

These items blocked together completely. The pages in each volume are stuck solidly together, and the individual volumes are stuck to each other.

volume page by page to remove the mold. But even after the volume was cleaned, it was permanently stained by the mold.

УДК 542.97:547.313:661.183.6

Д. Б. ТАГИЕВ, В. В. ХАРЛАМОВ, В. И. ГАРАНИН,
З. Г. ЗУЛЬФУГАРОВ, Х. М. МИНАЧЕВ

ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА НА Na- И H-ФОРМАХ ЦЕОЛИТОВ

В предыдущих работах [1—3] мы исследовали превращение амфиленов на катионных и декатионированных формах цеолитов. При этом было установлено, что на катионных формах различных цеолитов протекает преимущественно реакция гидрирования с образованием насыщенных углеводородов [1, 2]. В случае же декатионированных цеолитов основным направлением в превращении олефинов является их скелетная изомеризация [3]. Кроме того, исследование гидрирования 2-метилбутена-2 на натриевых формах различных цеолитов показало, что начальная скорость реакции в зависимости от соотношения окислов кремния и алюминия проходит через максимум, приходящийся на цеолит типа Y [1]. Для объяснения этого факта было высказано предположение, что скорость гидрирования 2-метилбутена-2 в случае узкопористых цеолитов может лимитироваться внутридиффузионными процессами в порах катализаторов. Для проверки этого предположения нами исследовалась термодесорбция 2-метилбутена с Na-форм цеолитов [4]. На основе найденных значений эффективных коэффициентов диффузии и факторов эффективности было показано, что внутридиффузионные влияния проявляются во всех случаях, за исключением цеолата типа Y.

С целью продолжения исследования гидрирующих свойств цеолитов, не содержащих металлы VIII группы, а также для выяснения вопроса, насколько общими являются закономерности, выявленные при исследовании гидрирования амиленов, представляло интерес изучить превращение не только линейных, но и циклических олефинов. Поэтому мы предприняли исследование влияния состава и структуры цеолитов на протекание реакций изомеризации и гидрирования циклогексена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Превращение циклогексена осуществляли в проточной установке под давлением водорода. В качестве катализаторов исследовали Na-формы цеолитов типа A, X, Y, шабазит, эрионит, L и морденит, также декатионированную форму эрионита. Цеолиты типа A, X, морденит исследовали в исходной Na-форме, а цеолит L — в Na-форме. Na-формы шабазита и эрионита получали многократной обра-

боткой исходных Na, K-форм этих цеолитов 5N раствором азотнокислого натрия при температуре 90°C. Декатионированный эрионит получали многократной обработкой Na, K-формы 12%-ным раствором NH_4NO_3 с промежуточным прокаливанием цеолита при температуре 500°C. Степень декатионирования, найденная методом пламенной фотометрии, составила 97% (экв.). Адсорбционную емкость катализаторов определяли по низкотемпературной адсорбции азота с помощью прибора "Сорбтометр" производства СКБ ИОХ АН СССР методом, описанным в работе [5]. Некоторые характеристики катализаторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики катализаторов

Катализатор	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Адсорбционная емкость (γ), мл $\text{N}_2/\text{г}$
NaA	2,0	160
NaX	2,75	185
NaY	4,3	95
NaШ	5,1	80
NaЭ	6,2	100
Na,KL	7,1	80
NaM	10,0	100
HЭ	6,2	

В реактор загружали 2—10 см³ катализатора, сформованного без связующих веществ в таблетки размером 3×3 мм. Перед опытом катализатор активировали в токе воздуха при 500°C в течение 5 ч. Опыты проводили при температуре 200—400°C, общем давлении 30 атм и молярном отношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{10}=3$. В качестве исходных веществ использовали электролитический водород из баллона и свежеперегнанный циклогексен марки "х. ч.". Продукты реакции анализировали методом ГЖХ.

Скорость реакции гидрирования находили по формуле [6]

$$r = \frac{v \cdot d \cdot x}{M \cdot g} \cdot \frac{\text{моль}}{\text{г} \cdot \text{кат} \cdot \text{ч}}, \quad (1)$$

где v — скорость подачи циклогексена, мл/ч;
 d — удельный вес циклогексена, г/см³;
 x — степень превращения;
 M — молекулярный вес;
 g — количество катализатора, г.

В серии опытов, в которых определяли скорость гидрирования, объемную скорость выбирали такой, чтобы выход насыщенных углеводородов не превышал ~30%, т. е. реакция протекала в области псевдонулевого порядка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены результаты опытов по превращению циклогексена на Na, K- и декатионированной формах эрионита. Как видно из этих данных, направление превращения циклогексена зависит от состава цеолитного катализатора. Так, на Na, K-форме эрионита реакция гидрирования протекает с образованием циклогексана, а на декатионированном эрионите протекает преимущественно скелетная изомеризация с образованием метилциклопентенов. Образование циклогексана и метилциклопентана в этом случае можно объяснить протеканием реакции перераспределения водорода между молекулами олефина, как это имеет место в случае кислотных катализаторов.