

54
A 87

скан

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ.Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

Н.Е.ЗЛОТИНА

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА
НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ
В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССА

Автореферат диссертации, представленной
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
С.Л.Киперман

МОСКВА - 1987

74

СК

Работа выполнена в группе кинетических основ оптимизации процессов Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР.

Просим Вас и сотрудников Вашей организации, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва".

Ориентировочная дата защиты
.....1967 года.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 47).

Дата отправления автореферата

" " _____ 1967 г.

Ученый секретарь
ИОХ АН СССР
канд. хим. наук



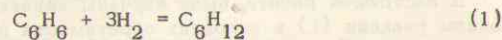
(Г. И. Леви)

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Казахской ССР

54

A87

Реакция гидрирования бензола

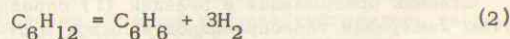


играет важную роль как в теории, так и в практике гетерогенного катализа, особенно, в связи с промышленным получением циклогексана и на его основе различных полиамидных волокон.

Литературные данные о кинетике этой реакции на металлических катализаторах неполны и противоречивы. Почти все кинетические исследования проводились в проточной или статической системах, а трактовка результатов - на основе представлений о процессах в идеальных адсорбированных слоях. Механизм процесса также нельзя считать выясненным.

Имеющиеся в литературе работы относятся, как правило, к области практической необратимости процесса, и влияние обратной реакции в них не рассматривается.

Нам представлялось существенным изучить кинетику и механизм реакции гидрирования бензола на никеле в условиях обратимости процесса и сопоставить с закономерностями обратной реакции - дегидрирования циклогексана:



Последняя была подробно изучена в совместной работе нашей лаборатории и Секции органического катализа Института органической химии Болгарской Академии наук. Исследование проводилось проточно-циркуляционным методом при температурах 258-302°C в присут-

вии никелевого катализатора, нанесенного на окись цинка. Было показано, что при достаточно больших концентрациях бензола скорость реакции отвечает уравнению

$$\omega = k \frac{P_{C_6H_{12}}}{P_{C_6H_6}^{0,5}} \quad (3)$$

Результаты работы трактовались на основе представлений о процессах на неоднородных каталитических поверхностях.

В настоящей работе были изучены кинетика и механизм реакции (1) в условиях обратимости процесса в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на окись цинка, с применением кинетических, изотопных и адсорбционных методов исследования. Полученные результаты были сопоставлены с закономерностями обратной реакции — дегидрирования циклогексана.

Диссертация состоит из трех глав. В них содержится обзор литературы о кинетике и механизме гидрирования бензола на металлических катализаторах, описана методика эксперимента и изложены и обсуждены результаты изучения кинетики реакции, измерений изотопных кинетических эффектов и исследования изотопного обмена, а также адсорбционные данные. На основании анализа результатов высказаны предположения о механизме процесса и сделаны некоторые выводы.

Методика эксперимента

Опыты проводились в стеклянной цельнопаяной проточно-циркуляционной установке с термостатированием дикла при разбавлении исходных веществ азотом.

Степень превращения в реакции (1) определялась путем измерения теплопроводности смеси азот-водород после вымораживания органических компонентов и контролировалась хроматографическим анализом жидкого катализата. Изотопный состав компонентов реакции определялся масс-спектрометрически после разделения на препаративном хроматографе.

Адсорбционные измерения проводились объемным методом с применением вакуумной микробюретки.

В работе использовались образцы никелевого катализатора, нанесенного на окись цинка / 20,6% Ni / (катализатор был аналогичен примененному ранее при изучении кинетики обратной реакции); удельная поверхность его составляла 13 м²/г, поверхность активной фазы — 4,6 м²/г.

Постоянство активности катализатора контролировалось возвращением после каждого опыта к условиям, принятым за стандартные.

