

А. А. БАЛАНДИН и А. Л. ЛИБЕРМАН

**КИНЕТИКА ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ВТОРИЧНОГО БУТИЛОВОГО
СПИРТА И ОБРАТИМОЕ ОТРАВЛЕНИЕ МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 5 VII 1940)

Изучение влияния обратимого отравления медных катализаторов на кинетику дегидрогенизации первичных и вторичных спиртов как с теоретической, так и с практической точки зрения производилось рядом исследователей (¹, ²). Уравнения, выведенные этими авторами, показывают, что как для точного понимания механизма обратимого отравления, так и для измерения истинных энергий активации любых гетерогенных реакций необходимо знание относительных продолжительностей жизни молекул реагирующих веществ, продуктов реакции и примесей на активных центрах катализатора.

В лаборатории органического катализа Московского государственного университета был разработан метод измерения относительных продолжительностей жизни молекул на активных центрах и истинных энергий активации. Опыты проводятся в проточной системе, расчеты базируются на уравнении (³)

$$\frac{dm}{dt} = k_1 \frac{\alpha_1 (M - m)}{1 + \alpha_1 (M - m) + \alpha_2 m + \alpha_3 m}, \quad (1)$$

где M — число миллилитров паров реагирующего вещества, вводимое в катализационную трубку в единицу времени, m — число миллилитров продуктов реакции, выходящих из трубки в единицу времени, α_1 , α_2 , α_3 — адсорбционные коэффициенты реагирующего вещества и продуктов реакции, k_1 — константа, пропорциональная константе скорости реакции.

После некоторых преобразований, интегрирования и разложения в ряд из уравнения (1) получается следующее выражение:

$$k = m \left[M + \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} + \frac{\alpha_3}{\alpha_1} - 1 \right) \right] / \left(M - \frac{m}{2} \right). \quad (2)$$

Как было показано (²), в случае дегидрогенизации первичных спиртов,

$$\alpha_2 \approx \alpha_1 \text{ и } \alpha_3 \approx 0, \quad (3)$$

где α_1 относится к спирту, α_2 — к альдегиду, α_3 — к водороду. Тогда (2) имеет вид

$$k = mM / \left(M - \frac{m}{2} \right), \quad (4)$$

куда уже не входят адсорбционные коэффициенты.

Это уравнение дало возможность ⁽³⁾ определить истинную энергию активации дегидрогенизации этилового спирта, которая оказалась равной 12 800 кал/моль, и аналогично для следующих членов гомологического ряда.

В свете этих данных представляло значительный интерес измерить на поверхности меди относительные продолжительности жизни молекул вторичных спиртов и продуктов их дегидрогенизации—соответствующих кетонов, а также измерить истинную энергию активации этой реакции.

В литературе имеются лишь противоречивые указания на то, что кетон адсорбируется сильнее ⁽⁴⁾ или, наоборот, немного слабее (может быть даже почти одинаково) ⁽⁵⁾.

Данные об энергии активации дегидрогенизации вторичных спиртов противоречивы, что было объяснено ⁽⁵⁾ различием в условиях приготовления катализаторов. Как недавно стало известно ⁽⁶⁾, энергия активации зависит от степени дисперсности катализатора; поэтому можно думать, что в зависимости от условий восстановления получались катализаторы с разной дисперсностью. Palmer и Constable ⁽⁴⁾ получили для меди, восстановленной окисью углерода при 300°, энергию 22 000 кал/моль; один из нас, Марушкин и Иконников ⁽⁵⁾ получили для изопропилового спирта и циклогексанола на меди, восстановленной водородом при 350°, кажущуюся энергию активации 14 000 кал/моль. Эти данные использовал Борк для вычисления истинной энергии активации, оказавшейся равной 16 355 кал/моль. Была также найдена ⁽⁷⁾ для циклогексанола на меди, восстановленной водородом, при повышении температуры от 300 до 350° величина 7270 кал/моль.

Все эти величины отличаются от энергий активации для первичных спиртов и мало сравнимы с ними. Для того чтобы иметь возможность произвести такое сравнение, мы работали в одинаковых условиях опытов, проводившихся одновременно и почти рядом с работой по первичным спиртам ⁽³⁾. Такая же аппаратура, одни и те же исходные вещества для приготовления катализаторов, один и тот же метод их приготовления и проведения опытов обеспечивали сравнимость результатов для первичных и вторичных спиртов.

В отличие от того, что наблюдалось при работе с этиловым спиртом, при дегидрогенизации вторичного бутилового спирта на меди (особенно выше 240°) наблюдается значительное необратимое отравление. Это, естественно, сильно затруднило работу. Из 75 опытов нам удалось получить только три достаточно полных серии опытов, результаты которых приводятся ниже. Это же не позволило нам экспериментально определить $\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$ и $\frac{\alpha_3}{\alpha_1}$ для данного случая.

