

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСИ C_4 — ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Л. ЕЧАИ

Кафедра химической технологии Технического университета, Будапешт

(Поступило 2-го августа 1968 г.)

Представлено И. Себени

Комплексное использование продукта представляет не малую проблему пиролизных цехов крупных этиленных заводов. Опираясь на данные наиболее распространенного «метода Келлога», распределение продуктов, возникающих при пиролизе лигроинов с низким октановым числом показано на таблице 1 [1].

Таблица 1

Продукт	Выход в %-ах поданного лигроина
Отопительный газ ($H_2 + CH_4$)	14,9—19,6
Этилен	17,0—28,2
Фракция- C_3	16,1—17,9
Фракция- C_4	9,3—12,0
Пиробензин	19,1—27,0
Жидкое топливо	1,5— 4,3

В настоящей работе предполагается заняться одной из возможностей использования фракции олефина- C_4 , а именно вопросом каталитического окисления смеси в непосредственной газовой фазе. Целью произведённых лабораторных испытаний являлось с одной стороны определение оптимальных параметров, дающих максимальный выход малеинового ангидрида и одновременно с этим приемлемую удельную продуктивность реактора, с другой стороны изучение конверсии отдельных углеводородов, содержащихся в смеси и определение последовательности их относительной реакционной способности.

Как известно, раньше малеиновый ангидрид производился как побочный продукт на заводах ангидрида фталевой кислоты, окисляющих нафталин. В 1949—1950 гг. начали его производить первые заводы, работающие технологией, основанной на воздушном окислении бензола в паровой фазе.

Вследствие сравнительно высокой стоимости бензола, далее значительно возросшего спроса на ангидрид малеиновой кислоты, со второй половины пятидесятых годов начались поиски других исходных материалов малеинового ангидрида. Так была разработана технология окисления олефинов- C_4 (в первую очередь бутена-2), являющегося побочным продуктом этиленных заводов.

В промышленности в 1961 г. Петро—Текс Корп. начала впервые производство на основании бутена с производственной мощностью 13 000 т в год (2). За ней следовал завод «Имperial Хемикал Индустри Лтд» мощностью 9 000 т в год, начавший работать тоже в 1961 г. Сегодня уже несколько заводов окисляет фракции бутана-бутена, т. е. исходных материалов, содержащих бутен-1, бутен-2 и бутадиев, в которых часто содержатся углеводороды C_3 и C_5 .

По технологиям, изложенным в специальной литературе, окисление производится в реакторах с пучком труб, имеющих неподвижный катализаторный слой, устройство которых тождественно с реакторами, применяемыми для парофазного окисления нафталина, о-ксилола и бензола. Вспомогательные устройства заводов в основном тоже не отличаются от общеизвестных традиционных решений.

В отношении же применяемых катализаторов существует литература, противоречающая и неполная, прежде всего патентная. Так, были применены смеси триоксида молибдена, двуокиси титана, окиси вольфрама, нанесённые на окись алюминия [3] и смеси пятиоксида ванадия, пятиоксида фосфора [4]; смесь пятиоксида фосфора, пятиоксида ванадия, окиси вольфрама, нанесённые на силикагель [5], фосфат ванадия, содержащий тоже окись кальция [6], далее смесь пятиоксида ванадия и пятиоксида фосфора, промотированная фосфатом лития, или же смеси окиси кобальта и триоксида молибдена и т. д.

Особенный интерес представляет собой сообщение университета Васседа [7], в котором подвергается исследованию пригодность многих катализаторов, состоящих из компонентов, упомянутых выше в сопоставлении друг с другом и найдено, что с точки зрения активности и селективности лучшим оказался катализатор состава пятиокись ванадия—триокись молибдена.

*

На Кафедре химической технологии Технического университета в Будапеште с 1961-го года систематически проводились нами окислительные эксперименты. В области этой тематики исследовалась возможность, при каких условиях могут быть окислены в фталевый ангидрид фракции каменноугольного дёгтя со значительным содержанием нафталина, происходящие из коксохимических заводов. На основании экспериментов

можно было установить, что без дальнейшей редистилляции прямых заводских погонов при небольшой переделке окислительной установки можно добиться значительно повышенного выхода ангидрида фталевой кислоты без ухудшения качества и далее можно ожидать значительного снижения себестоимости. Об указанной работе автор доложил в докладе на конференции газовой промышленности, состоявшейся в г. Печ в 1963 г. [8]. Метод был предложен промышленности для внедрения.

Вслед за этим велись исследования с целью определения оптимальных условий окисления технического о-ксилола в ангидрид фталевой кислоты и бензола в малеиновый ангидрид. Изложение результатов этих экспериментов вышло бы за рамки настоящего труда.