Кинетика реакции гидрирования бензола

Опыты проводились проточно-циркуляционным методом при атмосферном давлении, в интервале температур 215–270°C, при варьировании объемной скорости смеси на входе в цикл V^0 от 500 до 34000 час⁻¹, исходных парциальных давлениях водорода и бензола, соответственно, в пределах 300±710 и 50±190 мм рт. ст., изменении исходного соотношения H₂:C₆H₆ от 2,6 до 10 и размерах гранул катализатора от 0,25±0,5 до 2±3 мм. Изменение размеров гранул катализатора не влияло на скорость реакции, а следовательно, в изученных условиях она протекала в кинетической области.

В таблицах 1 и 2 приведены результаты опытов по варьированию объемной скорости смеси, исходного парциального давления бензола и исходного соотношения компонентов реакции.

Для выяснения характера кинетической зависимости экспериментальные данные были рассчитаны по разным степенным уравнениям с различными значениями экспонентов, а также по уравнениям лэнгмюровской кинетики. Влияние обратной реакции учитывалось введением множителя γ^* (0 < γ^* < 1), зависящего от степени достижения равновесия в данных условиях и стехиометрического числа лимитирующей стадии реакции.

Таблица 1

Кинетика гидрирования C_6H_6 на Ni . Варьирование объемной скорости.

Т-ра $^{\circ}C$	\mathcal{V}° час $^{-1}$	Степень превраще- ния x	Степень достижения равновесия y	k
				$\frac{-\ln(1-x)}{y}$ час \cdot атм 2,5
215	3170	0,59	0,60	28
	9500	0,37	0,38	27
	15700	0,25	0,26	25
	21850	0,20	0,21	25
	27700	0,18	0,19	28
34000	0,17	0,18	27	
240	580	0,47	0,58	8,8
	1700	0,25	0,31	9,6
	2750	0,17	0,21	9,2
	6000	0,09	0,11	9,6
270	580	0,13	0,44	2,0
	1120	0,08	0,27	1,8
	1700	0,06	0,20	1,9
	2450	0,04	0,13	1,9
	3860	0,03	0,09	1,8

Таблица 2

Кинетика гидрирования бензола на Ni . Варьирование исходного парциального давления бензола и исходного соотношения компонентов.

Температура $240^{\circ}C$

$P_{H_2}^{\circ} : P_{C_6H_6}^{\circ}$	$P_{C_6H_6}^{\circ}$ мм рт. ст	\mathcal{V}° час $^{-1}$	x	y	k
					$\frac{-\ln(1-x)}{y}$ час \cdot атм 2,5
2,6	160	1270	0,19	0,35	8,5
		3140	0,08	0,14	9,1
		6800	0,04	0,07	8,9
3,0	190	900	0,45	0,45	9,8
		3200	0,18	0,18	9,6
		7000	0,09	0,09	9,6
4,0	80	8900	0,07	0,07	9,8
		1010	0,17	0,24	8,8
		1830	0,14	0,20	9,2
4,0	120	3900	0,06	0,09	8,8
		6100	0,04	0,06	8,8
		580	0,35	0,49	9,5
6,0	80	1750	0,18	0,25	9,4
		2900	0,12	0,17	9,8
		5300	0,10	0,14	9,6
6,0	80	580	0,47	0,58	8,8
		1700	0,25	0,31	9,6
		2750	0,17	0,21	9,2
6000	0,09	0,11	9,6		

Специальными опытами было показано, что введение продукта реакции-циклогексана в исходную смесь практически не влияет на скорость реакции. Это позволило исключить из предполагаемых кинетических уравнений члены, зависящие от парциального давления циклогексана.

Выбор кинетического уравнения проводился на основании анализа закономерностей изменения констант скорости, отвечающих различным кинетическим зависимостям, а также минимальных значений средних квадратичных отклонений.

Оказалось, что экспериментальные данные наилучшим образом описываются уравнением

$$w = k P_{H_2}^3 P_{C_6H_6}^{0,5} \quad (4)$$

Приводимые в таблицах 1 и 2 величины констант скорости, рассчитанные по уравнению (4), сохраняют удовлетворительное постоянство в широком интервале варьируемых параметров.

Анализ полученной кинетической зависимости приводит к определенным оптимальным соотношениям исходных компонентов при разных степенях превращений, которые согласуются с найденными экспериментально.

