

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

II. СИСТЕМА БЕНЗОЛ—ЦИКЛОГЕКСАН КАК АККУМУЛЯТОР ВОДОРОДА; ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА

О. К. ДАВТЯН и И. И. БУРШТЕИН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт
 комплексного электрооборудования (Ереван).

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступило 28 XII 1971

В качестве аккумулятора водорода рассматривается система бензол—циклогексан при каталитическом процессе гидрирования и дегидрирования.

Разработана лабораторная установка для осуществления гидрирования-дегидрирования указанной системы. Изучена кинетика гидрирования под давлением 10 атм в интервале температур 230—250°. Установлено, что при данных условиях реакция имеет первый порядок по бензолу и нулевой по водороду. Энергия активации процесса составляет 11,6 ккал/моль.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Используя обратимость процесса бензол $\rightleftharpoons$ циклогексан, в принципе можно создать аккумулятор водорода. В одних режимах работы генератора-аккумулятора водород, полученный посредством электролиза или из других дешевых источников, превращается в циклогексан, а в других режимах (в процессе дегидрирования циклогексана) он выделяется и непосредственно используется в ЭХГ.

В электромобильном транспорте предполагается использование двух вариантов системы бензол—циклогексан: автономного и централизованного. В первом случае процесс гидрирования и дегидрирования можно осуществить в одном генераторе-аккумуляторе в сочетании с электролизером; во втором циклогексан предполагается получать в заводских условиях, используя дешевую энергию и дешевый источник водорода. Затем циклогексан, как и в случае бензина, распределяется по колонкам (типа бензоколонок). Бензол, образующийся в электромобильном транспорте возвращается в колонку для обмена на циклогексан. Таким образом, расход бензола будет очень малым; он постоянно будет в обороте.

Для работы ЭХГ с энергией 1 кВт-ч практически потребуется 54 г водорода, что соответствует 648 г циклогексана. Если исходить из коэффициента полезного использования последнего при его дегидрировании, 80%, то для 1 кВт-ч потребовалось бы около 800 г циклогексана.

Реакция дегидрирования циклогексана эндотермична. Согласно данным теплот образования циклогексана и бензола, дегидрирование 1 моля циклогексана связано с поглощением 17,5 ккал тепла. Для получения необходимого количества тепла может быть использован продукт реакции—бензол. Теплота сгорания 1 моля бензола равна

725,8 ккал, это значит, что для 1 кат-ч энергии (дегидрирования 800 г циклогексана) нужно сжечь 1,8 г бензола. Для этой цели можно использовать другой тип дешевого топлива, например, бензин или пропан.

Задача настоящего исследования заключалась в том, чтобы на одной установке (генераторе) осуществить гидрирование бензола и дегидрирование циклогексана, меняя лишь условия их протекания (температуру и давление). При этом преследовалась цель изучить кинетику этих процессов, определить оптимальные условия их проведения, выяснить возможность осуществления процессов гидрирования и дегидрирования с достаточной скоростью при сравнительно небольшом количестве катализатора, минимальном объеме и весе установки. Вместе с тем полученные данные должны были лечь в основу расчетов для создания большой модели генератора.

Схема установки и методика эксперимента

Кинетические исследования реакции гидрирования и дегидрирования проводились проточным методом. В литературе описана установка конструкции Введенского и Фроста [1], на которой различными авторами изучался процесс гидрирования бензола при повышенных давлениях и температурах. Процесс дегидрирования циклогексана изучался Потаповой [2] при давлении в 20 атм и 470—480° с использованием алюмоплатинового катализатора. Изучая кинетику процессов, авторы не преследовали цели получения водорода для дальнейшего его использования, и поэтому производительность установок была невысокой. Кроме того, на одной и той же установке авторы не изучали прямого и обратного процессов.

Учитывая эти обстоятельства, а также специфичность задачи, поставленной в данной работе, была предложена следующая установка (рис.) Водород из баллона 1, редуцируемый редуктором 2, поступает

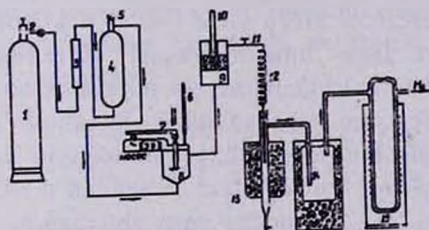


Рис. 1. Схема установки для гидрирования бензола

через осушитель 3 в ресивер 4. Давление контролируется манометром 5, установленным на ресивере. Из бюретки 6 при помощи компактного насоса-форсунки 7 в смеситель 8 подается углеводород, который, испаряясь, смешивается с поступающим сюда водородом. В системе поддерживается температура 150—200°. Скорость подачи углеводорода весьма точно регулируется микровинтом, сочлененным с форсункой. Из смесителя смесь газов поступает в реактор 9, представляющий собой стальной, герметически закрытый сосуд с внутренним диаметром 50 мм. Катализатор размещается во внутренней части реактора таким обра-

зом, чтобы карман с термометром 10 находился в середине слоя катализатора. Продукты реакции через вентиль 11 поступают в воздушный холодильник 12, сборник 13 и ловушку 14, погруженные в охлаждающие смеси. Скорость выхода водорода регулируется вентилем и измеряется при помощи калиброванного реометра 15.