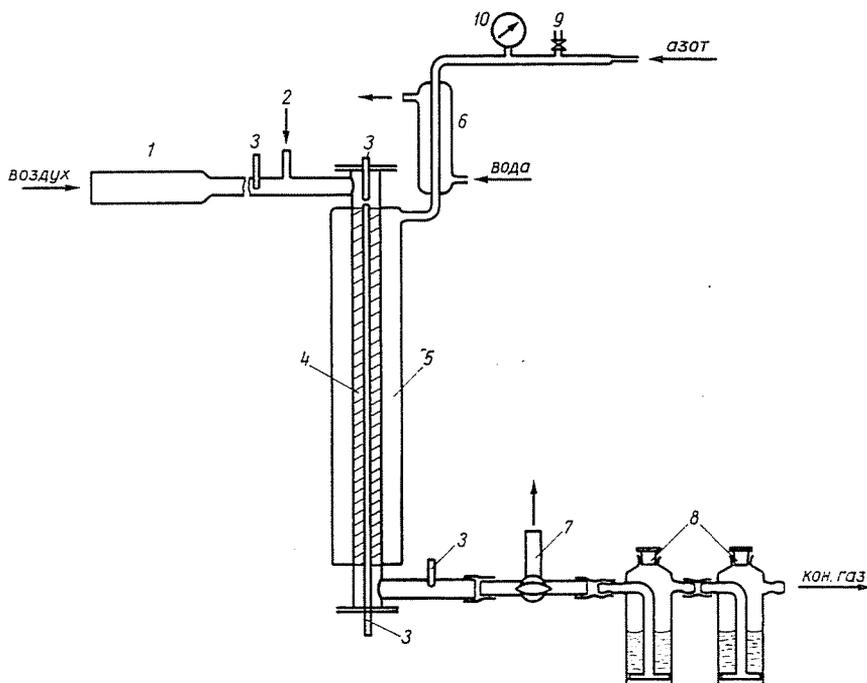
В ходе вышеупомянутых экспериментов было нами изготовлено несколько реакторов со стационарными и псевдооживленными катализаторными слоями и в отдельных случаях были проведены и измерения в нескольких масштабах (на малых, средних и больших лабораторных установках).

Экспериментальная установка

Окисление фракции олефина- C_4 исследовалось в кислотоустойчивом стальном реакторе типа V2A, удобном для приёма 230 мл катализатора. Принципиальная схема экспериментальной установки показана на фиг. 1.

Воздух, использованный для окисления, проходил через ротаметр, электрический подогреватель (1) и так поступил в реактор (4). Количество окисляемой смеси олефина- C_4 в газообразном виде измерялось с помощью дифференциального манометра и примешалось к подогретому воздуху. Баллон, содержащий сжиженный газ — для обеспечения постоянства тождественного состава — отводился из его жидкостной фазы. Температура подогретого воздуха и воздушно-газовой смеси была отрегулирована так, чтобы последняя была на 20—40° ниже максимума температуры реакции.

Входное давление воздуха и газа (сопротивление системы) показывал ртутный манометр для низких давлений. Реактор (4) представляет собой трубку из кислотоупорной стали V2A с внутренним диаметром 28 мм, окруженную кожухом, наполненным металлической ртутью (5). Температура кожуха, а тем и реактора регулировалась изменением избыточного давления, действующего на ртуть, находящуюся в состоянии кипения, то есть изменением точки кипения ртути. Ртутный кожух подогревался электрическим отоплением сопротивления, регулируемым тороидным трансформатором. Образующиеся пары ртути конденсировались во встречном водяном холодильнике (6). На ртуть, находящуюся в кипении, давление подавалось с помощью инертного газа (из баллона N_2) и давление было установлено на основе чувствительного манометра (10).



Фиг. 7. Принципиальная схема экспериментальной установки окисления: 1. подогреватель воздуха, 2. ввод исходной газовой смеси, 3. трубы для термопар, 4. трубчатый реактор, 5. ртутный кожух, 6. водяной холодильник, 7. трёхходовой кран, 8. ловушки с вставными стеклянными фильтрами, 9. игольчатый клапан, 10. манометр

Длина реакторной трубки, обвитой кожухом, 400 мм. Длина части, наполненной катализатором, в случае 230 мл катализатора — 400 мм, в случае 100 мл катализатора 175 мм. В оси части, наполненной катализатором, в её полной длине, далее в входном участке была нами встроена стальная труба с внешним диаметром 7 мм и внутренним диаметром 4 мм (3) для термопар. В участке трубки термопары, наполненной катализатором, можно двигать термопару в продольном направлении, так температура измеряема вдоль слоя.

Температура удаляющихся из пространства катализатора продуктов реакции измерялась тоже термопарой (3.)

После этого газовые продукты охлаждались воздухом до 60—80° С и поступили в склянки для промывки газа, снабженные стеклянными фильтрами (8). В последовательно включённые склянки было размещено такое количество дибутилфталата, чтобы его поглотительную мощность малоинформативным ангидридом максимально образующийся продукт связал не более 10%.

Поглощенные продукты реакции были выделены из дибутилфталата вакуумной перегонкой при давлении 15 мм рт. ст.

