

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.57+546.93

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ
 КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

IX. КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА АДСОРБЦИОННЫХ
 Pd—Ag КАТАЛИЗАТОРАХ НА УГЛЕ

А. А. АЛЧУДЖАН, А. Ш. ГРИГОРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Изучена кинетика гидрирования бензола на Pd/C и Pd—Ag/C адсорбционных катализаторах. Показано, что в обоих случаях реакция протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу. Кажущаяся энергия активации практически не меняется при добавлении серебра и изменении соотношения атомов Pd : Ag. При этом общая активность катализаторов и предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса меняются симбатно. Сделано предположение, что изменение активности катализаторов связано с изменением величины активной поверхности, при постоянстве энергетического состояния активных мест.

Показано, что температура максимальной скорости реакции одинакова для Pd/C и Pd—Ag/C катализаторов и равна 235°C.

В предыдущих статьях [1, 2] были изложены результаты исследования каталитических свойств Pd—Ag/C катализаторов в зависимости от количественного состава компонентов и порядка их нанесения на носитель. Изменение активности Pd/C катализаторов при добавлении различных количеств серебра и в зависимости от способа приготовления катализаторов объяснено различием скоростей абсорбции компонентов на носителе, что в свою очередь зависит от концентраций компонентов в растворе.

При исследовании Pd—Ag/SiO₂ адсорбционных катализаторов [3] было показано, что несмотря на изменение в широких пределах абсолютных количеств Pd и Ag и их соотношения кажущаяся энергия активации реакции гидрирования бензола остается практически постоянной, т. е. энергетический уровень активных центров остается неизменным. Одновременно, симбатно с изменением общей активности катализаторов меняется и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, т. е. общее изменение активности Pd—Ag/SiO₂ катализаторов при изменении абсолютных количеств и соотношения атомов Pd : Ag связано с изменением величины активной поверхности.

Интересно было изучить кинетику гидрирования и определить кажущуюся энергию активации той же реакции гидрирования бензола на изучаемых нами Pd—Ag/C (активированный уголь) катализаторах. Полученные результаты приводятся ниже.

Результаты исследования

Изучение кинетики гидрирования бензола на Pd—Ag/C катализаторах проводилось на катализаторах второй серии №№ 10, 15, 16 и 17 [1]. Скорость струн водорода менялась в пределах от 0,54 до 3,15 л/час, температура варьировалась от 160 до 250°C, а объемное соотношение $H_2:C_6H_6$ — от 8:1 до 2:1. Для примера приводятся результаты исследования кинетики гидрирования бензола на катализаторе № 15 (табл. 1 и 2). Из таблицы 1 видно, что при постоянном объемном соотношении водорода и бензола изменение времени контакта при данной температуре практически не влияет на величину константы скорости реакции k . Аналогичные результаты получены на катализаторах №№ 10, 16 и 17. Константа скорости не зависит также и от соотношения $H_2:C_6H_6$ в пределах от 8:1 до 2:1 (таблица 2).

Таблица 1

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе № 15 (0,2% Pd от веса угля; 50 ат. % Pd и 50 ат. Ag) от времени контактирования при $H_2:C_6H_6=4:1$, в интервале температур 160—220°

°C	V_{H_2} , л/час	% гидрирования бензола	$K \cdot 10^3$
160	0,54	8,93	1,00
	0,72	7,86	1,19
	1,50	3,78	1,18
	2,20	2,23	1,02
	3,15	1,36	1,00
			1,08
175	0,54	12,98	1,46
	0,72	10,81	1,62
	1,50	5,53	1,73
	2,20	3,67	1,58
	3,15	2,23	1,46
			1,57
190	0,54	21,40	2,41
	0,72	15,08	2,26
	1,50	7,09	2,21
	2,20	4,95	2,36
	3,15	3,67	2,40
			2,33
205	0,54	29,32	3,30
	0,72	20,49	3,07
	1,50	9,90	3,09
	2,20	7,09	3,24
	3,15	5,24	3,30
			3,21
220	0,54	39,58	4,38
	0,72	28,50	4,27
	1,50	14,08	4,40
	2,20	9,60	4,39
	3,15	6,70	4,37
			4,36

Таблица 2

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе № 15 от соотношения $H_2:C_6H_6$ при $V_{H_2}=0,72$ л/час и 175°

$H_2:C_6H_6$	% гидрирования бензола	$K \cdot 10^3$
8:1	22,55	1,69
6:1	16,54	1,65
4:1	10,81	1,62
3:1	7,96	1,59
3:2	5,43	1,63

Следует указать, что активность катализаторов в процессе изучения кинетики гидрирования оставалась практически постоянной (исследование каждого катализатора длилось примерно 50 часов).