Известно [3], что на платиновом катализаторе при температурах до 350° гидрирование бензола и дегидрирование циклогексана протекают без побочных реакций. На этом основании разными авторами [4] для определения степени превращения исходных веществ применяется метод измерения показателя преломления смеси бензол—циклогексан. В данной работе также использовался этот метод. Для определения процентного содержания смеси по показателям преломления были использованы таблицы Павлова [5].

Электроподогрев всей установки осуществлялся при слабом токе водорода через систему. По достижении нужной температуры устанавливалась требуемая скорость подачи водорода и начиналась подача углеводорода. Состояние системы считалось стационарным, когда при постоянных скоростях подачи водорода и углеводорода устанавливались постоянными температура, скорость выхода продуктов реакции и состав смеси бензол—циклогексан. В конце эксперимента прекращалась подача углеводорода, а водород пропусклся через установку в течение часа.

Приготовление катализатора

В качестве катализатора был использован активированный рекуперационный уголь марки АР-3 в гранулах (2—5 мм), содержащий 1% Pt. Положительным качеством этого угля была и устойчивость к механическим воздействиям. Для приготовления катализатора в стакан с 92,07 г предварительно высушенного до постоянного веса активированного угля прибавлялся при нагревании на водяной бане раствор платинохлористоводородной кислоты, содержащей 0,13 г платины. Полнота адсорбции кислоты углем проверялась реакцией с KCl, дитизоном и KJ. Смесь охлаждали до 30—33°, после чего добавляли 3,2 мл формалина. Затем медленно, при тщательном перемешивании, добавляли 5 мл 40%-ного раствора едкого кали. Спустя несколько часов реакцию восстановления заканчивали нагреванием смеси до 50° в течение 20 минут. По окончании процесса катализатор промывали до нейтральной реакции промывных вод и высушивали до постоянного веса при 110—120°.

Результаты экспериментов по гидрированию бензола

При изучении кинетики гидрирования бензола был применен продукт со следующими константами: n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,879; $t_x = 80,1^\circ$. Исследование проводилось при давлении в 10 атм и интервале температур 230—250°.

Полученные данные, приведенные в таблице 1, указывают на высокую степень гидрирования бензола при всех исследованных скоростях подачи сырья и температурах.

При понижении температуры и скорости подачи сырья степень гидрирования стремится к единице. Повышение температуры гидрирования приводит к уменьшению скорости реакции, что возможно, обусловлено заметной скоростью распада циклогексана.

Таблица 1

Зависимость степени гидрирования бензола от скорости подачи сырья при различных температурах

Температура, °C	Подача бензола, моль/час	Подача водорода, моль/час	Мольное отношение $M_{H_2}/M_{C_6H_6}$	n_D^{20}	Степень гидрирования, %
230	2,0	8,0	4,00	1,4263	1,000
230	3,2	12,8	4,00	1,4263	1,000
230	4,3	16,1	3,74	1,4268	0,995
230	5,3	19,1	3,60	1,4282	0,968
240	2,0	8,0	4,00	1,4263	1,000
240	3,2	12,8	4,00	1,4274	0,984
240	4,3	16,1	3,74	1,4294	0,948
240	5,3	19,1	3,60	1,4304	0,937
250	3,2	12,8	4,00	1,4285	0,963
250	4,3	16,1	3,74	1,4308	0,926
250	5,3	19,1	3,60	1,4331	0,875

Для расчета константы скорости гидрирования бензола, протекающего в потоке при постоянном давлении, мы применили уравнение скорости [6], согласно которому:

$$\frac{dx}{dl} = k_{p,p_2} \left\{ \frac{n'_0 - x}{n'_0 - 3x} \right\}^{p_1} \left\{ \frac{n''_0 - 3x}{n''_0 - 3x} \right\}^{p_2} \left(\frac{n_0}{u_0} \right)^{p_1 + p_2},$$

где dl — элемент длины реактора; ρ — поперечное сечение, p_1 и p_2 — порядок реакции по бензолу и водороду; n'_0 , n''_0 , n_0 — числа молей, поступающих в единицу времени в реакционное пространство соответственно для бензола, водорода и суммы водорода и бензола; x — число молей прореагировавшего бензола во всем реакционном пространстве за единицу времени; $U_0 = \frac{n_0 RT}{\rho}$ — объемная скорость.