Недавно А. Х. Борку ⁽⁸⁾ косвенным образом удалось найти, что и для вторичного бутилового спирта $\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 1$ и $\frac{\alpha_3}{\alpha_1} = 0$. Тогда уравнение (4) должно иметь силу и здесь. Во всяком случае отсутствие адсорбционных факторов в константе скорости, которое вытекает отсюда, дает возможность вычислить истинную энергию активации дегидрогенизации вторичного бутилового спирта на медном катализаторе.

Зависимость скорости реакции от скорости пропускания почти еще не обследована. Теоретически она должна подчиняться уравнению (4). В этом случае, откладывая $\frac{1}{m}$ относительно $\frac{1}{M}$, мы должны получить прямую, так как, преобразуя уравнение (4), имеем

$$\frac{1}{m} = \frac{a}{M} + \frac{1}{k}, \quad (5)$$

где согласно уравнению (4) $a=0,5$. Подставляя k из (5) в уравнение Аррениуса, мы можем найти истинную энергию активации.

Аппаратура. Опыты производились проточным методом в описанной прежде аппаратуре (9) со следующими изменениями: 1) температура измерялась термопарой (медь—константан), в середине слоя катализатора для которой в каталитическую трубку был впаян карман, 2) основной частью газоизмерительного прибора служила газовая бюретка объемом 300 мл с делениями через 0,5 мл; этот прибор целиком собирался на шлифах, 3) газоизмерительный прибор был снабжен клапаном для предотвращения обратного засасывания газов в каталитическое пространство.

Внутренний диаметр каталитической трубки составлял 1,8 см. Колебания температуры по длине печи не превышали $\pm 1^\circ$ на участке 60 см.

Вторичный бутиловый спирт. Спирт, полученный из ИРЕА, был подвергнут дополнительной очистке. Для этого он трижды фракционировался с колонкой, описанной Гальперном (10) и имевшей рабочую часть 1,5 м. Полученный после третьей перегонки продукт весь (1700 мл) переходил в пределах $99,8-99,9^\circ$ (при 760 мм) и имел $d_4^{20}=0,8067$ и $n_D^{20}=1,3971$. Найдено $MR_D=22,12$, вычислено для C_4H_9OH $MR_D=22,20$.

Чтобы выяснить, не являлась ли причиной необратимого отравления катализатора возможная ничтожная примесь непредельных спиртов к вторичному бутиловому спирту, часть последнего была пропущена в атмосфере H_2 при 150° над Ni, отложенным на асбесте. Однако же и после такой обработки спирт вызывал необратимое отравление медного катализатора с не меньшей легкостью.

Приготовление катализатора. Катализатор готовился прокаливанием азотной кислоты меди в медном тигле до прекращения выделения окислов азота. Затем полученная окись меди истиралась в агатовой ступке в мелкий порошок, и отдельные порции этого порошка восстанавливались в токе H_2 при 250° в самой каталитической трубке. Катализатор имел кирпично-красный цвет и разогревался на воздухе. Во всех опытах длина слоя катализатора составляла 1 см.

Зависимость скорости реакции от скорости пропускания. В течение каждого опыта скорость подачи спирта из бюретки оставалась постоянной; скорость выделения водорода тоже оказывалась достаточно постоянной. Пример приведен в табл. 1.

Таблица 1

Степень равномерности выделения газа во время опыта
Опыт № 22. Температура опыта 242° . Выделение водорода в среднем 17,36 мл за 3 мин.

Время в мин.	Объем пропущенного спирта в мл	Объем выделенного водорода в мл	Разность	Время в мин.	Объем пропущенного спирта в мл	Объем выделенного водорода в мл	Разность
0	0	0	—	18	3,3	105,8	15,5
3	0,5	18,5	18,5	21	3,9	124,8	19,0
6	1,1	36,8	18,3	24	4,4	140,8	16,0
9	1,6	54,8	18,0	27	5,0	156,0	15,2
12	2,2	72,5	17,7	30	5,5	173,5	17,6
15	2,8	90,3	17,8				
						Среднее . . .	17,35

Изменяя от опыта к опыту скорость пропускания спирта, мы получили данные табл. 2 (ср. фиг. 1).