Катализаторы.

Прежде всего был изготовлен катализатор без носителя следующего состава [8]:

пятиокись фосфора	49,0%
пятиокись ванадия	50,5%
фосфат лития	0,5%

Этот катализатор до 460° С проявил очень низкую активность, при температуре же, превышающей указанную, поверхность зёрен расплавилась.

После этого был изготовлен молибдаткобальтовый катализатор, нанесённый на носитель [10], активность которого была тоже недостаточна.

Наконец был изготовлен катализатор состава пятиокись ванадиятриокись молибдена, в котором установление отношения $\frac{V_2O_5}{MoO_3} = 3$ довела до хорошей активности и удовлетворительной селективности. Этот катализатор уже раньше был нами успешно применён для окисления бензола в ангидрид малеиновой кислоты. Активное вещество было нанесено известным методом с щавелевой кислотой на металлический алюминиевый носитель с большой поверхностью.

Методы анализа

Фракция олефина-С₄ происходила из Моста (ЧССР). Состав фракции, определённый нами, показан на таблице 2.

Анализ исходной смеси газа и углеводородной части газов после окисления был произведён газовым хроматографом типа «Хром-1» с пламенно-

Таблица 2

Углеводород	Вес. %	Объёмный %
пропан	0,94	1,24
пропен	3,06	4,25
<i>i</i> -бутан	5,75	5,78
<i>n</i> -бутан	11,04	11,10
бутен-(1)	33,0	34,35
2-метил-пропен	10,76	11,20
цис- и транс-бутен-(2) и 2-метилбутан	11,29	11,75
<i>n</i> -пентан	1,48	1,20
3-метил-бутен-(1)	20,77	17,30
1,3-бутадиен	0,96	1,04
пентен-(1)	0,95	0,79

ионизационным детектором. Для отождествления отдельных максимумов частью мною были изготовлены модельные материалы, частью опирался на данные специальной литературы [11].

Условия анализа были следующие:

длина колонны: 4 м,

внутренний диаметр колонны: 6 мм,

заряд: огнеупорный кирпич с зернистостью 0,2—0,3 мм + 10%-ый диметилсульфолан,

температура: 25° С,

несущий газ: азот 60 мл/мин.

Количество ангидрида малеиновой кислоты, выделенного из дибутилфталата вакуумной дистилляцией, было определено так, что отдистиллированный ангидрид малеиновой кислоты, растворенный в горячей дистиллированной воде, был превращён в малеиновую кислоту и титрирован ацидометрически. В ходе тряски с горячей водой из следов дибутилфталата, находящегося в дистилляте, тоже выщелочили ангидрид малеиновой кислоты, потом, охладив раствор, его отфильтровали через заранее увлажненную фильтровальную бумагу (дибутилфталат мешает титрованию).

Первая точка перехода малеиновой кислоты находится у рН 4,1, вторая у рН 8,5. рН 4,1 в случае титрования с раствором едкого натрия целесообразно установить диметиловым-жёлтым индикатором, рН 8,5 фенолфталеином. Титрование было сделано обоими индикаторами, но расчёт был выполнен по переходу, соответствующему рН 4,1. Второй переход позволяет заключать о том, в какой мере продукт загрязнен уксусной кислотой, или же другими продуктами окисления, имеющими кислотный характер, и, таким образом, служил для контроля.

Оценка экспериментов

Опираясь на данные специальной литературы и на результаты собственных предварительных экспериментов, температура реакции изменялась в пределах 390—520° С, а время контакта в пределах 0,25—2,15 сек. Нижний предел взрыва газа, содержащего в основной своей массе олефины-С₄, с воздухом составляет 1,4—1,5 объёмн.%. Поэтому содержание углеводородов газовой смеси окисления при экспериментах находилось в пределах 0,95—1,35 объёмн.%.

В нижеприведённой таблице 3. изложены условия экспериментов окисления и содержание ангидрида малеиновой кислоты, определённое из продукта окисления.

Температура реакции °С, приведенная в таблице, представляет собой температурный максимум, измеренный в оси участка трубчатого реактора, наполненного катализатором (см. рис. 6.).

$$\text{Время контакта} = \frac{3600}{\text{объёмная скорость}} \text{ сек, если}$$

$$\text{объёмная скорость} = \frac{V_0 \text{ газовой смеси (л)}}{V_{\text{кат}} \text{ (л)} \cdot \text{час}}, (\text{час}^{-1}).$$

