

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и К. Г. РУДНЕВА

**КИНЕТИКА ДЕПРОМОТИРОВАНИЯ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО
КАТАЛИЗАТОРА И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ
АКТИВИРОВАНИЯ ВОДОРОДА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 IX 1951)

Несомненно, каталитический процесс представляет собой сложное явление. В нем различают четыре стадии: диффузия реагирующих компонентов к поверхности катализатора, активирование их путем адсорбции, химическая реакция непосредственно в адсорбционном слое на катализаторе и десорбция продуктов реакции с его поверхности. Они определяют скорость суммарного процесса. Влияние относительной скорости этих стадий на депромотирование катализатора никем ранее не рассматривалось.

Недавно в работе (1) было показано, что в скелетном никелевом катализаторе содержится водород двух форм связи — $H_{\text{раств}}$ и $H_{\text{адс}}$. На наличие двух типов связи водорода также в электролитическом никеле указывают Ю. В. Баймаков и Л. М. Евланников (2). Можно было предположить, что водород, адсорбированный на поверхности, первым встречается и реагирует с молекулами гидрируемого вещества и тем предохраняет активные структуры катализатора от депромотирования. Поэтому в условиях хорошей диффузии водорода израсходованный в реакции $H_{\text{адс}}$ быстро компенсируется, и отравление катализатора может протекать сравнительно медленно. Наоборот, при медленной диффузии водорода гидрируемое вещество будет извлекать из катализатора не только $H_{\text{адс}}$, но и $H_{\text{раств}}$, разрушать активные центры и быстро отравлять его (3). Таким образом, скорость диффузии водорода может оказать большое влияние на стабильность катализатора. Исследуемая нами реакция гидрирования бензохинона представляет собой принципиально иной случай, когда депромотирование и отравление катализатора вызываются тем, что скорость активирования водорода меньше скорости реакции активированного водорода с гидрируемым веществом.

Гидрирование бензохинона газообразным водородом. Реакция проводилась, как обычно, в утке — реакционном сосуде для гидрирования в жидкой фазе, закрепленном на качалке. До внесения бензохинона катализатор в течение 30 мин. насыщался водородом при встряхивании. Гидрирование проводилось при комнатной температуре, через 15—20 мин. от начала опыта поглощение водорода прекращалось. При этом количество водорода, израсходованного, например, на гидрирование 0,3112 г бензохинона, растворенного в 10 мл диоксана, в присутствии 1 ложечки никелевой пасты (1,04 г Ni) составило всего лишь 37,6 мл вместо 64,5 мл, необходимых для полного превращения взятой навески бензохинона в гидрохинон. В жидкости, отфильтрованной от катализатора, было определено 0,3052 г гидрохинона и не обнаружено бензохинона, т. е. весь взятый в реакцию бензохинон прогидрировался. Полученные данные показывают, что бензохинон в этом опыте лишь ча-

стично гидрируется за счет водорода газовой фазы, остальные 26,9 мле водорода извлечены им из катализатора.

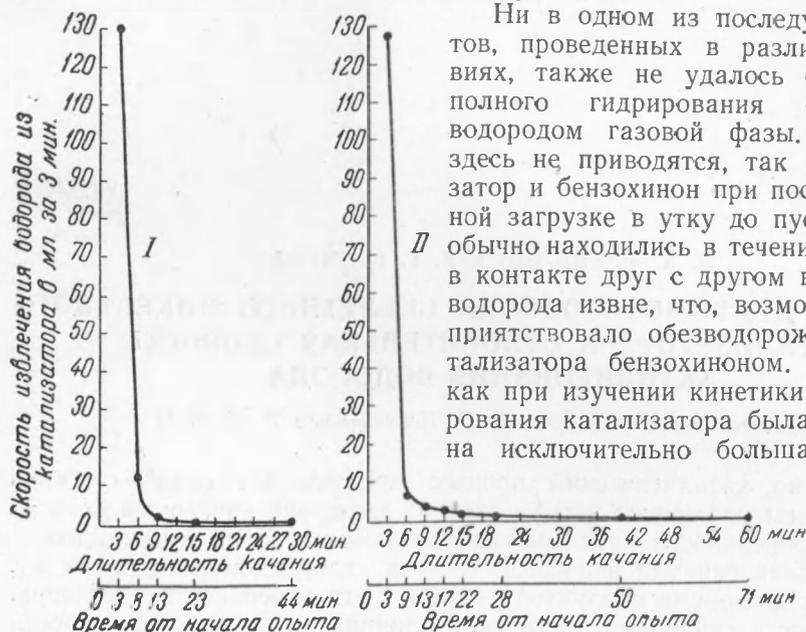


Рис. 1. Кинетика депротонирования скелетного никелевого катализатора. I — при 18°, II — при 60°

реакции бензохинона с сорбированным в никеле водородом, методика опыта была изменена таким образом, что бензохинон прибавлялся к катализатору только при помешивании и, следовательно, при хорошем доступе водорода.

