

Академик А. А. БАЛАНДИН и Г. В. ИСАГУЛЯНЦ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РЕАКЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ГИДРОАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящей работе исследовалась кинетика дегидрогенизации бинарных смесей гидроароматических углеводородов с продуктами их дегидрогенизации — ароматическими углеводородами и водородом над окисью хрома. Цель работы состояла в определении относительных адсорбционных коэффициентов на каталитически активных центрах реакционно-кинетическим методом и в исследовании зависимости этих величин от строения молекул. Исследование проводилось в проточной системе и применялись уравнения, предложенные одним из нас<sup>(1,2)</sup>; работа явилась одновременно проверкой их применимости.

Для работы были взяты: циклогексан (т. кип. 79,5—79,8°,  $n_D^{20} = 1,4262$ ), метилциклогексан (т. кип. 99,0—99,4°,  $n_D^{20} = 1,4250$ ,  $d_4^{20} = 0,7707$ ), 1,3-диметилциклогексан (т. кип. 119,5—120,5°,  $n_D^{20} = 1,4242$ ,  $d_4^{20} = 0,7703$ ), тетрагидронафталин (т. кип. 207,6—208,2°,  $n_D^{20} = 1,5419$ ,  $d_4^{20} = 0,9713$ ) и 2-метил-5,6,7,8-тетрагидронафталин (т. кип. 229,6—230,1°,  $n_D^{20} = 1,5345$ ,  $d_4^{20} = 0,9543$ ), приготовленные гидрированием над ренеевским никелем, бензол (т. кип. 78°,  $n_D^{20} = 1,5010$ ), толуол (т. кип. 109,5—110,4°,  $n_D^{20} = 1,4967$ ,  $d_4^{20} = 0,8664$ ), *m*-ксилол (т. кип. 138,7—139,5°,  $n_D^{20} = 1,4976$ ,  $d_4^{20} = 0,8639$ ), нафталин (т. пл. 81,0°),  $\beta$ -метилнафталин (т. пл. 35,0°), электролитический водород. Все углеводороды предварительно перегонялись над Na, водород очищался от кислорода над палладированным асбестом и сушился над серной кислотой и щелочью.

Катализатор, окись хрома, готовилась аналогично одной из предыдущих работ<sup>(3)</sup> с тем отличием, что количества асбеста и окиси хрома относились как 1:1. Условия работы были такие же<sup>(3)</sup>, однако было усовершенствовано пусковое приспособление для углеводородов, обеспечивавшее строго постоянную скорость подачи жидкости (будет описано отдельно). Термопара в стеклянном чехле помещалась

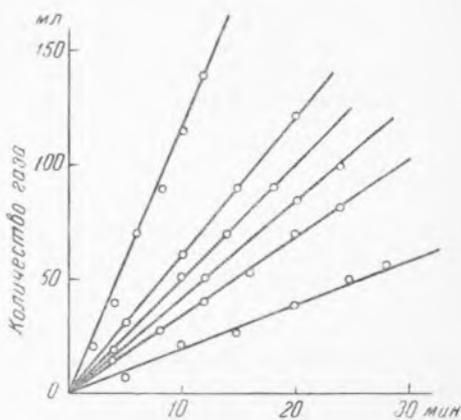


Рис. 1

внутри слоя катализатора (длина 5 см, вес 4 г); температура колебалась максимум в пределах  $\pm 1-2^\circ$ . Газообразные продукты реакции анализировались на приборе Орса — Егера. Жидкие продукты реакции идентифицировались получением соответствующих производных. Газ выделялся во время опытов с постоянной скоростью; в качестве примера приводим рис. 1 для дегидрогенизации смесей циклогексан — бензол и метилциклогексан — толуол. Примеры полученных числовых данных приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчет относительных адсорбционных коэффициентов  $z_r$  по формуле (1) при дегидрогенизации бинарных смесей над окисью хрома

Компонент 1	Компонент 2	Температура, °C	$p$ молярн.	$m$	$z_r$
1	2	3	4	5	6
$C_6H_{11}CH_3$	$C_6H_5CH_3$	460	100	122	—
		460	76,3	90	1,1
		460	55,2	72,5	0,87
		460	40,2	52	0,90
					ср. 0,96
$C_6H_{11}CH_3$	$H_2$	461	100	94	—
		461	57	63	0,65
		461	49	62	0,60
					ср. 0,60
1,3- $C_6H_{10}(CH_3)_2$	$m-C_6H_4(CH_3)_2$	474	100	85	—
		474	76,5	65	1,0
		474	48,5	43,5	0,9
		474	27	26	0,86
					ср. 0,92
$C_6H_{12}$	$C_6H_6$	419	—	—	0,84
		466	—	—	0,85

На основании этих данных были построены кривые вытеснения; примеры последних для смесей 1,3-диметилциклогексан —  $m$ -ксилол и