Итак, гидрирование бензола как на Pd/C, так и на различных по составу Pd—Ag/C адсорбционных катализаторах, в случае смесей с соотношением $H_2:C_6H_6$ в пределах от 8:1 до 2:1 протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу.

По полученным данным была рассчитана кажущаяся энергия активации. На рисунке 1 приве-

дена зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры. Как видно из таблицы 3, кажущаяся энергия активации практически не меняется, хотя активность катализаторов обнаруживает достаточно резкие изменения.

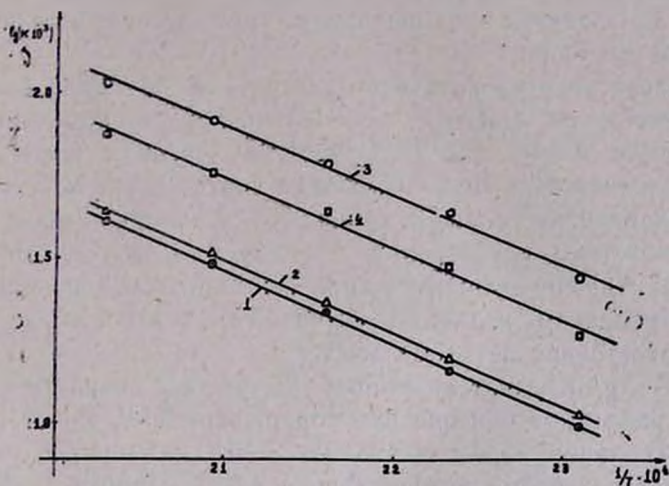


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры. 1 — катализатор № 10 (0,2% Pd от веса угля); 2 — катализатор № 15 (0,2% Pd; 50 ат. % Ag); 3 — катализатор № 16 (0,2% Pd; 58 ат. % Ag); 4 — катализатор № 17 (0,2% Pd; 66,7 ат. % Ag).

Таблица 3

Данные по кинетике гидрирования бензола на Pd/C и Pd—Ag/C адсорбционных катализаторах

№. № кат- ров	Вес. % от веса угля	Состав катали- затора		160°C lg K ₀ *	175°C lg K ₀ *	190°C lg K ₀ *	205°C lg K ₀ *	220°C lg K ₀ *	E кал моль
		Pd, ат. %	Ag, ат. %						
10	0,2	100,0	—	2,85	2,85	2,87	2,87	2,87	9896
15		50,0	50,0	2,89	2,89	2,91	2,90	2,90	9839
16		42,0	58,0	3,30	3,33	3,32	3,31	3,28	9189
17		33,3	66,7	3,18	3,17	3,18	3,15	3,13	9548
									9618

* Во всех случаях lg K₀ вычислен по усредненным энергиям активации.

Обсуждение результатов

Изучение кинетики реакции гидрирования бензола на Pd/C и Pd—Ag/C адсорбционных катализаторах показало, что в обоих случаях эта реакция протекает по нулевому порядку как по водороду, так и по бензолу. Аналогичные результаты для той же реакции с применением Pd—Ag/SiO₂ катализаторов получены и в работе [3]. Вместе с тем, Грязнов, Усова и Фрост [4], исследуя кинетику этой

реакции на Pd, нанесенном на SiO_2 , при температуре 168° установили, что гидрирование бензола в стехиометрической смеси с водородом и более богатых водородом ($\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 \geq 3$), протекает как реакция нулевого порядка, а в случае смесей, обедненных водородом ($\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 \leq 3$), скорость гидрирования уменьшается с уменьшением парциального давления.

Кажущаяся энергия активации реакции на Pd—Ag/C катализаторах практически не меняется при изменении соотношения атомов Pd:Ag. Вместе с тем, как в случае Pd—Ag/SiO₂, так и в случае Pd—Ag/C катализаторов при изменении соотношения атомов Pd:Ag симбатно с изменением общей активности меняется и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса k_0 . Это говорит о том, что общее изменение активности при изменении соотношения Pd:Ag связано с изменением величины активной поверхности, но не энергетического состояния активных мест.

На Pd—Ag/SiO₂ катализаторах кажущаяся энергия активации реакции гидрирования бензола при содержании 0,2% Pd от веса SiO₂ и переменных количеств Ag составляет ~ 8000 кал/моль. В случае же Pd—Ag/C катализаторов—соответственно ~ 9600 кал/моль (таблица 3)*.