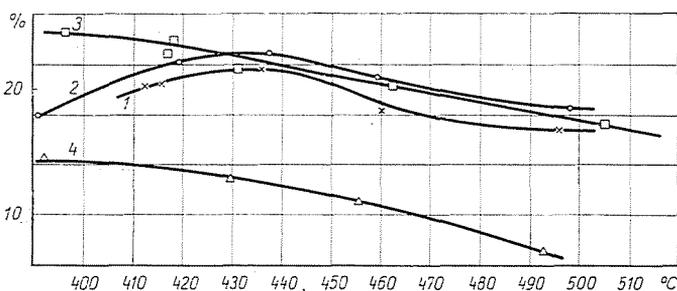
Таблица 3

Число пп	Температура реакции °С	Время контакта сек	Концентрация газа объ. %	Весовой выход ганг · 100% г/гр. С.	Удельная продуктивн. реактора г/V _{кат} (л)·час
1.	411,9	0,580	0,97	20,33	32,00
2.	415,4	0,575	0,96	20,55	32,13
3.	436,1	0,585	0,98	21,76	33,96
4.	459,7	0,577	0,97	18,26	28,93
5.	496,0	0,572	0,97	17,01	26,91
6.	390,3	0,796	1,01	17,96	21,30
7.	419,1	0,800	1,00	22,04	25,91
8.	437,0	0,791	1,01	23,06	27,48
9.	458,7	0,781	1,01	21,10	25,43
10.	498,0	0,795	1,02	18,48	22,17
11.	396,1	1,213	0,99	24,43	18,78
12.	416,9	1,191	1,01	22,82	18,09
13.	418,6	1,206	1,02	23,96	18,96
14.	431,4	1,194	0,99	21,62	16,74
15.	462,3	1,213	1,00	20,60	15,87
16.	504,9	1,185	0,98	17,43	13,52
17.	392,1	2,136	0,97	14,52	6,17
18.	429,6	2,095	0,99	12,60	5,61
19.	455,3	2,095	0,99	11,08	4,91
20.	493,1	2,140	1,02	7,24	3,22
21.	425,0	0,262	0,98	11,48	40,10
22.	464,6	0,261	0,98	15,10	53,00
23.	492,7	0,263	0,99	16,41	28,80
24.	520,1	0,256	0,98	14,13	50,50
25.	401,9	0,347	1,00	12,44	33,50
26.	432,9	0,354	1,02	16,55	44,80
27.	467,3	0,345	1,02	17,80	47,50
28.	501,2	0,345	1,01	16,94	46,20
29.	521,0	0,354	1,03	16,59	45,30
30.	407,4	0,509	1,00	17,29	31,70
31.	428,3	0,511	0,99	20,38	37,10
32.	460,3	0,516	0,99	18,90	33,90
33.	484,4	0,504	0,98	17,89	32,50
34.	411,9	1,206	1,36	20,45	21,52
35.	443,7	1,209	1,34	22,06	22,87
36.	470,0	1,207	1,35	21,89	22,91
37.	494,4	1,168	1,31	17,20	18,04

Под *концентрацией газа* следует понимать содержание углеводородов газовой смеси, поступающей в реактор в объёмных %-ах. Под *весовым выходом* следует понимать то количество ангидрида малеиновой кислоты, выраженное в %-ах, которое получилось при окислении весовой единицы фракции олефина- C_4 . Под *учельной продуктивностью реактора* следует понимать количество в граммах ангидрида малеиновой кислоты за 1 час, отнесённое на единицу объёма (1 литр) участка трубчатого реактора, наполненного катализатором,

$$\frac{\text{г ангидрид малеиновой кислоты}}{V_{\text{кат.}} \cdot \text{час}}, \text{ г/л}_{\text{к}} \cdot \text{час}$$

Измерения, приведенные под №№ 1 — 20, производились реактором, содержащим 230 мл катализатора. В рамках этого в четырёх сериях изме-



Фиг. 2. Процентное образование весового выхода ангидрида малеиновой кислоты в зависимости от температуры реакции в случае катализатора в количестве 230 мл. 1. время контакта 0,572—0,585 сек, 2. время контакта 0,781—0,800 сек, 3. время контакта 1,185—1,213 сек, 4. время контакта 2,095—2,140 сек.

рений, для каждой серии при постоянном времени контакта изменялась температура реакции. Содержание углеводородов в исходной газовой смеси имело постоянную величину.

В ходе измерений, приведённых под №№ 21 — 33, в реакторе было только 100 мл катализатора, в то время как содержание углеводородов в газовой смеси в данном случае было примерно 1 объ. %.

Измерения, приведённые под №№ 34 — 37, велись с количеством 230 мл катализатора, но с газовой смесью, содержащей 1,31 — 1,36 объ.% углеводородов.

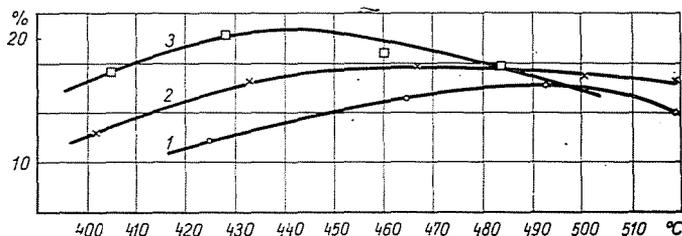
Главный период отдельного эксперимента продолжался 60 минут. Наладка равновесного состояния однако потребовала значительно больше времени. Колебание величины температуры реакции в рамках одного измерения составляло максимально $\pm 2^\circ \text{C}$. Объёмная скорость и состав смеси в объёмных процентах были постоянными.

