

Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и В. А. ДРУЗЬ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 27 V 1950)

Насыщение катализаторов гидрогенизации водородом перед проведением каталитической реакции представляет возможность измерять образующийся обратимый водородный потенциал катализаторов и следить за его изменением в ходе каталитической реакции, при условии, что реакция проводится в соответствующем электролите, служащем растворителем (1).

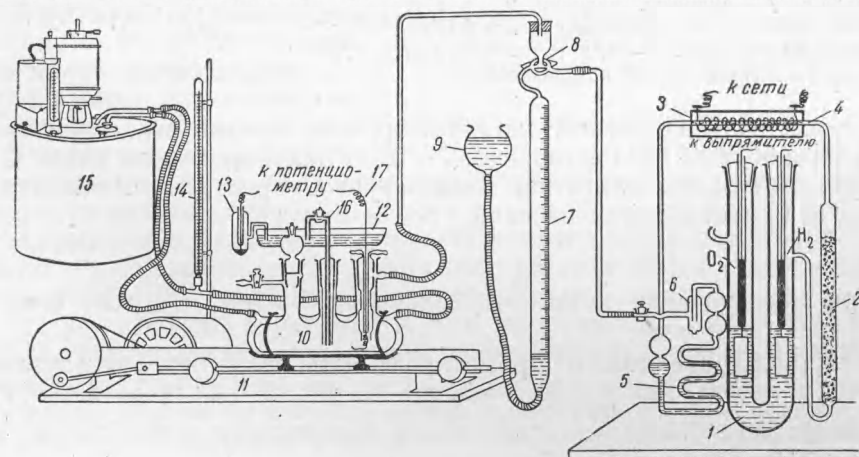


Рис. 1. Схема установки для гидрирования: 1 — электролизер, 2 — хлоркальциевая трубка, 3 — электрообогреватель, 4 — палладинированный асбест, 5 — промывалка с плюмбитом, 6 — каплеуловитель, 7 — бюретка для водорода, 8 — трехходовой кран, 9 — запорная склянка, 10 — реакционный сосуд „утка“, 11 — аппарат для встряхивания, 12 — кюветка, 13 — каломельный полуэлектрод, 14 — термометр с делениями до $0,1^{\circ}\text{C}$, 15 — ультратермостат, 16 — капилляр с электролитом, 17 — контактная проволока

Для исследования изменения потенциала в ходе каталитической реакции была сконструирована установка, схема которой показана на рис. 1.

Основным звеном установки является каталитическая „утка“ 10 (см. рис. 1). Утка сделана из молибденового стекла и заключена в стеклянный кожух, что дает возможность, пропуская через кожух нагретую или холодную воду, поддерживать необходимую для реакции температуру. Внутри утки помещается катализатор и выбранный электролит-растворитель. При заполнении капилляра 16 электролитом, со-

здается замкнутая цепь, через кюветку 12, наполненную также электролитом, между контактной платиновой или никелевой проволокой 17 и 0,1 N каломельным электродом 13. Это дает возможность, с помощью потенциометра, следить за изменением потенциала катализатора в ходе реакции.

С помощью контактной проволоки возможно измерение потенциала как для сплошного металлического катализатора, так, что очень существенно, и для порошкообразного катализатора.

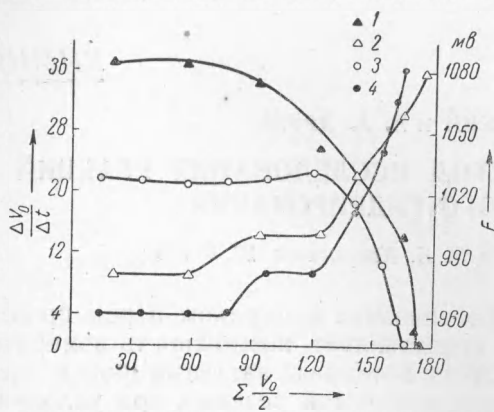


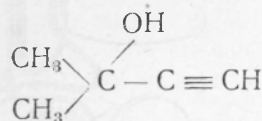
Рис. 2. Гидрирование диметилацетилендикарбинола на непромотированном и промотированном (0,01 г Pd), Ni—Ra из 2 г сплава, карбинола — 0,34 г. 1 — скорость реакции, 2 — э. д. с. реакция для промотированного катализатора, 3 — скорость реакции, 4 — э. д. с. реакции для непромотированного катализатора

Водород получался в электролизере 1 и, после соответствующей очистки, собирался в измерительную бюретку 7, над водой.

В первом случае контакт осуществлялся за счет непосредственного присоединения катализатора к контактной проволоке, во-втором — за счет образующейся в растворе взвеси катализатора, частички которого при встряхивании утки непрерывно ударяются о контактную проволоку и создают постоянный контакт. Возможность таких измерений была впервые показана нами.

В проведенной серии опытов применялся порошкообразный скелетный никелевый катализатор, получаемый выщелачиванием 50% сплава Ni—Al. Растворитель — 0,1 N раствор едкого натра. Опыты проводились при комнатной температуре. Скорость перемешивания — 500—600 односторонних качаний утки в минуту.

При гидрировании диметилацетилендикарбинола



на непромотированном и промотированном палладием катализаторе получены результаты, представленные на рис. 2, где приводятся кривые скорости реакции $\frac{\Delta V_0}{\Delta t}$, измеряемой количеством поглощенных см³ водорода в минуту, и значения электродвижущей силы E по 0,1 N каломельному электроду (так как измерялось относительное изменение потенциала катализатора, а не его абсолютное значение) — в зависимости от суммарного объема поглощенного водорода $\sum \frac{V_0}{2}$.