Уравнение (4) отвечает приведенному выше уравнению (3) для обратной реакции при значении стехиометрического числа лимитирующей стадии $n_L = 1$, которое является наиболее вероятным для данного процесса.

Для выяснения температурной зависимости скорости реакции (1) была поставлена специальная серия опытов, где особое внимание обращалось на сохранение постоянства активности катализатора.

Таблица 3

Кинетика гидрирования C_6H_6 на Ni . Температурная зависимость скорости реакции.

Т-ра °К	x	y	k л/час атм ^{2,5}
514	0,17	0,21	8,8
489	0,31	0,31	18,0
514	0,17	0,21	8,8
543	0,04	0,13	1,8
526	0,09	0,10	3,7
514	0,17	0,21	8,8

Результаты, приведенные в таблице 3, показывают, что скорость реакции в этом интервале характеризуется температурным коэффициентом, меньшим единицы. Снижение скорости при повышении температуры не связано с влиянием обратной реакции или с изменением механизма. Действительно, степень достижения равновесия "y" не возрастает с повышением температуры, а кинетические закономерности сохраняются на концах интервала без изменений. Экспериментальные данные укладываются на прямую Аррениуса, наклон которой (с учетом температурного множителя в величине константы) формально отвечает значению кажущейся энергии активации $E = -22$ ккал/моль. Поскольку для обратной реакции (2) энергия активации оказывается меньше теплового эффекта Q , отрицательная величина кажущейся энергии активации реакции гидрирования бензола в условиях обратимости процесса не является неожиданной.

Кинетика реакции (1) в области обратимости была сопоставлена с результатами изучения ее закономерностей при более низких температурах (90-180°C), т.е. в условиях, когда скорость обратной реакции пренебрежимо мала.

Такое сопоставление показало, что кинетика процесса в разных температурных интервалах различна. Так, при температурах 90–130°C выполняется уравнение

$$\omega = k P_{H_2}^{0.5}, \quad (5)$$

а при 184°C

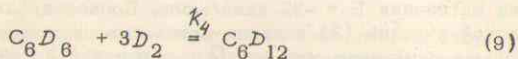
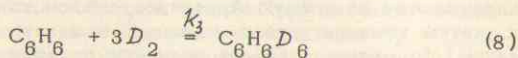
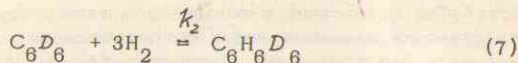
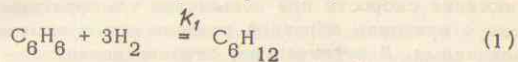
$$\omega = k P_{H_2} P_{C_6H_6}. \quad (6)$$

Скорость реакции проходит через температурный максимум при 180–190°C.

Кинетические изотопные эффекты

Кинетические изотопные эффекты в реакции (1) изучались при замене протия на дейтерий в водороде, бензоле, а также в обоих компонентах реакции.

Сопоставлялись скорости реакций:



при температурах 240 и 270°C, парциальном давлении углеводородов 80 мм рт.ст. и соотношении $P_{H_2}^0 : P_{C_6H_6}^0 = P_{D_2}^0 : P_{C_6D_6}^0 = 8,5$.

Изотопные эффекты реакций β рассчитывались из величин соответствующих констант скорости:

$$\beta_1 = \frac{k_1}{k_2} \quad (10)$$

$$\beta_{II} = \frac{k_1}{k_3} \quad (11)$$

$$\beta_{III}^I = \frac{k_2}{k_4} \quad (12)$$

$$\beta_{IV} = \frac{k_1}{k_4} \quad (13)$$

причем

$$\beta_{IV} = \beta_I \cdot \beta_{III} \quad (14)$$

Таблица 4

Кинетические изотопные эффекты в реакциях гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана на никеле.

Температура 240°C

β_I	β_{II}	β_{III}	$\beta_{IV}^{\text{эксп.}}$	$\beta_{IV}^{\text{вычисл.}}$	β_V^*
0,53	0,60	0,55	0,28	0,29	1,8

В таблице 4 представлены полученные величины кинетических изотопных эффектов. Изотопный эффект β_{IV} определялся непосредственно из эксперимента, а также был вычислен из изотопных эффектов β_I и β_{III} по уравнению (14).