Следующая фигура 2 изображает графически влияние температуры реакции (2 столбик таблицы) на процентный весовой выход (5 столбик таблицы). Кривые относятся к тем измерениям, когда в реакторе содержа-

лось 230 мл катализатора и содержание углеводородов в исходной газовой смеси находилось в пределах величин 0,96 — 1,02.

Результаты экспериментов, проводимых при более коротком времени контакта, показаны на фиг. 3. Подобно предыдущему влияние температуры реакции на процентный весовой выход видно в том случае, когда в реакторе находится 100 мл катализатора и содержание углеводородов в исходной газовой смеси изменялось в пределах 0,98 и 1,03 объёмных процентов.

Из вышеприведённых фигур видно, что в случае большого времени контакта максимальные величины выхода ангидрида малеиновой кислоты получались при самых низких величинах температуры реакции. Уменьшая время контакта, максимальный выход ангидрида малеиновой кислоты получается при более высоких значениях температуры реакции, и в случае данного времени контакта, кривые показывают хорошо заметный максимум.



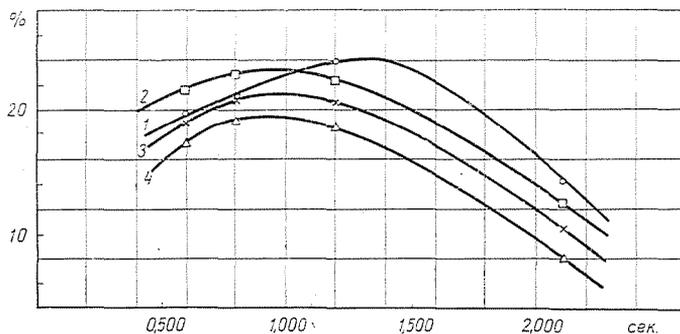
Фиг. 3. Процентное образование весового выхода ангидрида малеиновой кислоты в зависимости от температуры реакции в случае катализатора в количестве 100 мл. 1. время контакта 0,256—0,263 сек, 2. время контакта 0,345—0,354 сек, 3. время контакта 0,504—0,516 сек.

Дальнейшее сокращение времени контакта сдвигает максимум в область всё более высоких температур, причём в то же время при низких значениях времени контакта величина максимума становится всё меньше. Слишком большая продолжительность времени контакта аналогично даёт низкие величины весового выхода.

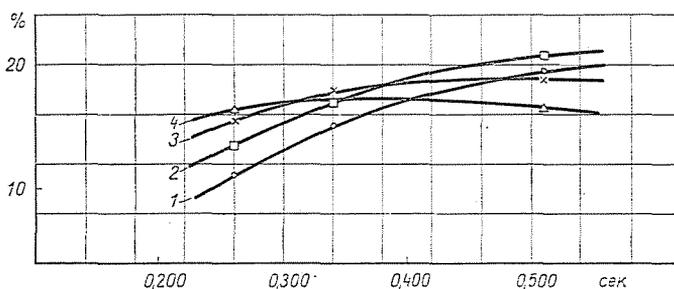
На следующих фигурах 4 и 5 видно влияние примененного времени контакта на выход ангидрида малеиновой кислоты, указанный в весовых процентах, при равных температурах и составе исходной газовой смеси в случае 230 мл, и в случае 100 мл катализатора.

Влияние времени контакта на весовой выход, как это видно на фигурах, подобно влиянию температуры реакции. В случае катализатора в количестве 230 мл все кривые показывают максимум. Оптимальное время контакта представляет собой величину 0,9 — 1,3 сек. Понятно, что более низкой температуре соответствует больший оптимум времени контакта и наоборот.

При малых величинах времени контакта (в случае катализатора в количестве 100 мл) резко выраженный максимум появляется только на кривой, соответствующей температуре реакции 495° С. В случае более низ-



Фиг. 4. Процентное образование весового выхода ангидрида малеиновой кислоты в зависимости от времени контакта в случае катализатора в количестве 230 мл. 1. температура реакции 410° С, 2. температура реакции 435° С, 3. температура реакции 460° С, температура реакции 485° С.