2% раствор бензохинона сначала вносился в капельную воронку, конец которой был погружен в диоксан, прикрывающий катализатор в утке. Повышая давление водорода в утке (связанной с газовой бюреткой), поднятием уравнительной склянки можно было не давать раствору бензохинона проникать в утку до начала перемешивания. Регулируя скорость подачи раствора, можно было одну его часть быстро спустить в утку, а другую удерживать в воронке в качестве гидравлического затвора на время перемешивания. Таким образом удавалось избежать возможного влияния контакта бензохинона с катализатором в отсутствие водорода в начале опыта. Но и в этих условиях не удается избежать частичного обезводороживания катализатора бензохиноном (см. табл. 1).

Таблица 1

Гидрирование бензохинона газообразным водородом*

№№ опытов	Число качаний в мин.	Количество катализатора в г	Расход водорода в мл	
			из газовой фазы	из катализатора
1	480	1,04	55,3	28,8
2	590	1,04	55,3	28,8
3	800	1,04	53,0	31,1
4	800	3,12	67,7	16,4
5	800	5,20	79,7	4,4
6**	800	1,04	76,8	7,3
7	800	1,04	38,1	135,5

* В опытах 1—6: навеска бензохинона 0,4054 г, его концентрация в диоксане 2% условия комнатные. В опыте 7 навеска бензохинона 0,8372 г, прочие условия те же.

** Раствор бензохинона вводился в реакцию постепенно, по каплям.

Теория химического депротирования катализатора позволяет объяснить описанные здесь факты. Как уже указывалось (²), одни вещества способны химически извлекать из катализатора лишь ту часть водорода $H_{адс}$, которая удаляется из него без снижения его каталитической активности и обратно, т. е. может быть компенсирована адсорбцией из газовой фазы. Другие вещества способны извлекать также водород $H_{р\acute{а}ств}$, который удаляется лишь необратимо и с дезактивацией катализатора. Поэтому, если гидрирование протекает при участии только $H_{адс}$, катализатор компенсирует весь израсходованный им водород за счет газовой фазы. Неполный расход водорода газовой фазы означает, что бензохинон частично извлекает также $H_{р\acute{а}ств}$ из катализатора и отравляет его. Подобное поведение бензохинона может быть объяснено его недостаточной избирательностью в отношении $H_{адс}$ и $H_{р\acute{а}ств}$ (вследствие, например, малого различия в величине энергии активации реакции с обоими типами сорбированного водорода) и недостатком наличного в системе поверхностно-адсорбированного водорода.

Так как в опытах 1, 2 и 3 с повышением скорости перемешивания от 480 до 800 односторонних качаний в минуту не наблюдалось увеличения расхода водорода газовой фазы, следует считать, что диффузия водорода не является стадией, лимитирующей скорость гидрирования бензохинона газообразным водородом. Необходимо допустить, что причиной депротирования и отравления катализатора здесь является отставание скорости активирования водорода от скорости реакции. Действительно, как будет показано ниже, скорость реакции сорбированного в никелевом катализаторе водорода с бензохиноном весьма велика и, повидимому, опережает скорость его активирования путем адсорбции. Правильность выдвинутого предположения подтверждается и тем фактом, что при увеличении относительного количества активированного водорода ($H_{адс}$ в системе можно уменьшить депротирование катализатора (извлечение $H_{р\acute{а}ств}$), увеличить расход водорода газовой фазы, приблизив его к стехиометрическому. Так, при увеличении количества катализатора втрое (3,12 г Ni) расход газообразного водорода возрастает с 55,3 до 67,7 мл (опыт 4), а с пятикратным количеством катализатора — до 79,7 мл (опыт 5). При этом расход $H_{р\acute{а}ств}$ уменьшается, соответственно, до 16,4 и 4,4 мл. Аналогичный эффект достигнут в опыте 6 при постепенном введении бензохинона в утку, каплями через ее воронку, при непрерывном встряхивании. В этом случае наличное количество $H_{адс}$ многократно превышает необходимое, и гидрирование вновь поступающей капли раствора бензохинона в меньшей степени зависит от скорости активирования водорода газовой фазы. Наоборот, с уменьшением относительного количества сорбированного водорода в системе, например, с увеличением навески бензохинона (относительно количества взятого катализатора), расход газообразного водорода еще более снижается и составляет лишь 38,1 мл вместо требуемых 173,6 мл (опыт 7).

