

Академик А. А. БАЛАНДИН и Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ

КИНЕТИКА ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ БУТАНОЛА-2 НАД НИКЕЛЕМ

Для нахождения истинных энергий активации, важных для создаваемой в настоящее время теории подбора катализаторов⁽¹⁾, требуется знание адсорбционных коэффициентов. Подходящим объектом для изучения здесь является дегидрогенизация вторичных спиртов. Из ряда докладов на конференциях 1954 г. (по электронным свойствам катализаторов в Москве и по структуре и текстуре катализаторов в Париже) также явствует наличие интереса к кинетике указанной реакции. Однако для Ni последняя не изучалась, кроме как для пропанола-2^(2,3) и бутанола-2⁽³⁾ в жидкой фазе и в статической системе.

В данной работе исследовалась кинетика дегидрогенизации бутанола-2 над никелем в паровой фазе в проточной системе. Константы скорости определялись из общего кинетического уравнения каталитических мономолекулярных реакций в потоке, выведенного одним из авторов⁽⁴⁾ и для случая дегидрогенизации спиртов без примесей имеющего вид:

$$\frac{dm_0}{dt} = k' \frac{A_1 - m_0}{A_1 + (z_2 + z_3 - 1)m_0}, \quad (1)$$

откуда

$$k = (z_2 + z_3) A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 - m_0} - (z_2 + z_3 - 1)m_0, \quad (2)$$

Относительный адсорбционный коэффициент z находится по формуле (3), полученной из уравнений (14) и (15) в⁽⁴⁾ *:

$$z = \frac{m_0(2NB - m)}{(2N - m_0)m(1 - B)} - \frac{B}{1 - B} = \frac{x_0/x - B}{1 - B}, \quad (3)$$

$$B = A_1/N, \quad (4)$$

$$x_0 = m_0/(N - m_0/2), \quad (5)$$

$$x = m/(NB - m/2). \quad (6)$$

В общем случае z зависит от температуры по уравнению

$$z = z_0 \exp(\Delta H_1 - \Delta H_2)/RT, \quad (7)$$

где ΔH_1 — теплота адсорбции спирта, ΔH_2 — продукта реакции (на каталитически активных центрах).

Метод нахождения z основан на изучении обратимого отравления катализатора продуктами реакции. Для определения z из двух серий опытов с чистым бутанолом-2 и со смесями его с метилэтилкетон или водородом при определенной температуре в настоящей работе находились экспериментальные значения констант x_0 и x подстановкой

* Здесь A_1 — скорость подачи исходного вещества, выраженная в мл водорода (НТД) в минуту, который образовался бы при полной дегидрогенизации спирта; z_2 и z_3 — относительные адсорбционные коэффициенты метилэтилкетона и водорода; m_0 — скорость выделения водорода, образовавшегося при дегидрогенизации чистого исходного спирта, в мл в минуту (НТД). N — скорость подачи бинарной смеси, выраженная в мл H_2 (НТД) в минуту (эта величина равна A_1 в опытах с чистым спиртом); m — скорость выделения водорода, образовавшегося при дегидрогенизации смеси спирта с продуктом реакции, в мл в минуту (НТД).

в уравнения (5) и (6) величин N , B , m и m_0 . По x_0 и x для данной температуры t' по уравнению (4) находился относительный адсорбционный коэффициент $z_{t'}$. Для другой температуры t'' аналогичным способом находились значения $z_{t''}$, откуда по уравнению (7) вычислялась разность теплот адсорбции $\Delta H_1 - \Delta H_2$. Зная величину этой разности и z_0 , по уравнению (7) можно рассчитать z для любой температуры.

Таблица 1

Относительный адсорбционный коэффициент метилэтилкетона z_2

B	t в °C	H_2 в мл в 3 мин. (НТД)	z_2 по уравн. (3)	z_2 средн.	B	t в °C	H_2 в мл в 3 мин. (НТД)	z_2 по уравн. (3)	z_2 средн.
1,000	328	4,97			0,245	370	3,87		
0,644	328	4,46			1,000	370	9,94	0,44	0,54
1,000	328	4,90	0,14	0,14	0,723	370	7,94		
1,000	348	8,1			1,000	370	9,85	0,60	
0,723	348	7,8			1,000	382	17,82		
1,000	348	8,95	0,16		0,723	382	13,95	0,71	0,71
0,450	348	6,78			1,000	382	18,27		
1,000	348	8,43	0,15	0,15	1,000	389	11,87		
0,245	348	4,93			0,644	389	8,40	0,80	
1,000	348	8,13	0,14		1,000	389	12,66		0,76
1,000	370	9,21			0,450	389	6,24	0,72	
0,450	370	5,39			1,000	389	11,37		
1,000	370	9,84	0,58						