Для насыщенного водородом катализатора, при обратимом водородном потенциале, значение э. д. с. составляет 1080 мв. С началом реакции значение э. д. с. понижается до 960 мв на непромотированном катализаторе и до 980 мв на промотированном катализаторе. Это значение э. д. с. остается постоянным до тех пор, пока не прогидрируется тройная углеродная связь.

В момент перехода от гидрирования тройной связи к гидрированию двойной связи значение э. д. с. сразу же повышается на 20 мв. Пока в реакционной смеси достаточно соединения с двойной связью, значение э. д. с., в некотором интервале времени, вновь остается постоянным и затем медленно повышается до значения при обратимом водородном потенциале, по мере уменьшения количества гидрируемого вещества.

Анализ реакционной смеси на ацетиленовую связь, после изменения значения э. д. с., показывает полное отсутствие тройной связи.

Таким образом, изменение значения э. д. с. очень точно показывает момент перехода от тройной связи к двойной при гидрировании. Такое изменение значения э. д. с. в переходной точке вполне объяснимо, если учесть, что соединение с тройной связью вытесняет часть водорода с водородной поверхности катализатора. В результате этого, поверхность катализатора адсорбирует меньше водорода, и гидрирование тройной связи проходит при более низком потенциале, чем гидрирование двойной связи.

Можно было ожидать, что введение промотора, усиливающего активизацию водорода, приведет к значительному увеличению скорости реакции и к изменению значения э. д. с. в процессе гидрирования. При введении последовательно увеличивающихся количеств палладия от 0,005 г до 0,06 г, скорость реакции увеличивается вдвое — от $22 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин.}$ до $44 \text{ см}^3 \text{ Н}_2/\text{мин.}$, а э. д. с. гидрирования изменяется только на 20 мв и при любом количестве палладия остается постоянной.

Незначительное изменение значения э. д. с. показывает, что палладий мало изменяет соотношение реагирующих компонентов на поверхности катализатора.

Значительное увеличение скорости реакции, при введении палладия, можно объяснить только тем, что палладий активирует существующие активные центры, изменяя их строение.

Весьма различно изменение э. д. с. на промотированном палладием (0,0025 г Pd) и непромотированном катализаторах при отравлении их бензилмеркаптаном (рис. 3).

Первые порции бензилмеркаптана, внесенные на промотированный катализатор, значительно понижают скорость реакции, но не изменяют значения э. д. с. при гидрировании. Оно остается таким же, как и на неотравленном катализаторе и составляет 980 мв. С увеличением количества вводимого бензилмеркаптана начинается заметное увеличение значения э. д. с. в ходе реакции, в то время как скорость реакции продолжает понижаться. Момент увеличения значения э. д. с. соответствует моменту излома кривой скорости реакции.

Можно предполагать, что первые порции бензилмеркаптана отравляют центры активации водорода. Одновременное уменьшение количества активного водорода и понижение скорости реакции компенсируют друг друга, и значение э. д. с. остается без изменения. В противном случае потенциал должен был бы повышаться.

С началом отравления центров активации кратной связи увеличивается количество водорода на поверхности, значение э. д. с. заметно возрастает. Появляется излом как на кривой э. д. с., так и на кривой скорости.

Таким образом, отравление промотированного палладием катализатора распадается на две стадии: в первую очередь отравляются

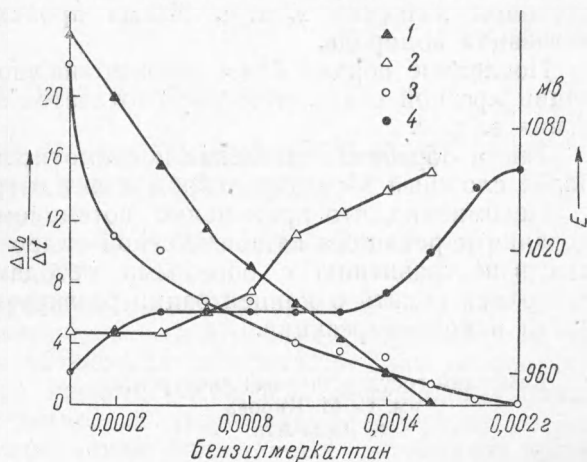


Рис. 3. Изменение значения э. д. с. и скорости реакции при отравлении катализаторов бензилмеркаптаном. Обозначения те же, что на рис. 2

центры активации водорода, во вторую — центры активации кратной связи.

Отравление непротированного катализатора первыми порциями бензилмеркаптана сопровождается заметным повышением значения э. д. с. с 960 мв до 900 мв и резким понижением скорости реакции.

Можно считать, что происходит отравление центров активации кратной связи. Увеличивается количество водорода на поверхности и повышается значение э. д. с.

С дальнейшим увеличением количества бензилмеркаптана при постоянном значении э. д. с. 990 мв происходит отравление центров активации водорода.

Последние порции бензилмеркаптана вновь отравляют центры активации кратной связи, что сопровождается заметным увеличением значения э. д. с.

Таким образом, отравление непротированного катализатора носит более сложный характер и происходит в три стадии.

Несомненно, что применение потенциометрического метода исследования к реакциям каталитической гидрогенизации дает ряд преимуществ по сравнению с обычными методами исследования, так как позволяет судить о концентрации реагирующих веществ на поверхности в момент реакции.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
г. Алма-Ата

Поступило
27 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, ҚХН, № 5, 773 (1935).