

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

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НАД ОКИСЬЮ ХРОМА

1. В настоящей работе исследовалась кинетика дегидрогенизации некоторых гидроароматических углеводородов над катализатором окись хрома на асбесте. Целью работы, с одной стороны, явилось установление кинетических уравнений реакций и определение энергий активации, а с другой, экспериментальная проверка теории каталитической кинетики в проточной системе⁽¹⁾.

2. Опыты проводились по проточному методу, причем все условия их проведения, катализатор и константы исходных веществ—циклогексана, метилциклогексана, 1,3-диметилциклогексана, тетрагидронафталина, 2-метил-5,6,7,8-тетрагидронафталина—были такие же, как и в предыдущей работе⁽²⁾. Скорость реакции определялась по выделявшемуся газу, который, как показывал анализ, всегда представлял собой водород не менее чем 95% чистоты. В жидкой части катализата определялись непредельные, которые присутствовали в количестве 1—3%. Основным продуктом реакции (в жидкой части) всегда являлся соответствующий ароматический углеводород, который выделялся в чистом виде или в виде производных. Примером полученных результатов может служить табл. 1, в которой для дегидрогенизации одного из исследованных углеводородов (1,3-диметилциклогексана) даны температуры опытов, скорость выделения газа m в мл/10 мин. и данные анализа жидкой части катализата. Такого рода данные были получены для всех других перечисленных выше углеводородов. Все объемы приведены к нормальным условиям.

Таблица 1

Дегидрогенизация 1,3-диметилциклогексана

№ опыта	Т-ра, °С	m	% непредельных в катализате	D
51	400	24	1,65	23
52	441	64	1,6	72
55	442	59	—	67
54	474	91	2,45	100
53	491	150	1,82	205

3. Из полученных результатов, принимая нулевой порядок реакции и используя величину m в качестве константы скорости реакции, были определены кажущиеся энергии активации Q в ккал/моль (табл. 2).

Таблица 2

Величины энергий активации и констант действия для дегидрогенизации углеводородов

Исходные углеводороды	Q	E	$\lg k_0$	$1/a$
Циклогексан	25,9	28,5	10,76	2,65
Метилциклогексан	23,7	26,6	10,01	2,63
1,3-диметилциклогексан	22,2	24,8	9,41	2,64
Тетралин	29,7	33,7	13,05	2,58
Метилтетралин	30,4	35,7	13,24	2,69

Средн. 2,63

На рис. 1, построенном на основании данных табл. 1 и аналогичных таблиц для четырех других исследованных нами углеводородов, по оси ординат отложены полученные нами $\lg m$, а по оси абсцисс обратные величины абсолютных температур $1/T$. Как видно из

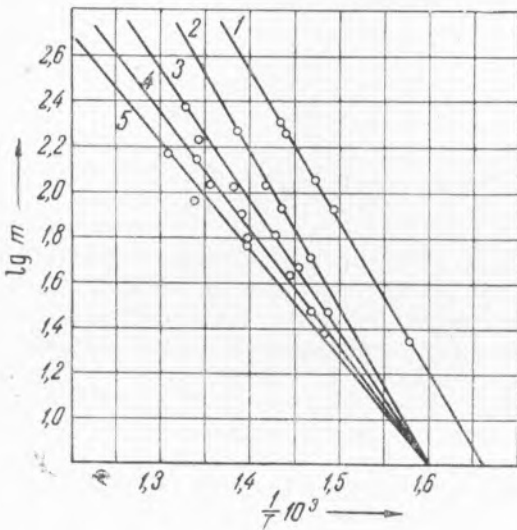


Рис. 1. 1 — тетралин, 2 — метилтетралин, 3 — циклогексан, 4 — метилциклогексан, 5 — диметилциклогексан

рисунок, уравнение Аррениуса выполняется и точки хорошо укладываются на прямые. Величины Q для разных углеводородов различны и подчиняются следующим закономерностям: появление заместителя в ядре циклогексана понижает кажущуюся энергию активации; тетралины обладают более высокими значениями Q , чем циклогексан, и при этом реагируют энергичнее последних (прямые для тетралинов на рис. 1 располагаются выше, чем для циклогексанов).