Катализатор готовился нанесением нитрата никеля (87 мг Ni) на порошок кристаллов кварца (0,58 вес. % Ni). Он помещался в каталитическую трубку в количестве 14,9 г (объем 7 мл) слоем в 2,5 см и прогревался в токе воздуха 6 час. при 300°, а затем восстанавливался водородом при 360°. После каждого опыта катализатор регенерировался в токе водорода при той же температуре. Применялся бутанол-2, имевший после абсолютирования т. кип. 99,3—99,8/752 мм; d_4^{20} 0,8068; n_D^{20} 1,3068. Метилэтилкетон, предназначенный для приготовления бинарных смесей, после очистки имел т. кип. 79,8—80,0°/758 мм; d_4^{15} 0,8105; n_D^{15} 1,3812. Водород, необходимый также для приготовления смесей, получался электролизом 30% раствора КОН и очищался от следов кислорода пропусканием над палладированным

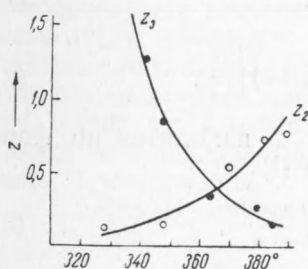


Рис. 1. Температурная зависимость относительных адсорбционных коэффициентов метилэтилкетона z_2 и водорода z_3

асбестом при 400°. Опыты проводились на обычной проточной установке для кинетических измерений с автоматической подачей исходных веществ из шприца с электромотором (точность подачи $\pm 0,001$ мл/мин). Было найдено, что исследованный катализатор в интервале 315—417° проводит исключительно дегидрогенизацию бутанола-2 без образования побочных продуктов. Образуются только водород (по анализу 99,4% чистоты) и метилэтилкетон с т. кип. 80,0°/758 мм; d_4^{15} 0,8103; семикарбазон т. пл. 136—137°. Для контроля воспроизводимости опытов и отсутствия необратимого отравления катализатора опыты с бинарными смесями чередовались с опытами с подачей чистого бутанола-2 (0,18 мл спирта в 3 мин.: $N = A_1 = 44$ мл H_2 в 3 мин., НТД). Диффузионными явлениями в условиях опытов можно было пренебречь (непористый носитель, малая объемная скорость, условное число Рейнольдса 0,07⁽⁵⁾).

В табл. 1 и 2 приведены значения относительных адсорбционных коэффициентов метилэтилкетона z_2 и водорода z_3 , вычисленные по уравнению (3). В качестве m_0 для расчета взяты средние значения

Таблица

Относительный адсорбционный коэффициент водорода z_3

<i>B</i>	<i>t</i> в °C	H_2 в мл в 3 мин. (НТД)	z_2 по уравн. (3)	z_3 средн.	<i>B</i>	<i>t</i> в °C	H_2 в мл в 3 мин. (НТД)	z_2 по уравн. (3)	z_3 средн.		
1,000	342	6,6	1,25	1,25	0,442	364	6,2	0,37	0,35		
0,710	342	4,5			1,000	364	9,42				
1,000	342	6,9			0,442	364	6,36				
1,000	348	6,95			1,000	364	9,92				
1,000	348	6,78			1,000	380	6,2				
0,540	348	3,90	0,89	0,85	0,750	380	5,5	0,27	0,27		
1,000	348	6,90			1,000	380	5,96				
0,212	348	1,64	0,80		1,000	385	10,3	0,15			
1,000	348	6,35			0,500	385	8,5				
1,000	364	9,9			1,000	385	11,0				

величин m_0 , соседних с величинами m (см. табл. 1 и 2). Несмотря на известный разброс точек, из экспериментальных данных видно, что с повышением температуры z_2 возрастает, а z_3 убывает (см. рис. 1). Из полученной температурной зависимости z_2 и z_3 по уравнению (7) можно рассчитать разность теплот адсорбции (см. табл. 3).

По данным, настоящей работы, могли быть вычислены изменение свободной энергии ΔF^0 и изменение энтропии ΔS^0 (°) при адсорбции на каталитически активных центрах. Для вытеснения бутанола-2 водородом имеем: $\Delta F^0 = -660$ кал/моль, $\Delta S^0 = 58,2$ кал/моль·град, а для вытеснения бутанола-2 метилэтилкетон: $\Delta F^0 = 1540$ кал/моль и $\Delta S^0 = 42,5$ кал/моль·град при 357°. Подставляя в уравнение

(2) экспериментальные значения A_1 и m_0 , а также теоретические z , вычисленные при найденном $\Delta H_{\text{сп}} - \Delta H_{H_2} = -36030$ кал и $\Delta H_{\text{сп}} - \Delta H_{\text{кет}} = 28330$

кал, мы получили возможность определить константы скорости реакции, а затем по уравнению Аррениуса найти для дегидрогенизации бутанола-2 на никелевом катализаторе истинную энергию активации ϵ , оказавшуюся равной 9900 кал/моль

(см. табл. 4). Полученное значение ϵ сильно отличается от значения, найденного для той же реакции на другом никелевом катализаторе Ni Ренея: $\epsilon = 17000$ и 18500 для разных образцов (°). Отличие от наших данных, безусловно, зависит от способа приготовления катализатора. Аналогично для дегидрогенизации спиртов на Cu ϵ была найдена равной 7200 на Cu из нитрата (°); 12000—16350 на Cu, восстановленной из окиси водородом (°); 20490—25610 на Cu, восстановленной из окиси окисью углерода (°); 31000 кал/моль на Cu Ренея (°). По уравнению Аррениуса изменению ϵ в указанных для Cu пределах соответствует изменение константы скорости реакции в 10^{10} раз (при 250°, на моль центров одинаковой активности). Тем самым подтверждается сильное влияние генезиса на ϵ .