Как видно из таблицы, при замене протия на дейтерий в исходных веществах скорости реакции гидрирования бензола изменяются. Обращают на себя внимание полученные величины изотопных эффектов.

В общем случае, для элементарных реакций замена легкого изотопа на тяжелый должна вызывать снижение

* Изотопный эффект β_V измерен при 265°C.

нулевой энергии молекул и, как следствие этого, уменьшение скорости реакции. Данные, приведенные в таблице 4, указывают на обратный эффект - ускорение реакции при введении тяжелого изотопа.

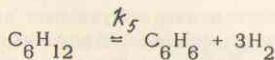
Возможное влияние неучитываемых примесей в этих опытах исключалось очисткой исходного бензола на препаративном хроматографе. Такая дополнительная очистка не влияла на скорость реакции (1). Последнее позволяет считать, что наблюдаемые эффекты не являются ложными. Об этом свидетельствует также одинаковый порядок величин изотопных эффектов как при замене бензола на дейтеробензол, так и при замене водорода на дейтерий, а также совпадение значений β_{IV} , полученных из непосредственного измерения скоростей реакций (1) и (9) с вычисленными по уравнению (14) из измеренных величин β_I и β_{III} .

Для окончательного доказательства был измерен кинетический изотопный эффект обратной реакции (2), с использованием в качестве исходных веществ продуктов, полученных в результате проведения реакций (1) и (8).

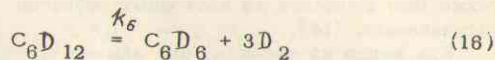
Измерялась величина кинетического изотопного эффекта.

$$\beta_{II} = \frac{k_5}{k_6} \quad (15)$$

реакции (2)



и



При этом получена величина $\beta_{II} = 1,8$, близкая к измеренной ранее при изучении кинетики реакции (2).

Все эти данные позволили окончательно исключить сомнения в достоверности полученных результатов для реакции (1). Полученные нами величины кинетических изотопных эффектов обусловлены, по-видимому, многостадийным характером процесса, что будет подробнее обсуждено дальше.

12

Из измеренных кинетических изотопных эффектов прямой и обратной реакций по формуле Г.К. Борескова вычислено значение стехиометрического числа лимитирующей стадии реакции (1) n_L :

$$\frac{\beta}{\alpha} = \alpha^{1/n_L} \quad (17)$$

где α - термодинамический изотопный эффект, равный отношению констант равновесия реакций с легкими и тяжелыми изотопами. Величина α была рассчитана из спектроскопических данных.

Значение n_L оказалось равным единице в согласии с полученным непосредственно сопоставлением кинетических уравнений для прямой и обратной реакций. Другими словами, из полученного нами кинетического уравнения (4) для прямой реакции и стехиометрического числа лимитирующей стадии, вычисленного из величин изотопных эффектов, получаем кинетическое уравнение (3) для обратной реакции, в соответствии с опытом.

Таким образом, мы имеем согласие кинетических уравнений прямой и обратной реакций, полученных независимым путем. Отсюда вытекает суммарное кинетическое уравнение:

$$\omega = k P_{H_2}^3 P_{C_6H_6}^{0.5} - k' P_{C_6H_{12}} P_{C_6H_6}^{-0.5} \quad (18)$$

Изотопный обмен водорода с дейтерием в бензоле в условиях его гидрирования

Исследования изотопного обмена проводились при температурах 70-310°C, парциальном давлении бензола 80 мм рт. ст. и соотношении исходных компонентов $P_{D_2}^0 : P_{C_6H_6}^0 = 8,5$.

На рис.1 приведены кривые, иллюстрирующие изменение степеней изотопного обмена и гидрирования бензола с температурой. Как видно, степень обмена последовательно растет с температурой, в то время как степень гидрирования проходит через максимум. Введение в реакционную смесь циклогексана (36,3%) не оказывает влияния на скорость гидрирования, но вызывает заметное торможение реакции обмена при температурах выше 150 °С. В то же время распределение продуктов обмена носит различный характер для бензола и образующегося из него циклогексана. Это выражается как во внешнем виде кривых распределения, так и в среднем числе атомов дейтерия в молекулах углеводородов.