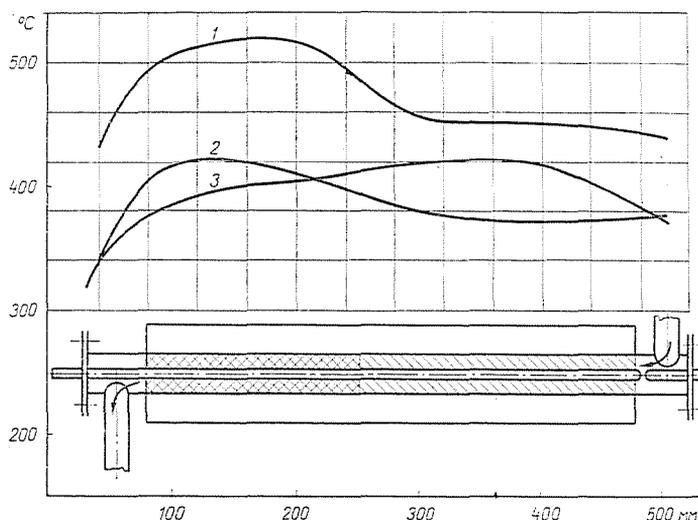


Фиг. 5. Процентное образование весового выхода ангидрида малеиновой кислоты в зависимости от времени контакта в случае катализатора в количестве 100 мл. 1. температура реакции 420° С, 2. температура реакции 445° С, 3. температура реакции 470° С, 4. температура реакции 495° С.

ких температур целесообразно дальше повышать время контакта, свыше величины, что следует из фигур.

В случае последних экспериментов, проведённых под №№ 34—37 из величин таблицы видно, что они отличаются от измерений за №№ 11 — 16, выполненных при подобных условиях тем, что газовая смесь, поступающая в реактор, имеет более высокое содержание углеводородов. При таких условиях достигнутый максимальный весовой выход получается несколько ниже. Из этого следует, что содержание углеводородов в исходной газовой смеси только в маленькой степени влияет на достижимый весовой выход, выраженный в процентах. Напротив, удельная продуктивность реактора значительно выше в том случае, когда содержание углеводородов в исходной газовой смеси тоже выше.

Конечно, удельная продуктивность реактора (6 столбик таблицы) складывается по-другому как весовой выход, выраженный в %-ах, или же как молярный выход, вычисленный на теоретически возможную величину. Её



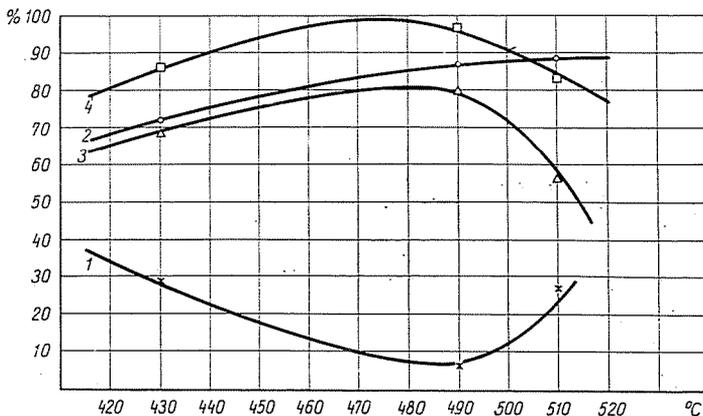
Фиг. 6. Распределение температуры, измеренное по оси участка реактора, наполненного катализатором. Кривые: 1 и 2 сняты, когда в реакторе было 100 мл катализатора (высота слоя катализатора 175 мм), а кривая 3 в случае 230 мл (высота 400 мм)

величина повышается параллельно с ростом величины весового выхода и падает с ростом величины времени контакта. В пределах двух воздействий роль времени контакта является большей. На основе грубой оценки представляется так, что в случае катализатора, применяемого для экспериментов, время контакта около 0,5 сек и температура реакции около 440°С дают такие весовой выход и удельную продуктивность, которые можно считать оптимальными.

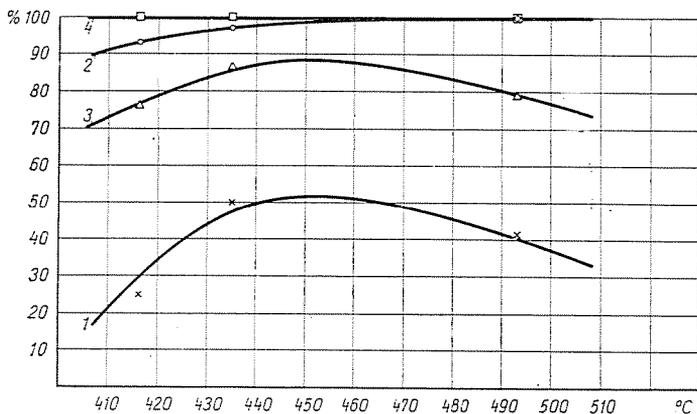
*

Парциальное окисление углеводородов является сильно экзотермическим процессом. Поэтому в ходе исследования каталитического окисления, выполненного в трубчатых реакторах, установление изотермического состояния невозможно. Из этого следует, что результаты сообщений о работах исследующих механизм и кинетику процесса, являются чрезвычайно противоречивыми. Значит, казалось целесообразным, чтобы измерить в разных условиях распределение температуры вдоль оси трубчатого реактора, наполненного катализатором, что представлено графически на фиг. 6.