Применяя к этим данным формулу (5), мы действительно получаем прямую линию (см. фиг. 2). Однако оказывается, что коэффициент a равен

Таблица 2

Объем выделяющегося водорода в зависимости от скорости пропускания спирта

Температура опытов 241,5—243,0°. Данные для трехминутных интервалов.
 $k' = 17,39$; $a = 2,03$

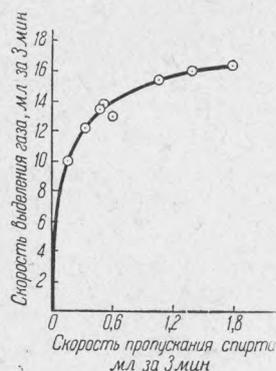
№ опыта	Скорость пропускания спирта в мл	Объем выделяющегося водорода в мл	k' по ур-нию (6)	№ опыта	Скорость пропускания спирта в мл	Объем выделяющегося водорода в мл	k' по ур-нию (6)
39	0,17	9,9	19,50	37	0,61	12,9	15,60
32	0,33	12,1	17,24	33	1,06	15,3	17,35
30	0,48	13,5	17,51	34	1,38	15,9	17,61
31	0,49	13,6	17,75	38	1,77	16,3	17,65
Среднее . . .							17,60

не ожидаемому значению 0,5, а почти точно равен 2 ($a = 2,03$; $k' = 17,39$). Иными словами, полученные данные удовлетворяют уравнению

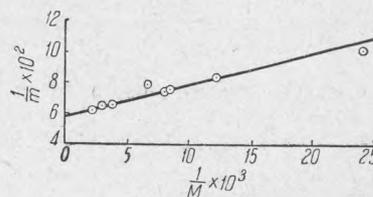
$$k' = \frac{mM}{M - 2m} \quad (6)$$

Этот результат представляет определенный интерес для наших знаний о кинетике реакции при проточном методе. Вопрос о зависимости скорости реакции от скорости пропускания заслуживает дальнейшего изучения.

Зависимость скорости реакции от температуры. В описанных выше



Фиг. 1.



Фиг. 2.

условиях нами были получены результаты для двух серий опытов, с двумя препаратами медного катализатора, который восстанавливался при 250° водородом. Длина слоя катализатора 1 см. Эти опыты ставились с целью выяснения зависимости скорости реакции от температуры. Результаты приведены в табл. 3 и 4.

В них указаны величины M и m (для 3-минутных интервалов), найденные при разных температурах. Константы скорости реакции из экспериментальных данных были найдены параллельно как по формуле (4), k , так и по формуле (6), k' . Эти величины тоже приведены в табл. 3 и 4. Из k находится истинная энергия активации $Q = 9050$ кал/моль и предэкспоненциальный член $k_0 = 1,08 \cdot 10^5$ для опытов 13—18 и $Q = 8370$ и $k_0 = 6,43 \cdot 10^4$ для опытов 22—26. Аналогично из k' находится $Q = 10\ 450$ и $k_0 = 5,07 \cdot 10^5$ для опытов 13—18 и $Q = 10\ 150$ и $k_0 = 4,59 \cdot 10^5$ для опытов 22—26. Отсюда вычислены обратно k и k' (см. табл. 3 и 4). Как видно из таблиц, вычисленные на этом основании k и k' хорошо сходятся с наблюдаемыми.

Таблица 3

$Q=9050$ кал/моль и $k_0=1,08 \cdot 10^5$ по уравнению (4) и
 $Q=10\,450$ кал/моль и $k'_0=5,07 \cdot 10^5$ по уравнению (6)

№ опыта	Температура в °C	Скорость пропускания спирта в мл	М в мл НТР	Объем водорода m в мл	k , найд. по ур-нию (4)	k , выч. для 9050	k' , найд. по ур-нию (6)	k' , выч. для 10 450
18	$203,4 \pm 0,4^\circ$	0,69	168,36	7,18	7,34	7,48	7,85	8,00
17	$221,3 \pm 0,4^\circ$	0,60	146,40	10,46	10,84	10,67	12,20	12,02
16	$239,5 \pm 0,1^\circ$	0,66	161,04	13,90	14,53	14,79	16,80	17,54
15	$341,5 \pm 0,4^\circ$	0,51	124,44	14,70	15,62	15,31	19,26	18,24
13	$242,0 \pm 1,0^\circ$	0,51	124,44	14,10	14,95	15,45	18,23	18,45

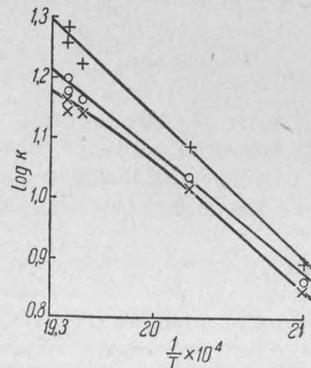
Таблица 4

$Q=8370$ кал/моль и $k_0=6,43 \cdot 10^4$ по уравнению (4) и
 $Q=10\,150$ кал/моль и $k'_0=4,59 \cdot 10^5$ по уравнению (6)