Результаты позволяют предположить, что обмен и гидрирование бензола происходят через разные промежуточные поверхностные соединения, образующиеся, по-видимому, из адсорбированных в виде π -комплексов молекул углеводорода.

Адсорбционные опыты

Измерялась адсорбция бензола никелевым катализатором, нанесенным на окись цинка, при температурах 100 и 200 °С, а также чистой окисью цинка в интервале температур 100–270 °С.

Характер изотерм адсорбции и величины теплот адсорбции, показывают, что на окиси цинка в исследуемом интервале имеет место только физическая адсорбция углеводорода, в то время как на катализаторе наблюдается значительная хемосорбция бензола, за которую ответствен непосредственно никель.

О механизме реакции гидрирования бензола

На основе результатов кинетических, изотопных и адсорбционных измерений, а также литературных данных в работе рассмотрен возможный механизм процесса.

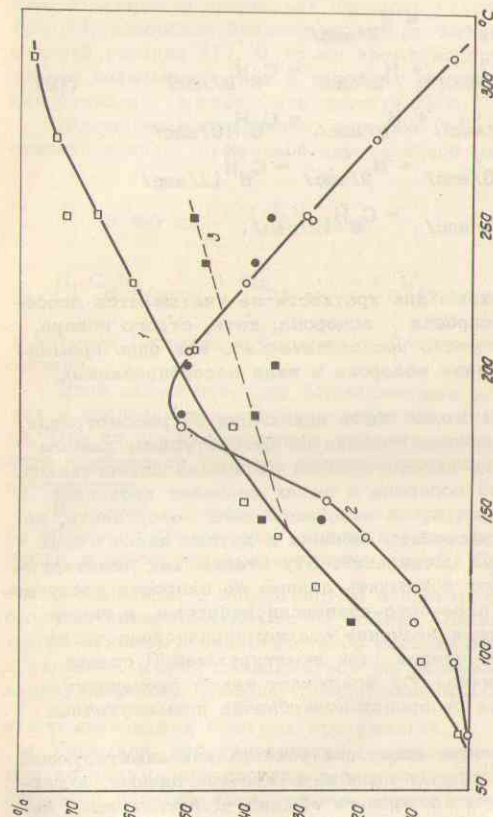
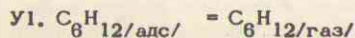
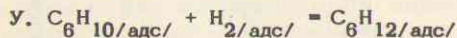
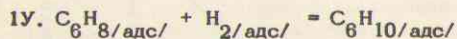
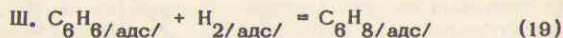
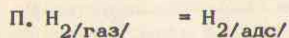
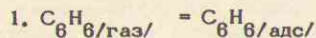


Рис.1. Зависимость степеней изотопного обмена и гидрирования бензола от температуры:

1 - степень изотопного обмена бензола; 2 - степень гидрирования бензола; 3 - степень изотопного обмена бензола при добавлении циклогексана

Представим реакцию (1) идущей через стадии:



В этой схеме для краткости не учитывается диссоциативная адсорбция водорода, хотя, строго говоря, может иметь место последовательное или одно временное присоединение водорода в виде адсорбированных атомов.

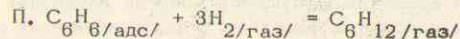
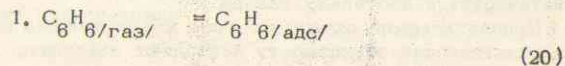
Стадия VI может быть исключена из рассмотрения, так как в условиях реакции по литературным данным более вероятна диссоциативная адсорбция циклогексана.

Адсорбция водорода в наших условиях протекает достаточно быстро, на небольшой доли поверхности, не препятствуя адсорбции бензола и других аналогичных промежуточных соединений. Эту стадию как лимитирующую позволяют исключить данные по скорости изотопного обмена и пара-орто-конверсии водорода, а также полученное нами значение стехиометрического числа лимитирующей стадии (при лимитирующей II стадии $n_L = 3$). Величина n_L исключает также протекание реакции через диспропорционирование промежуточных соединений.