Исходя из приведенных данных мы считаем, что в изученных степенях заполнения поверхности активным веществом носитель не меняет существенно энергетического состояния Pd—Ag катализаторов. Постоянство энергии активации при изменении соотношения атомов Pd:Ag опять таки, как было предположено и в работе [1], говорит о том, что ответственными за катализ действительно являются одиночные d -электроны палладия. Активность катализаторов при изменении соотношения Pd:Ag меняется за счет изменения числа активных мест (изменения величины активной поверхности). В то же время происходит частичное спаривание $s-d$ электронов серебра и палладия. А так как каталитическое действие связано с остающимися холостыми d -электронами палладия [1], то кажущаяся энергия активации практически остается неизменной. Если это так, то род носителя не должен существенно менять кажущуюся энергию активации.

Изучена также зависимость скорости реакции гидрирования бензола на вышеуказанных Pd (0,2%)/C и Pd (0,2%)—Ag/C катализаторах различного состава от температуры (рис. 2). Кривые этого рисунка показывают, что температура максимальной скорости реакции одинакова для всех катализаторов и равна 235° . Наблюдающийся максимум активности можно объяснить, как это сделано в работе [5], усилением прочной адсорбции участников реакции в определенной области температур, что и ведет к снижению активности. Это опять-таки подтверждает мысль, что как в случае чистого Pd/C так и Pd—Ag/C катализаторов ответственным за каталитическую активность

* Такие же результаты получены и в случае применения других носителей, о которых будет сообщено позднее.

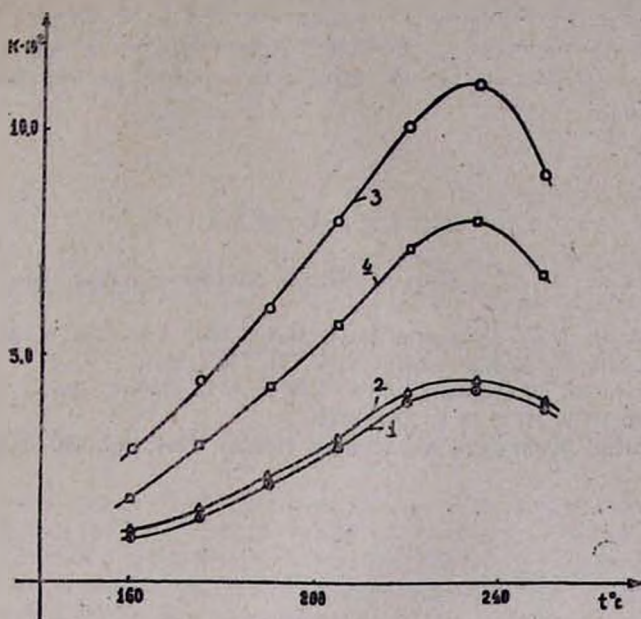


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от температуры. Условия гидрирования: $V_{H_2} = 0,72$ л/ч.; $H_2 : C_6H_6 = 4:1$; 1 — катализатор № 10; 2 — катализатор № 15; 3 — катализатор № 16; 4 — катализатор № 17.

является один и тот же фактор, по нашему мнению, неспаренные *d*-электроны палладия. Но в этом случае мы должны принять, что серебро не влияет на прочность адсорбции компонентов реакции.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Поступило 24 IV 1967

ՀԻՒՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

IX. ԲՆԵՂՈՒՐ ՀԻՒՐՄԱՆ ԿՐԵՏԻԿԱՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ Pd—Ag/C ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա. Զ. ԱԼԶՈՒՋՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Զ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է բենզոլի հիդրման ռեակցիայի կինետիկան Pd/C և Pd—Ag/C ադսորբցիոն կատալիզատորների վրա, ծուլց է տրված, որ երկու ռեպլերում էլ ռեակցիան ընթանում է զերուական կարգով ինչպես ըստ չրածնի, այնպես էլ ըստ բենզոլի: Արժաթի ավելացումով, ինչպես և Pd : Ag ատոմական հարաբերության փոփոխումով, ակտիվացման թվացող էներգիան գործնականորեն չի փոխվում: Դրա հետ միասին կատալիզատորների ակտիվությունը և Արենիուսի հավասարման նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչը

փոփոխվում են նույն ձևով, Ալատեղից ենթադրվում է, որ կատալիզատորների ակտիվության փոփոխությունը կապված է կատալիզատորների ակտիվ մակերեսների մեծությամբ, այլ ոչ թե ակտիվ կենտրոնների էներգետիկ վիճակի փոփոխման հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
2. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж. 20, 786 (1967).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
4. В. М. Грязнов, Ю. П. Симанов, Л. К. Усова, А. В. Фрост, Докл. АН СССР, 65, 867 (1949); Вест. МГУ № 5, 79 (1949).
5. А. А. Алчуджан, Докторская диссертация, Москва, 1951, стр. 500—502.