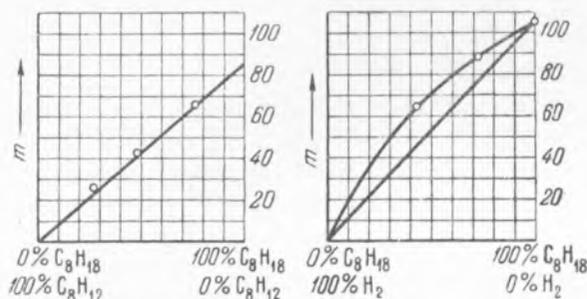


Рис. 2

1,3-диметилциклогексан — водород приведены на рис. 2. Эти данные описываются указанными выше уравнениями<sup>(2)</sup>. В графе 6 табл. 1 приведены величины  $z_r$ , вычисленные из опытных данных по формуле:

$$z_r = \frac{a_r}{a_1} = \frac{(m_0 / m) - 1}{(100 / p) - 1} \quad (1)$$

где  $z_r$  — относительный, а  $a_r$  — абсолютный адсорбционный коэффициент,  $r$  — номер вещества (1 — дегидрируемое вещество, 2 — продукт дегидрогенизации, 3 — водород),  $p$  — процентное содержание дегидрируемого вещества в исходной смеси,  $m$  — скорость выделения водорода при опыте с данной смесью (в мл  $H_2$  (НТД) / 10 мин.),  $m_0$  — то же для опыта с чистым исходным веществом, при той же скорости пропускания и температуре. Практическое постоянство величин  $z_r$  в графе 6 говорит о применимости приближенного уравнения (1). Расчет по точным формулам<sup>(1,6)</sup>, который здесь не приводим за недостатком места, дает практически те же величины, что и приведенные в графе 6, и это также указывает на применимость теории.

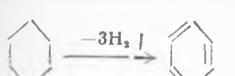
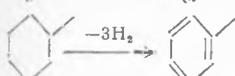
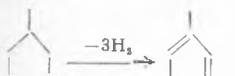
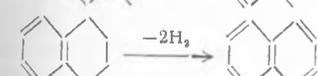
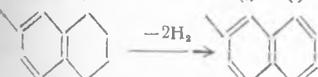
Опыт показал, что  $z_r$  практически не зависит от температуры; так, из табл. 1 видно, что для смеси циклогексан — бензол  $z_r$  остается почти постоянным в интервале  $47^\circ$ .

В отношении независимости от температуры результат аналогичен данным, полученным прежде для других случаев. Так, было найдено, что при дегидрогенизации над Ni на  $Al_2O_3$  диметилциклогексан и ксилол обладают равными адсорбционными коэффициентами в интервале от  $200$  до  $300^\circ C$  (4). При дегидрогенизации этилового спирта над медью относительный адсорбционный коэффициент ацетальдегида не меняется в интервале  $200-260^\circ$  (5). При дегидрогенизации бутилена над хромовым катализатором относительные адсорбционные коэффициенты бутилена и водорода практически не зависят от температуры (6). Аналогичные данные имеются в работах А. Х. Борка.

Это, во-первых, позволяет определенные при некоторой одной температуре величины  $z_r$  использовать для составления кинетических уравнений реакции в целом интервале температур, что практически очень облегчает исследование кинетики реакции. Во-вторых, это позволяет ожидать близости кажущихся и истинных энергий активации.

Таблица 2

Относительные адсорбционные коэффициенты продуктов реакции при дегидрогенизации гидроароматических углеводородов над окисью хрома

Реакция	$\frac{a_2}{a_1} = z_2$	$\frac{a_3}{a_1} = z_3$	$\Delta F_{723}^0$ из $z_3$	$\Delta F_{723}^0$ из $z_1$	$\frac{a_1}{a_3}$	$\frac{a_2}{a_3}$
1	2	3	4	5	6	7
	0,84	0,65	250	640	1,54	1,29
	0,96	0,60	58	760	1,66	1,60
	0,92	0,52	120	940	1,96	1,75
	0,35	0,37	1500	1400	2,63	0,95
	0,33	0,40	1580	1300	2,50	0,84

Сводка всех полученных результатов приведена в табл. 2. В графе 1 указано строение реагирующего углеводорода и реакция; в графе 2 — относительный адсорбционный коэффициент ароматического углеводорода  $\alpha_2$ , полученный как среднее из расчета по формуле (1), аналогично данным табл. 1; в графе 3 — то же для водорода; в графе 4 — свободная энергия вытеснения ароматического углеводорода соответствующим гидроароматическим углеводородом на каталитически активных центрах при 450° по методу, изложенному ранее (?); в графе 5 — то же для вытеснения водорода исходным гидроароматическим углеводородом. Так как водород участвовал во всех реакциях, то его адсорбционный коэффициент может служить эталоном для сравнения адсорбционных коэффициентов исследованных углеводородов. В графе 6 и приведены адсорбционные коэффициенты гидроароматических углеводородов, отнесенные к адсорбционному коэффициенту водорода, а в графе 7 — то же для ароматических углеводородов.

Из табл. 2 можно сделать следующие выводы. Существует закономерная связь между величиной адсорбционных коэффициентов и строением молекул. Во всех исследованных случаях исходные углеводороды обладают более высоким сродством к каталитически активным центрам, чем продукты реакции, как это видно из величины  $\Delta F^0$  (графы 4—5). В этом отношении однокольчатые и двукольчатые системы довольно резко различаются между собой. У циклогексана и его производных и у бензола и его производных адсорбционный коэффициент заметно увеличивается с накоплением метильных групп в кольце.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
11 IX 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баландин, ЖОХ, 74, 153 (1942). <sup>2</sup> А. А. Баландин, ЖОХ, 74, 160 (1942). <sup>3</sup> А. А. Баландин и И. И. Брусов, ЖОХ, 7, 36 (1937). <sup>4</sup> А. Борк, Z. phys. Chem., (B), 33, 443 (1936). <sup>5</sup> А. А. Баландин и А. Борк, там же, (B), 33, 73 (1936). <sup>6</sup> А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 497 (1946).