Возможности адсорбции бензола как лимитирующей стадии противоречат наши кинетические данные, а также результаты изотопного обмена. Действительно, несмотря на наличие разных промежуточных соединений при изотопном обмене и гидрировании бензола, адсорбция его с образованием π -комплекса должна являть-

ся общей стадией обоих процессов; следовательно, поскольку скорость изотопного обмена водорода с дейтерием в бензоле почти во всем исследованном интервале температур превышает скорость гидрирования (рис.1), адсорбция бензола не может быть медленной стадией реакции (1). В то же время адсорбционные опыты показывают, что в условиях реакции хемосорбция бензола может быть значительной.

Исходя из изложенного, реакцию (1) можно представить в виде упрощенной двухстадийной схемы:



в которой I стадия - быстрая, а II является лимитирующей.

Этой схеме отвечает формально как одновременное, так и последовательное присоединение молекул водорода. Она не исключает также возможности кратковременного пребывания молекул водорода на небольшой части поверхности.

В случае последовательного присоединения водорода возможно образование других поверхностных соединений в небольших концентрациях (кроме $C_6H_6/адс/$), слабо связанных с поверхностью и претерпевающих быстрые превращения. Они не должны мешать образованию основного поверхностного соединения бензола, и стадия II может складываться из медленного образования, например, промежуточного соединения $C_6H_8/адс/$ и его дальнейших быстрых превращений.

Учитывая, что кинетические закономерности реакции по нашим данным характеризуются уравнением с дробными показателями степени, можно считать, что реакция (1) осуществляется в области средних заполнений поверхности. Тогда схеме (20) отвечает уравнение (4) соответствующее скорости реакции в области

средних заполнений равномерно-неоднородной или экспоненциально-неоднородной поверхности при лимитирующей II стадии.

Схема (20) является также обращением схемы, предложенной ранее для обратной реакции - дегидрирования циклогексана.

Таким образом, мы имеем согласие механизмов прямой и обратной реакций, изученных независимо в близких условиях. Этот результат можно рассматривать также как подтверждение значения стехиометрического числа лимитирующей стадии, найденного из кинетических и изотопных данных.

Предполагаемая схема процесса и вытекающие из нее кинетические зависимости позволяют объяснить наблюдаемые величины кажущейся энергии активации и кинетических изотопных эффектов. Так, выводимому из этой схемы уравнению отвечают выражения константы скорости и кажущейся энергии активации:

$$\bar{k} = (K_I^0)^{0,5} \frac{\bar{k}_{II}^0}{m'} \quad (21)$$

$$E = E_{II}^0 - 0,5 Q_1^0 + RT \quad (22)$$

где m' - постоянная, характеризующая вид неоднородности поверхности
 $K_I^0, Q_1^0, k_{II}^0, E_{II}^0$ - соответственно, константа равновесия и тепловой эффект I стадии, константа скорости и энергия активации II стадии (все эти величины относятся к наиболее адсорбционно-способным местам поверхности катализатора). Из выражений (21) и (22) следует, что при значении энергии активации II стадии, меньшем половины теплоты адсорбции бензола, кажущаяся энергия активации процесса должна быть меньше нуля.

Как видно из уравнения (21) изотопный эффект реакции (1) будет складываться из изотопных эффектов равновесия I стадии и скорости II стадии. Если возрастание K_I^0 при замене C_6H_8 на C_6D_8 перекрывает уменьшение k_{II}^0 , то суммарная скорость реакции может

увеличиваться ($\beta < 1$). Действительно, из литературных данных известно, что при адсорбции смеси изотопов наблюдается накопление на поверхности более тяжелого изотопа, и константа равновесия такого процесса всегда больше единицы.

Вследствие изотопного обмена бензола с дейтерием, который по нашим данным при температуре $240^\circ C$ протекает значительно быстрее, чем гидрирование, аналогичный эффект возникает и при замене в реакционной смеси водорода на дейтерий.

