцы одного и того же катализатора, 250 мл которого были приготовлены в один прием. Удельный объем катализатора уменьшился после прессования при 10 000 атм. на 35 %, а при 20 000 атм. на 50 %.

Дегидрирование проводилось при 300° в слабом токе водорода при объемной скорости 0,3. Степень дегидрирования циклогексана определялась рефрактометрически (6),

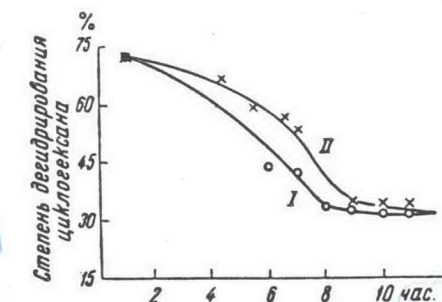


Рис. 1. Влияние примеси тиофена при дегидрировании циклогексана на устойчивость никель-глиноземного катализатора

а бензина — сернокислотным методом.

На рис. 1, 2 и 3 изображено изменение активности различных образцов катализатора во времени, характеризующее их устойчивость. По оси ординат отложена степень дегидрирования в процентах к теоретической, а по оси абсцисс — время в часах.

Как видно из рисунков, в начале опыта непрессованный образец (кривые I) имеет такую же активность, как и прессованный (кривые II и III). Следовательно, и величина его активной поверхности осталась без изменения. Последнее подтверждается и тем, что более плотный — прессованный образец катализатора отравляется тиофеном с такой же скоростью, как и непрессованный (рис. 1).

Устойчивость образцов катализатора в реакции дегидрирования циклогексана с примесью тиофена. Над 20 мл непрессованного катализатора (13,9 г) вначале пропущено было 6 мл чистого циклогексана.

Полученный катализат имел показатель преломления n_D^{20} 1,4752, т. е. степень дегидрирования 73,2%. В течение последующих 11 час. работы было пропущено 68 мл циклогексана, содержавших 0,034 г тиофеновой серы. Последняя проба катализатора имела n_D^{20} 1,4448, т. е. степень дегидрирования снизилась до 33,0%.

Над 20 мл (29,4 г) прессованного под давлением в 20 000 атм. катализатора вначале пропущено было 6 мл чистого циклогексана. Полученный катализат имел показатель преломления n_D^{20} 1,4750, т. е. степень дегидрирования 73,0%. В течение последующих 11 час. работы было пропущено еще 68 мл циклогексана, содержавших 0,033 г тиофеновой серы.

Последняя проба катализата имела n_D^{20} 1,4440, т. е. степень дегидрирования 31,6%.

Из рис. 1 следует, что оба образца катализатора — непрессованный (кривая I) и прессованный (кривая II), — проявили практически одинаковую устойчивость в отношении отравления тиофеном.

Устойчивость образцов катализатора при дегидрировании циклогексана с примесью циклопентена. При пропускании смеси, в которой содержалось 10 % циклопентена, катализатор очень медленно отравлялся. Поэтому применена была смесь, содержащая 30 % циклопентена.

Из рис. 2 видно, что степень дегидрирования циклогексана в присутствии непрессованного образца катализатора (кривая I) после 27 час. работы снизилась с 70 до 20%. С образцом, спрессованным под давлением в 20 000 атм., степень дегидрирования после 48 час. работы снизилась с 70 до 48 % (кривая II).

Степень дегидрирования циклогексана с образцом, спрессованным при 10 000 атм. через 29 час. снизилась с 70 до 30 % (кривая III). Таким образом, устойчивость образца, спрессованного при 10 000 атм., также была больше устойчивости непрессованного, но уступала устойчивости образца, спрессованного при 20 000 атм.

Устойчивость образцов катализатора в реакции дегидрирования фракции 96—107° майкопского бензина. На рис. 3 изображено изменение активности образцов катализатора во времени в процессе дегидрирования бензина по изменению степени дегидрирования циклогексана после каждых 10 час. пропускания бензина.

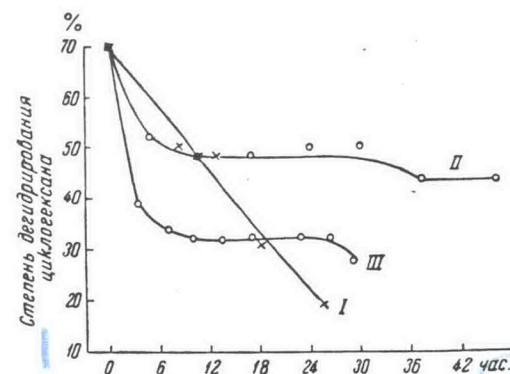


Рис. 2. Влияние примеси циклопентена при дегидрировании циклогексана на устойчивость никель-глиноземного катализатора

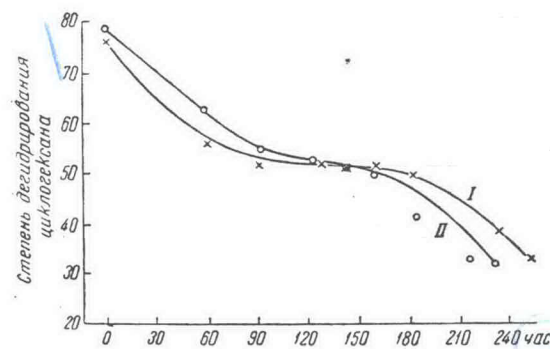


Рис. 3. Устойчивость никель-глиноземного катализатора в реакции ароматизации фракции 96—107° майкопского бензина

Из рис. 3 видно, что в опыте, длившемся свыше 220 час., непрессованный образец (кривая I) обладает приблизительно такой же устойчивостью, как и прессованный под давлением в 20 000 атм. (кривая II).

Результаты нашей работы показывают, что устойчивость никель-глиноземного катализатора в процессе дегидрирования гидроароматических углеводородов в присутствии яда — пятичленного циклена — может быть повышена прессованием. В случае отравления тиофеном, вероятно протекающем по иному механизму, прессование не оказывает влияния на устойчивость катализатора. Таким образом, имеется основание предположить, что повышение устойчивости катализатора прессованием избирательно связано с механизмом образования блокирующей пленки.