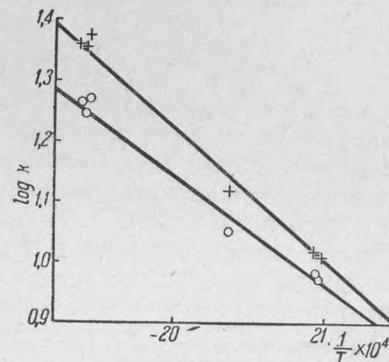
№ опыта	Температура в °C	Скорость пропускания спирта в мл	М в мл НТР	Объем водорода m в мл НТР	k , найд. по ур-нию (4)	k , выч. для $Q=8370$	k' , найд. по ур-нию (6)	k' , выч. для 10 150
24	$204,0 \pm 1,0$	0,69	168,36	9,11	9,36	9,31	10,22	10,16
23	$204,2 \pm 0,3$	0,75	183,00	9,32	9,56	9,35	10,38	10,21
28	$218,0 \pm 0,2$	0,48	117,12	10,70	11,26	12,02	13,09	13,83
22	$241,6 \pm 0,1$	0,54	131,76	17,36	18,58	17,78	23,57	22,23
25	$242,0 \pm 0,3$	0,48	117,12	16,36	17,59	17,86	22,70	22,39
26	$243,0 \pm 0,3$	0,57	139,08	19,08	18,31	18,15	22,82	22,86

Примечание. Опыт 28 дал пониженные результаты вследствие небольшого необратимого отравления, имевшего место при проведении опыта № 27 при более высокой температуре (255°).

Следует отметить, что энергии активации, найденные расчетом по формуле (4) и по формуле (6), не сильно различаются между собой. Далее, и k и k' в обоих случаях одинаково хорошо удовлетворяют уравнению Аррениуса, что видно из фиг. 3 и 4 (пря-



Фиг. 3.



Фиг. 4.

мые линии). Зато, откладывая на тех же фиг. 3 и 4 $\log m$ относительно $\frac{1}{T}$, мы не получаем прямых линий, что показывает преимущество применения формул (4) и (6). Интересно, что k'_0 , вычисленные по формуле (6), имеют в табл. 3 и 4 близкие значения, тогда как k_0 , вычисленные по формуле (4), имеют разный порядок величины. Это гово-

рит за то, что формула (6) подходит лучше, так как в опытах 13—18 и 22—26 количество и способ приготовления катализатора были одинаковы и поэтому должны быть близки и предэкспоненциальные члены.

Теперь мы имеем возможность сравнить энергию активации дегидрогенизации вторичного бутилового спирта $Q=8,6$ ккал., с такой же величиной для первичных спиртов, которая (в среднем) равна $Q=12,8$ ккал. Обе величины получены с катализаторами одинакового способа приготовления и найдены при помощи одной и той же формулы (4).

Итак, энергии активации дегидрогенизации вторичных спиртов меньше, чем первичных. Этот экспериментальный результат имеет существенное значение для теории дегидрогенизационного катализа.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
5 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. G. Palmer a. F. H. Constable, Proc. Roy. Soc. London [A], **106**, 254 (1924); **107**, 255 (1925); F. H. Constable, *ibid.*, **107**, 279 (1925). ² A. Bork u. A. Balandin, ZS. phys. Chem. (B), **33**, 54, 73, 435 (1936); A. Bork u. M. Darykina, Acta physicochim. URSS, **6**, 375 (1937); A. Bork, *ibid.*, **7**, 697 (1937); **9**, 697 (1938). ³ A. Bork u. A. Balandin, ZS. phys. Chem. (B), **33**, 54 (1936); ср. А. А. Баландин, ЖРХО, **61**, 909 (1929); А. А. Баландин и А. Х. Борг, Уч. зап. МГУ, **2**, 217 (1934). ⁴ W. G. Palmer a. F. H. Constable, Proc. Roy. Soc. London [A], **107**, 225 (1925). ⁵ А. А. Баландин, М. Н. Марушкин и Б. А. Иконников, Уч. зап. МГУ, **2**, 22 (1934). ⁶ А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 815 (1938); ДАН, XXIII, 57 (1939). ⁷ Труды III Физ.-хим. конфер. по катализу, стр. 197 (1930). ⁸ A. Bork, Acta physicochim. URSS, **9**, 697 (1938). ⁹ A. Balandin, Z. phys. Chem. (B), **19**, 458 (1932); ср. A. Bork u. A. Balandin, Z. phys. Chem. (B), **63**, 54 (1936). ¹⁰ Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, сер. хим., 959 (1937).