4. Применяя полученный нами ранее материал ⁽²⁾ по относительным адсорбционным коэффициентам α , и используя общее кинетическое уравнение катали-

тической реакции в проточной системе ⁽¹⁾ в таком виде, как оно дано в работе ⁽³⁾, можно определить константы скорости реакции, уже не содержащие адсорбционных факторов. При этом мы считаем величины α , постоянными во всем интервале температур. В константу скорости реакции D войдут длина слоя катализатора l и сечение трубки s , которые в наших опытах были всегда постоянны. Для примера в табл. 1 даны величины D для дегидрогенизации 1,3-диметилциклогексана.

Как видно из табл. 1, при малых степенях превращения величины m и D очень близки между собой, но при больших степенях превращения значительно расходятся. Величины D изменяются с температурой в соответствии с уравнением Аррениуса — на рис. 2, где по осям отложены $1/T$ и $\lg D$, точки располагаются по прямым линиям. Прямые на рис. 2 расположены несколько круче, чем на рис. 1. Соответственно энергии активации E (в ккал/моль), вычисленные из

константы D и являющиеся истинными энергиями активации, несколько больше, чем величины Q .

В табл. 2 даны эти истинные энергии активации E и логарифмы констант действия k_0 , вычисленные из констант D и истинных энергий активации E . Данные табл. 2 говорят, что закономерности, наблюдаемые для зависимости кажущихся энергий активации от строения исходных веществ, относятся и к истинным энергиям активации.

Величины относительных адсорбционных коэффициентов для трех циклогексанов приблизительно одинаковы, разница между величинами Q и E также приблизительно одинакова и составляет в среднем 2,5 кал/моль. Величины относительных адсорбционных коэффициентов для тетралинов и для циклогексанов различны, и разница между величинами Q и E несколько больше, чем для циклогексанов.

5. Уравнение логарифмической зависимости между константой действия и энергией активации⁽⁴⁾ хорошо выполняется. На рис. 3 точки ложатся на одну прямую, а константы распределения $1/a$ в табл. 2 держатся постоянными и в среднем равны 2,63, что характерно для окисных катализаторов⁽⁵⁾.

То, что величины D с изменением температуры меняются в соответствии с уравнением Аррениуса, подтверждает, что полученные нами ранее⁽²⁾ величины относительных адсорбционных коэффициентов достаточно постоянны во всем исследованном интервале температур. Получив ряд значений констант D при различных температурах и констант уравнения Арре-

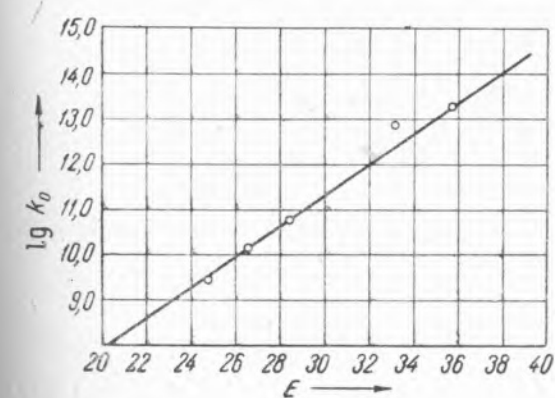


Рис. 3

ниуса для всех исследованных веществ, мы располагаем возможностью рассчитать величины D для любой температуры (в пределах исследованного интервала).

6. Экспериментальные данные показали, что полученные константы D зависят лишь от температуры и не зависят от парциального давления реагирующих веществ. Например, для дегидрогенизации 1,3-диметилциклогексана при $A_1 = 610$, $A_2 = A_3 = 0$ для 474° получено значение константы $D = 100$, а в опытах, проведенных со смесями 1,3-диметилциклогексана и ксилола при 472° были получены следующие значения величин D (табл. 3).