Таблица 3

Нахождение разности теплот адсорбции из кинетических данных

№ серии опытов	t в °C	z эксп.	z вычисл. из столбца	$\Delta H_2 - \Delta H_3$ кал/моль	Прибавл. продукт реакции
3	328	0,14	0,10	28330 $\lg z_0 = 9,29$	Метилэтилкетон
1	348	0,15	0,21		
2	370	0,54	0,46		
5	382	0,71	0,69		
4	389	0,76	0,86		
7	342	1,25	1,18	-36030 $\lg z_0 = 12,73$	Водород
8	348	0,85	0,89		
6	364	0,35	0,43		
10	380	0,27	0,21		
9	385	0,15	0,17		

Наряду с этим, результаты настоящей работы поднимают ряд принципиально новых вопросов. Мы находим, что способ приготовления сильно влияет также и на адсорбционные коэффициенты, в данном

Таблица 4

Определение истинной энергии активации дегидрогенизации бутанола-2 над никелевым катализатором ($\varepsilon = 9900/\text{моль}$, $\lg k_0 = 4,388$)

№ опыта	m_0 мл H_2 в 3 мин.	t в °	z_{H_2} вычисл.	$z_{кет}$ вычисл.	k эксп.	k выч. при $\varepsilon = 9900$
3	4,94	328	2,34	0,10	5,62	6,17
6	6,75	342	1,18	0,17	7,53	7,45
1	8,40	348	0,89	0,21	9,41	8,05
8	6,75	348	0,89	0,21	7,38	8,05
5	9,74	364	0,43	0,37	10,75	9,84
2	9,70	370	0,33	0,46	10,70	10,59
7	10,65	385	0,17	0,76	12,07	12,62
4	11,96	389	0,15	0,86	13,97	13,21

случае на z_2 — константу равновесия вытеснения бутанола-2 метилэтил-кетонном. Для Ni Ренея при 98,5° были найдены ⁽³⁾ значения $z_2 = 18$ и 40 (для разных образцов катализаторов), тогда как из данных настоящей работы (табл. 2) для Ni на кварце при 98,5° по уравнению (7) рассчитано значение $z_2 = 4 \cdot 10^{-8}$.

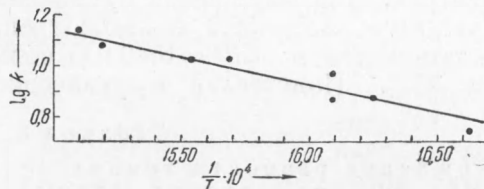


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для де-гидрогенизации бутанола-2

Для нахождения существующих здесь закономерностей совершенно необходимо накопление экспериментального материала.

Особенно обращает на себя внимание тот факт, что теплоты адсорбционного вытеснения, найденные в настоящей работе (табл. 2), очень высоки и превышают энергию активации. Это

доказывает, что адсорбция, предшествующая катализу, не является молекулярной, обязанной слабым ван-дер-ваальсовским силам.

Недавно было показано ⁽¹¹⁾, что в гетерогенном катализе на поверхности существуют следующие слои: I — носитель каталитических активных центров, II — активные центры, III — реагирующие атомы катализируемых молекул, IV — заместители, V — диффузионный слой. В классификации каталитических слоев указанные выше адсорбционные состояния, являющиеся необходимой стадией гетерогенного катализа, следует выделить в специальный V слой. Тогда слой молекулярной адсорбции и поверхностной диффузии будет VI слоем, а газовая или жидкая фаза, где происходит объемная диффузия, — VII слоем.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Баландин, ЖОХ, 6, 947 (1946). ² G. E. Limido, J. Grawitz, Bull. Soc. Chim. Fr., № 1, 160 (1954). ³ C. Thopon, J. C. Jungers, Bull. Soc. Chim. Belg., 58, 331 (1949); 59, 604 (1950). ⁴ А. А. Баландин, ЖОХ, 12, 153, 160 (1942). ⁵ Е. И. Клабуновский, Канд. дисс., М., 1951. ⁶ А. А. Баландин, ДАН, 63, 33 (1948); 93, 55 (1953). ⁷ А. А. Баландин, Сборн. Катализ, Л., 1930, стр. 193. ⁸ А. А. Баландин, М. Н. Марушкин, Б. А. Иконников, Уч. зап. МГУ, 2, 221 (1934). ⁹ А. Х. Борк, ЖФХ, 14, 1288 (1940). ¹⁰ F. N. Constable, Proc. Roy. Soc. (London), (A), 108, 355 (1925). ¹¹ А. А. Баландин, ДАН, 97, № 4 (1954).