Подставляя различные значения p_1 и p_2 и интегрируя, получаем ряд уравнений, необходимых для расчета величин L , пропорциональных константам скоростей реакций.

При $p_1 = p_2 = 0$,

$$L_{00} = k_{00} V_c = x,$$

где V_c — объем реакционного пространства;

при $p_1 = 0$, $p_2 = 1$

$$L_{01} = \frac{k_{01} V_c n_0}{U_0} = x + \frac{1}{3} n'_0 \ln \frac{n_0^*}{n_0^* - 3x};$$

при $p_1 = 1$, $p_2 = 0$

$$L_{10} = \frac{k_{10} V_c n_0}{U_0} = 3x + (n_0^* - 2n'_0) \ln \frac{n_0^*}{n_0^* - x}.$$

Как видно из данных таблицы 2, в наших условиях наибольшим постоянством характеризуется величина L_{10} ; следовательно скорость гидрирования бензола прямо пропорциональна давлению бензола и не зависит от концентрации водорода. Пользуясь значениями L_{10} при различных температурах произведен расчет величины энергии активации реакции гидрирования бензола, которая оказалась равной 11,6 ккал/моль.

Таблица 2

Значения констант скоростей реакции гидрирования бензола при различных скоростях подачи исходных веществ и разных температурах

Температура, °C	n_0^*	n_0'	x	L_{00}	L_{01}	L_{10}
230	2,00	8,00	2,00	2,00	2,92	—
230	3,20	12,80	3,20	3,20	4,68	—
230	4,30	16,10	4,28	4,28	6,59	53,14
230	5,30	19,10	5,13	5,13	7,44	44,69
240	2,00	8,00	2,00	2,00	2,92	—
240	3,20	12,80	3,15	3,15	4,58	35,85
240	4,30	16,10	4,08	4,08	6,02	34,42
240	5,30	19,10	5,00	5,00	8,11	39,17
250	3,20	12,80	3,08	3,08	4,04	30,22
250	4,30	16,10	4,00	4,00	5,94	31,90
250	5,30	19,10	4,60	4,60	7,60	28,80

Итак, при скоростях подачи водорода от 8 до 19,1 моль/час степень гидрирования изменяется от 100 до 87,5%, процесс идет с образованием чистого циклогексана, побочных продуктов нет. Реакция имеет первый порядок по бензолу и нулевой по водороду.

ԶՐԱՄԵՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՂՔՅՈՒՐՆԵՐԻ ԷԼԵՄԵՆՏԱՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳՆՆԵՐԱՏՈՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

II. ԲՆՆՋՈՂ-ՑԻԿԼՈՂԵՔՍԱՆ ՍԻՍՏԵՄԸ ՈՐՊԵՍ ԶՐԱՄԵՆԻ ԿՈՒՏԱԿԻՎ.
ԲՆՆՋՈՂԻ ՀԻԿՐՈՒՄ

Հ. Կ. ԴԱՎԻՅԱՆ և Ի. Ի. ԲՈՒՐՇՏԵՑՅՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուրպես ջրածնի կուտակիչ քննարկվում է բենզոլ—ցիկլոհեքսան սիստեմը կատալիտիկ հիդրման և ապահիդրման պրոցեսում:

Նշված սիստեմի հիդրման-ապահիդրման համար ստեղծված են լաբորատոր-նոտումնասիրված է հիդրման կինետիկան 10 մթն ճնշման տակ և 230—280° ջերմաստիճաններում:

Գտնված է, որ տվյալ պայմաններում ռեակցիան առաջին կարգի է ըստ բենզոլի և զերո կարգի ըստ ջրածնի: Պրոցեսի ակտիվացման էներգիան կազմում է 11,6 կկալ/մոլ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Фрост, Тр. по кинетике и катализу, Москва, Изд. АН СССР, 1956, стр. 6.
2. А. А. Потапова, ЖФХ, 29, 421 (1959).
3. И. Д. Зелинский, Собр. тр., г. 3, Изд. АН СССР, Москва, 1955.
4. М. Я. Коган, И. А. Щеглова, ЖФХ, 23, 1203 (1949).
5. Г. С. Павлов, ФХО, 58, 1311 (1026).
6. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, Р. В. Жаркова, А. В. Фрост ЖФХ, 4, в. 9, 1168, (1934).