Гидрирование бензохинона сорбированным водородом. Кинетика химического депротирования никелевого катализатора. Эти опыты также проводились в комнатных условиях, в утке при встряхивании с ложечкой никелевой пасты (0,99 г Ni). Применялся 5,2% раствор бензохинона в диоксане (25 мл), что составляет 200% избыток относительно водорода, содержащегося во взятой порции никеля. О скорости обезводородивания никеля мы судили по убыли бензохинона в растворе или по количеству образовавшегося гидрохинона. Для этого по истечении необходимого времени качания встряхивание прекращалось и при помощи пипетки через кран в токе азота возможно быстро отбирался 1 мл раствора, в котором иодометрически определялось содержание остаточного бензохинона или образовавшегося гидрохинона. Аналогичный этому опыт был проведен при 60°. Полученные результаты приведены в табл. 2 и 3 и на рис. 1.

Таблица 2

Кинетика депромотирования скелетного никелевого катализатора бензохиноном при 18° (вес бензохинона 1,4186 г)

№№ проб	Время от начала опыта в мин.	Длительность качания между отбором проб в мин.	Определено гидрохинона в растворе в г	Образовалось гидрохинона между отбором проб в г	Извлечено из катализатора водорода в мл
1	3	3	0,6400	0,6400	130,3
2	8	3	0,7036	0,0636	12,9
3	13	3	0,7115	0,0079	1,6
4	23	6	0,7170	0,0055	1,1
5	44	15	0,7470	0,0300	6,1
Всего извлечено водорода					152,0

130,3 мл (86%). Остальные 14% водорода извлекаются бензохиноном из катализатора в десятки раз медленнее.

Скорость извлечения водорода из скелетного никелевого катализатора не зависит от температуры. Кривые обезводороживания никеля бензохиноном при 18 и 60° при наложении совпадают.

Проведенное нами исследование касается влияния относительной скорости реакции бензохинона с газообразным и сорбированным водородом на депромотирование и дезактивирование скелетного никелевого катализатора. В работе установлена большая активность значительной части сорбированного водорода, подобная его активности в атомарной форме. Найдено, что в реакции гидрирования бензохинона происходит депромотирование и отравление катализатора, несмотря на хороший доступ молекулярного водорода, свидетельствующие об отставании скорости активирования водорода на катализаторе от скорости реакции активированного водорода с бензохиноном.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
17 VIII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Фрейдли и Н. Зиминова, ДАН, 74, № 5 (1950). ² Ю. В. Баймаков и Л. М. Евланников, ЖФХ, 25, № 4, 483 (1951). ³ Л. Фрейдли и Н. Зиминова, ДАН, 76, № 4 (1951).

На рис. 1, 1 изображена скорость обезводороживания никеля бензохиноном (1,4186 г) при 18°.

Полученные данные показывают, что взаимодействие бензохинона с сорбированным в никеле водородом протекает во времени, но идет с большей скоростью. В отдельных опытах определена доля водорода, извлекаемая из катализатора: в течение первой минуты 100,4 мл (66%), в течение первых 2 мин. 118,8 мл (78%), в течение первых 3 мин.

Таблица 3

Кинетика депромотирования скелетного никелевого катализатора бензохиноном при 60° (вес бензохинона 1,4278)

№№ проб	Время от начала опыта в мин.	Длительность качания между отбором проб в мин.	Определено остаточного бензохинона в растворе в г	Прогидрировано бензохинона между отбором проб в г	Извлечено из катализатора водорода в мл
1	3	3	0,8123	0,6155	127,7
2	9	3	0,7806	0,0317	6,6
3	13	3	0,7621	0,0185	3,8
4	17	3	0,7493	0,0128	2,6
5	22	3	0,7445	0,0048	1,0
6	28	5	0,7307	0,0138	2,8
7	50	20	0,7035	0,0272	5,6
8	71	20	0,6937	0,0098	2,0
Всего извлечено водорода					152,1