Подставляя величины относительных адсорбционных коэффициентов и констант D в общее кинетическое уравнение⁽¹⁾, легко полу-

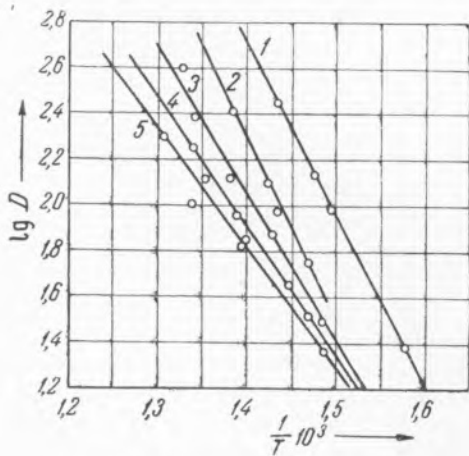


Рис. 2. Обозначения см. рис. 1

Дегидрогенизация смесей 1,3-диметилциклогексан-*m*-ксилол

№ опыта	A_1	A_3	A_2	m	D
58	430	180	0	65	105
59	302	308	0	44	98
60	154	456	0	26	102
					Средн. 101,7

чить кинетические уравнения в проточной системе для всех пяти исследованных реакций. Например, в случае дегидрогенизации метилтетралина кинетическое уравнение будет иметь такой вид:

$$2,303 [(A_1 + A_2)0,33 + 2(A_1 + A_3)0,40] \lg \frac{A_1}{A_1 - m} - 0,13m = D; \quad (1)$$

действительно, оно описывает опытные данные. В уравнении (1): A_1 — скорость впуска исходного углеводорода (выраженная в миллилитрах водорода НТД, эквивалентных полной дегидрогенизации), A_2 — то же для ароматического углеводорода, A_3 — для водорода.

В качестве примера рассмотрим такую задачу. При 424°С над катализатором пропускается метилтетралин в токе водорода со скоростью 313 мл H_2 /10 мин. Скорость выделения водорода составляет 102 мл H_2 /10 мин. Требуется найти процент дегидрогенизации.

Разрешаем наше уравнение относительно m с учетом неравенства (26) в работе (1)

$$m = \frac{A_1 D}{A_1 + A_3 \cdot 0,4 + \frac{1}{2} D}$$

Подставляя в это выражение величины $A_1 = 313$, $A_3 = 102$, $A_2 = 0$, а также величину $D = 93$, полученную для дегидрогенизации при этой температуре, получим $m = 72,7$ мл/10 мин. Отсюда процент превращения $m/A_1 = 23,2\%$. Опыт, специально поставленный в указанных условиях, дал процент превращения метилтетралина $m/A_1 = 23,3\%$.

7. В основе уравнений типа уравнения (1) для проточной системы лежит дифференциальное уравнение

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k \frac{[A_1]}{[A_1] + z_2[A_2] + z_3[H_2]}, \quad (2)$$

где $[A_1]$, $[A_2]$ и $[H_2]$ — концентрации соответствующих веществ. Полученные нами относительные адсорбционные коэффициенты z_r , данные в предыдущей работе (2), и константы $D = ksl$, определенные в настоящей работе, должны удовлетворять этому уравнению.

Таким образом, в результате настоящей работы получено уравнение (2) для замкнутой системы, которое описывает дегидрогенизацию перечисленных выше веществ, причем входящие в него константы определены в проточной системе.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
24 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Баландин, ЖОХ, 12, 154 (1942) ² А. А. Баландин и Г. В. Исагулянец, ДАН, 63, № 2 (1948). ³ А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 494 (1946). ⁴ А. А. Баландин, ЖФХ, 4, 257 (1933). ⁵ А. А. Баландин, ЖФХ, 14, 1064 (1940).