

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИИ
ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М. А. МЕЛКУМОВ, А. Ш. ГРИГОРЯН и М. М. МЕЛКУМЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 1 VI 1995

В реакции гидрирования бензола, имеющей важное практическое значение, широко используются никелевые катализаторы. Кинетика этой реакции изучалась в ряде работ [1-4]. Однако до сих пор нет однозначного мнения о механизме этой реакции, кинетических уравнениях и порядках по компонентам.

Возможно, что получающиеся различия связаны с различающимися условиями проведения реакции. Поэтому в настоящей работе поставлена задача – изучить кинетику гидрирования бензола на никелевом катализаторе при широком варьировании условий проведения реакции – как при слабой, так и сильной адсорбции компонентов реакции, область которых нами была установлена ранее [7], и на основании этого составить представление о механизме реакции.

Экспериментальная часть

Исследуемый никелевый катализатор получали разложением формиата никеля в токе водорода при 573 К. Скорость реакции определялась процентами превращения бензола в циклогексан и контролировалась рефрактометрически. Реакция гидрирования изучалась в паровой фазе, в струевых условиях при атмосферном

давлении в широком диапазоне линейных скоростей (времен контакта) реакционной смеси (10683-64102 ч^{-1}). Соотношение парциальных давлений водорода к бензолу варьировалась от 12:1 до 2:1, данные которых были использованы при определении кинетических уравнений. Средний диаметр зерен катализаторов составлял от 0,4 до 3,1 мм [8].

Независимость скорости реакции от линейной скорости потока при постоянной объемной скорости во всем изученном интервале температур (393-493 K) и размеров зерен катализатора указывают на отсутствие внешнего и внутреннего диффузионного торможения, соответственно.

Подбор кинетических уравнений, наиболее адекватно описывающих экспериментальные данные, производился путем отбора из разных их типов [6], учитывающих различную степень адсорбции компонентов реакционной системы.

Выбор их производился путем сопоставления относительных квадратичных отклонений Δ^{-2} вычисленных констант скоростей от их усредненных значений. Кинетические данные не искажены возможной хемосорбцией водорода при синтезе катализатора. Об этом свидетельствуют полученные нами результаты [8] по прямому исследованию адсорбированного состояния водорода методом термодесорбции (при $T=353-483 \text{ K}$), где при $T=383 \text{ K}$ хемосорбированного водорода практически нет, а также сравнительные результаты по обработке катализаторов водородом и аргоном [7]. Этот факт согласуется и с результатами работы [9] по изучению влияния водорода на никелевый катализатор.

Обсуждение результатов

В таблице приведены значения Δ^{-2} констант скоростей, полученных для уравнений, предложенных И.М.Колесниковым [6], на основе ленгмюровской кинетики для реакции гидрирования бензола с учетом различной степени адсорбции участников реакции.

Они были получены после преобразования основного уравнения кинетики гетерогенной реакции и подставки величин парциальных давлений в виде функции степени превращения исходных реагентов.

При этом были получены уравнения для частных случаев (1.1; 1.2; 1.3 — таблица), учитывающих различную степень адсорбции реагентов.

Таблица

Значения средних относительных квадратичных отклонений Δ^2 при расчетах констант скоростей реакции гидрирования бензола на Ni катализаторе по соответствующим уравнениям

Уравнение	Δ^2 x	100%
	393 K	473 K
(1.1) $K = \frac{v n_1 x}{\gamma^2} + \frac{(v - \gamma) n_1 \ln(1 - x)}{\gamma^2}$	0.13	1.00
(1.2) $K = \frac{n_1 x}{v} + \frac{(v - \gamma) n_1}{\gamma^2} \ln \frac{\gamma - v}{\gamma}$	0.18	0.052
(1.3) $K = \frac{n_1 v x}{(1 + \gamma)^2} + \frac{n_1 (v - \gamma - 1)^2 \ln(1 - x)}{(v - \gamma)(1 + \gamma)^2} + \frac{n_1}{(\gamma - v)(1 + \gamma)^2} \ln \frac{\gamma - v \gamma}{\gamma}$	7.6	1.48

x — степень превращения бензола; n_1 — число молей бензола, подаваемое в реактор за час, отнесенных к единице поверхности катализатора; v — стехиометрический коэффициент брутто-уравнения реакции гидрирования бензола; γ — отношение числа молей водорода к числу молей бензола, подаваемых в реактор, K — константа скорости реакции.

Уравнение (1.1) соответствует преобладающей адсорбции водорода; (1.2) — доминирующей адсорбции бензола и слабой водорода; (1.3) — слабой адсорбции всех компонентов реакции.

Вычислительные значения константы скорости практически сохраняют постоянство, что свидетельствует об адекватности уравнений (1.1) и (1.2) экспериментальным данным. Этот результат хорошо согласуется с установленными нами ранее экспериментальными данными, также свидетельствующими о доминирующей адсорбции бензола и преобладающей адсорбции водорода на никелевом катализаторе при $T = 473$ и 393 K, соответственно [7].

Экспериментальные данные были также обработаны с помощью уравнения типа $W = K \cdot P_{H_2}^n \cdot P_{C_6H_6}^m$ (1.4). Порядки (n и m) определены методом подбора. Наиболее приемлемыми считались те их значения, при которых вычисленные значения K в

меньшей степени зависели от степени превращения исходных реагентов, т.е. значение Δ^{-2} наименьшее.

Экспериментальные данные при 393 К наилучшим образом описываются уравнением при $n=0,5$; $m=0,25$; а при 441 К порядок по водороду находится в пределах от 1 до 0,5, а по бензолу — 0,5.

Изменение порядков по компонентам в зависимости от температуры может быть связано с изменением механизма реакции, несмотря на то, что соотношение порядков по водороду и бензолу практически сохраняется. Однако установленные кинетические уравнения на основе ленгмюровской кинетики, изменение значений энергии активации реакции гидрирования бензола (в 2-4 раза) [7], видимо, могут указывать на изменение механизма реакции с изменением температуры от 393 до 493 К.

При низких температурах (393 К), вероятно, реакция протекает при доминирующей адсорбции водорода и слабой бензола. Это означает, что в основном гидрирование происходит адсорбированным водородом.

При более высоких температурах (441-493 К) адсорбция водорода слаба, что, по-видимому, указывает на возможность сильно адсорбированного бензола гидрироваться водородом также и из газовой фазы (ударным механизмом).

ЛИТЕРАТУРА

1. Злотина Н.Е., Киперман С.А. — Кин. и кат., 1967, т.8, №2, с.393.
2. Снаговский Ю.С., Любарский Г.Д., Островский Г.М. — ДАН СССР, 1965, т.161, №3, с.132.
3. Mapping F.S., Sanjar L. — J. Appl. Chem., 1962, v.12, p.73.
4. Снаговский Ю.С. — Исследование кинетики каталитического гидрирования и расчет промышленных реакторов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., 1966, с.22.
5. Ross R.A., Walsh B.C. — J. Appl. Chem., 1961, v.11, №12, p.469.
6. Колесников Н.М. — ЖФХ, 1960, т.34, №7, с.2528.
7. Мелкумов М.А. — Влияние условий получения на генезис и каталитическую активность Ni и Ni/SiO₂ катализаторов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Алма-Ата, 1986, с.25.
8. Бабенкова Л.В., Благоевещенская И.Н., Мелкумов М.А., Григорян А.Ш. — Арм. хим. ж., 1991, т.44, №4, с.197.
9. Vanaru H., Hirano A. — EUROPACAT-1, 1st Eur., Congr. Catal, Montpaliur, Sept., 1993, p.12.