При исследовании реакционной способности отдельных углеводородов, содержащихся в фракции олефина-С₄, я исходил из того, что конверсию *n*-бутана принял равной нулю. Значит, реакционные способности (степень конверсии в %) следует понимать по отношению к *n*-бутану. Следующие фигуры 7., 8., 9. и 10. показывают степень процентных конверсий, определённых в ходе опытов окисления, проведённых в различных условиях в



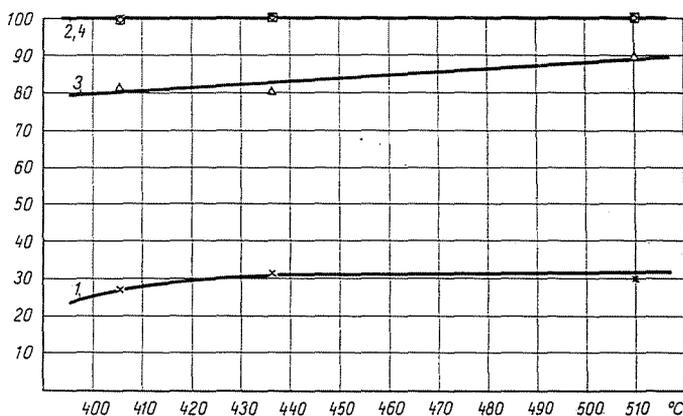
Фиг. 7. Процентная конверсия отдельных углеводородов в случае времени контакта 0,26 сек, концентрации газа 1,00 объ. % и 100 мл катализатора. 1. *i*-бутан, 2. бутен-(1), 3. цис-, трансбутен-(2) и 2-метилбутан, 4. 2-метил-пропен



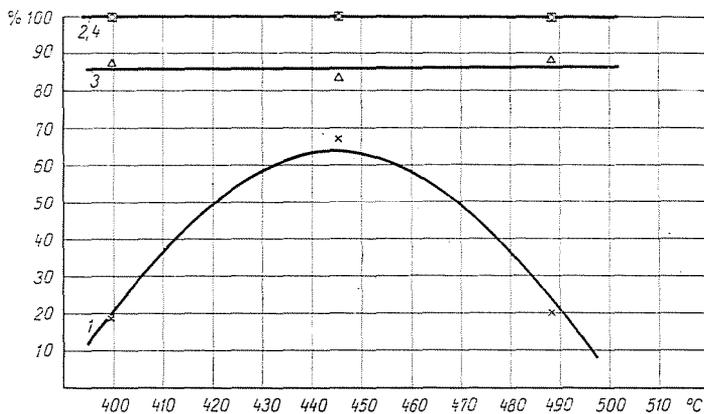
Фиг. 8. Процентная конверсия отдельных углеводородов в случае времени контакта 0,60 сек, концентрации газа 1,01 объ. % и 230 мл катализатора. 1. *i*-бутан, 2. бутен-(1), 3. цис-, трансбутен-(2) и 2-метилбутан, 4. 2-метил-пропен

зависимости от максимума температуры реакции в отношении *i*-бутана, бутена-(1), бутена-(2) и 2-метилбутана, и, наконец 2-метилпропена.

На счёт относительных реакционных способностей в специальной литературе имеется в распоряжении очень много противоречащих данных [12]. Авторами были применены следующие катализаторы: пятиокись ванадия, окись молибдена — пятиокись ванадия, двуокись титана, окись молибдена — окись кобальта — пятиокись фосфора, металлическое серебро, окись серебра — окись молибдена — окись алюминия, окиси меди и т. д. [13—28]. Хотя извлечение заключений общей действительности невозможно, всё-таки по мнению большинства авторов порядок реакционной способности следующий:



Фиг. 9. Процентная конверсия отдельных углеводородов в случае времени контакта 1,21 сек, концентрации газа 1,02 объ. % и 230 мл катализатора. 1. и-бутан, 2. бутен-(1), 3. цис-, трансбутен-(2) и 2-метилбутан, 4. 2-метил-пропен



Фиг. 10. Процентная конверсия отдельных углеводородов в случае времени контакт 2,16 сек, концентрации газа 1,00 объ. % и 230 мл катализатора. 1. и-бутан, 2-бутен-(1), 3. цис-, трансбутен-(2) и 2-метилбутан, 4. 2-метил-пропен

диолефины > и-олефины > н-олефины > и-парафины ≫ н-парафины.

Углеводороды с большим молекулярным весом окисляются легче, чем углеводороды с меньшим молекулярным весом.

Из результатов произведённых измерений следует, что по сравнению с опубликованными до сегодня работами, которыми изучалась реакционная способность отдельных единичных углеводородов, относительная реакционная способность нескольких углеводородов, находящихся в пиролизной фракции олефина C_4 , как смеси, при окислении этой смеси её порядок соответствует вышеуказанному. При окислении таких смесей непременно нужно

учитывать возможность изомеризационных реакций, особенно в случае катализаторов — окисей металлов. В таких условиях механизм превращений может становиться очень сложным, и вероятно это причиняет то явление, что относительная реакционная способность некоторых углеводов при повышении температуры показывает максимум, или минимум.