В то же время для обратной реакции - дегидрирования циклогексана

$$\bar{k} = (K_I^0)^{-0,5} \frac{\bar{k}_{II}}{m'} \quad (23)$$

т.е. величина K_I^0 входит в уравнение в отрицательной степени, и можно ожидать, что суммарный изотопный эффект окажется больше единицы, в соответствии с опытом.

Из полученных величин энергии активации и кинетических изотопных эффектов видно, что стадия адсорбции бензола оказывает большое влияние на закономерности его гидрирования.

Что касается природы соединения $C_6H_6/адс'$ то на основе изотопных данных можно предполагать, что оно представляет собой адсорбированную в виде π -комплекса молекулу бензола, гидрирование которой может происходить через последовательность полугидрированных форм, слабо связанных с поверхностью и занимающих незначительную ее часть. Изотопный обмен бензола с дейтерием происходит, вероятно, по диссоциативному механизму π -комплексного замещения, включающему в себя образование фенильного радикала.

Таким образом, предложенный механизм реакции гидрирования бензола в области обратимости процесса подтверждается полученными нами кинетическими, изотопными и адсорбционными данными.

В ы в о д ы

1. Изучена кинетика реакции гидрирования бензола проточно-циркуляционным методом в области обратимости процесса на никелевом катализаторе, нанесенном на окись цинка. Скорость реакции, с учетом влияния обратимости, описывается уравнением, согласующимся с кинетикой обратной реакции при значении стехиометрического числа лимитирующей стадии, равном единице.

В изученном температурном интервале (215–270°C) скорость реакции характеризуется температурным коэффициентом, меньшим единицы, и кажущейся энергией активации –22 ккал/моль.

2. Измерены кинетические изотопные эффекты в реакции гидрирования бензола при замене протия на дейтерий в одном или обоих исходных компонентах. Величины β оказались меньше единицы.

3. Изучен изотопный обмен дейтерия с водородом в бензоле в условиях гидрирования последнего. Показано, что обмен и гидрирование представляют собой независимые процессы.

4. Получены изотермы адсорбции бензола на окиси цинка и никелевом катализаторе, нанесенном на окись цинка. Показано, что на чистой окиси цинка имеет место только физическая адсорбция, в то время как на катализаторе наблюдается также и хемосорбция.

5. Из измеренных кинетических изотопных эффектов реакций гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана и рассчитанного термодинамического изотопного эффекта процесса определено значение стехиометрического числа лимитирующей стадии реакции, равное единице, что согласуется также с кинетическими данными. Из кинетических и изотопных данных вытекает суммарное уравнение процесса:

$$\omega = k P_{H_2}^3 P_{C_6H_6}^{2.5} - k' P_{C_6H_{12}} P_{C_6H_6}^{-0.5}$$

6. На основе результатов кинетических, изотопных и адсорбционных исследований и представлений о процессах на неоднородных каталитических поверхностях

предложен механизм реакции, позволяющий объяснить наблюдаемые закономерности.

Основные результаты диссертации изложены в следующих статьях:

1. Н.Е.Злотина, С.Л.Киперман. Кинетика и катализ, 8, 393, 1967.
2. Н.Е.Злотина, Б.С.Гудков. Известия АН СССР, сер. химич., № 9, 1967.
3. Н.Е.Злотина, С.Л.Киперман. Кинетика и катализ, 8, 1967 (в печати).
4. Н.Е. Злотина, С.Л.Киперман, Ж. физ. химии, 41, № 12, 1967 (в печати).

Работа докладывалась на Московском межинститутском семинаре по катализу МХП СССР (февраль 1967) и представлена на Международный симпозиум по механизму каталитических реакций и свойствам катализаторов в Болгарии (октябрь 1967г.).

ЛТ12138. Подписано к печати 22/УШ-1967 г.
Формат бум. 60x90 1/16. Объем 1,3 п.л.
Заказ № 902. Тираж 150 экз.

Ротапринт ГОСНИТИ.
Москва, Ж-389, 1-й Институтский пр., д.1.