Может быть, было бы правильнее и целесообразнее при объяснении механизма исследуемых каталитических процессов многосторонно испытывать мультиплетную теорию Баландина через образование иона карбонния (в случае катализаторов — окисей металлов).

*

Наконец, на этом месте выражаю благодарность руководителям Кафедры химической технологии, что дали возможность для успешного выполнения работы, и помогали своими советами, далее, моему сотруднику Ласло Фаркашу, который своим ценным и умелым содействием значительно содействовал выполнению экспериментов.

Выводы

Автором исследовалось каталитическое газо-фазовое окисление фракции олефина- C_4 , происходящей из пиролизного завода, в реакторе лабораторных размеров. Было установлено, что активность катализатора состава пятиокись ванадия — триокись молибдена превосходит активность катализаторов состава пятиокись ванадия — пятиокись фосфора — фосфат лития и кобальт — молибдата. Было определено влияние времени контакта и температуры реакции на процесс в случае катализатора состава $\frac{V_2O_5}{MoO_3} = 3$, и установлено, что, учитывая и удельную продуктивность реактора, оптимальное время контакта около 0,5 сек и максимум температуры реакции около $440^\circ C$. Наконец, автором исследовалась относительная реакционная способность нескольких углеводов, входящих в фракцию олефина- C_4 в том случае, когда фракция, как смесь, окисляется.

Литература

1. CHRONES, J., JAMES, J. L.: J. Inst. Petr. **46**, 443 (1960).
2. Petr. Refin. **40**, 262 (1961).
3. Патент США, 2,605,238. Krantz K. W. (to E. I. du Pont de Nemours Co.) 1954. oct. 12. — С. А. **49**, 11. 594f. (1955).
4. Патент США, 2,773,838. Reid J. C., Sidebotham (to Atlantic Refining Co.) 1956. dec. 11. — С. А. **51**, 7408b (1957).
5. Французский патент, 1,258.987 Société d'Electrochimie etc. 1961. apr. 21., С. А. **57**, 3296b (1962).
6. Советский патент, 145.571 Kernos Mu. D. et al. 1962. marc. 21. — С. А. **57**. 13.625 i (1962).
7. Bull. Sci. and Engng. Res. Lab. Waseda Univ. No 22. p. 20. (1963).
8. JÉCSAI, L.: ETE. Országos Gázipari Konferencia, Pécs (II. Gáztermelés). 1963. II. 12.
9. Французский патент, 80.285. 1963. febr. 25.
10. BENSON, K. A.: Ind. Engng. Chem., Product Research and Development **2**, 57 (1963)
11. FEINLAND, R., ANDREATSI, A. J., COTRUPE, D. P.: Anal. Chem. **33**, 992 (1961).
12. Катализ и катализаторы. Вып. II. п. 5. (1966). А. Н. Укр. С. С. Р.
13. BRETTON, R. H., WAN SHEN-WU, DODGE, V. F.: Industr. and Engng. Chem. **44**, 594 (1952).
14. Молдавский, Б. Л., Кернос, Ю. Д.: Кинетика и катализ. **1**. 267. (1960).

15. MURREY, K. E.: Austral. J. Scient. Res. *A3*, 433 (1950.)
16. DIXON, I. K.: Catalysis *7*, 265 (1960).
17. Попова, Н. И., Вермел, Е. Е., Мильман, Ф. А.: Кинетика и катализ *3*, 241 (1962)
18. STEIN, K. C. et al.: Industr. and Engng. Chem. *52*, 671 (1960).
19. STEIN, K. C. et al.: Bull. Bur. Mines IV. No 608, 19 (1962).
20. Кернос, Ю. Д., Молдавский, Б. Л., Клионская, Е. А.: Кинетика и катализ, *3*, 271 (1962).
21. Шаповалова, Л. П., Гороховатский, Я. Б., Рубаник, М. Я.: Укр. Хим. Ж. *28*, 1031 (1962).
22. Шаповалова, Л. П.: Диссертация. И. Ф. X. А. Н. Укр. С. С. Р. К. (1964).
23. Белоусов, Б. М., Рубаник, М. Я.: Кинетика и катализ *4*, 892 (1963).
24. СВЕТАНОВИЧ: J. Chem. Phys. *30*, 19 (1959).
25. ADAMS, C. R.: Prepr. 3d Internat. Congresss. Catalysis 1964.
26. ADAMS, C. R., JENNINGS, T. J.: J. Catalysis *2*, 63 (1963).
27. VOGEL, H. H., WAGNER, C. D., STEVENSON, D. P.: J. Catalysis *2*, 58 (1963).
28. SACHTLER, W. M. H.: Rec. trav. chim. *82*, 243 (1963).

Л. Ечаи, Будапешт XI., ул. Будафоки 8, Венгрия.