

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 6 - 1950

## Х И М И Я

В. М. ГРЯЗНОВ, А. В. ФРОСТ, С. С. ЮФИТ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ГЛУБИНЫ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость глубины гидрирования бензола от температуры изучалась на двух катализаторах, приготовленных пропитыванием чистого силикагеля растворами тетрааминохлорида палладия с последующим разложением адсорбированной соли в токе водорода. Методика очистки силикагеля и приготовления катализаторов описана в статье [1]. Гидрирование бензола проводилось в проточной установке при атмосферном давлении. Бензол подавался с помощью синхронного мотора, с оси которого разматывалась нить, опускавшая медный стержень в открытую трубку бюретки. Погружаясь в бензол, стержень вытеснял его в наклонную трубку, ведущую к реактору. Скорость подачи бензола зависит только от диаметра опускаемого стержня, так как скорость вращения якоря синхронного мотора постоянна (2 оборота в минуту). Проверочные опыты показали, что испарением бензола через открытую трубку бюретки можно пренебречь, если температура воздуха не превышает  $22^{\circ}\text{C}$  (см. таблицу 1).

Таблица 1

Диаметр стержня в мм	Скорость подачи бензола (миллимоли в час)	
	Расчет	Опыт
0,94	9,15	9,10
1,04	11,28	11,12
1,32	18,08	17,94
1,79	33,19	33,00

В реакторе бензол<sup>1</sup> испарялся на насадке из стеклянных трубок, и смесь паров бензола с водородом<sup>2</sup> проходила через слой катализатора длиной

<sup>1</sup> Константы использованного бензола:  $t_{\text{кип}}^{\circ} = 80,1^{\circ}$ ,  $n_D^{20} = 1,5010$ ,  $d_4^{20} = 0,8789$ .

<sup>2</sup> Электролитический водород пропускался через промывалку с раствором азотнокислого серебра, через печь с палладированным асбестом и после осушки поступал в реактор.

11 см. Для измерения температуры внутри слоя катализатора была использована термопара (железо-константан) с милливольтметром, позволявшим отсчитывать  $0,2^\circ$ . По длине слоя катализатора температура была постоянной в пределах точности измерений; колебания температуры во время опытов обычно не превышали  $0,5^\circ$ .

Каждый опыт продолжался 30 минут, затем через катализатор 10 минут пропусклся водород. Катализат собирался за последние 10 минут опыта, что исключало возможность ошибок, связанных с изменением температуры при впуске бензола, а также с изменением состава газовой смеси вследствие обменной адсорбции бензола, циклогексана и водорода. В перерывах между опытами катализаторы сохранялись в атмосфере водорода. Глубина гидрирования определялась по показателю преломления катализата, пересчет на весовые проценты циклогексана производился по таблице А. А. Введенского [2]. После окончания серий опытов катализаторы были проанализированы. Для удаления силикагеля доведенная до постоянного веса проба катализатора обрабатывалась плавиковой кислотой. Было найдено, что катализатор I содержит 1,48%, а катализатор II—0,18% палладия по весу.

Для рентгенографического исследования катализаторов была применена электронная трубка с кобальтовым анодом. Съемки продолжались 14 часов. Методика приготовления образцов и обработки рентгенограмм аналогична примененной в предыдущей работе [3]. На рентгенограмме катализатора I отчетливо видны характерные линии палладия (111), (002) и (022). На рентгенограмме катализатора II были обнаружены лишь чрезвычайно слабые линии (111) и (002).

Прежде чем перейти к изложению результатов, полученных при исследовании зависимости глубины гидрирования бензола на двух палладиевых катализаторах от температуры, необходимо отметить, что для обоих катализаторов подтвердились обнаруженные ранее [1] кинетические закономерности: нулевой порядок реакции по бензолу при избытке водорода и независимость скорости гидрирования от парциального давления водорода, если оно превышает  $0,75$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ I

Для выяснения характера зависимости глубины гидрирования бензола на катализаторе I (1,48% Pd) от температуры были проведены семь серий опытов с постоянными скоростями подачи бензола (18 миллимолей в час) и водорода (56 миллимолей в час) при следующих температурах:  $267^\circ$ ,  $219^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $166^\circ$ ,  $142^\circ$ ,  $121^\circ$  и  $266^\circ$ . Седьмая серия опытов, аналогичная по условиям с первой, позволила оценить степень постоянства активности катализатора в опытах №№ 149—192. Как видно из таблицы 2, активность катализатора оставалась практически неизменной: результаты первой и седьмой серий опытов совпадают (26,6% и 26,4% соответственно).

Сравнение данных, приведенных в таблице 2, показывает, что при всех температурах воспроизводимость результатов удовлетворительная. Опыты №№ 63—148 (не указанные в таблице 2) ставились с целью изучения зависимости глубины гидрирования бензола от скорости подачи водорода. Было установлено, что глубина гидрирования остается практически постоянной при изменении скорости подачи водорода от 54 до 96 миллимолей в час при скорости подачи бензола 18 миллимолей в час. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными в работе [1].

Как видно из таблицы 2 и рисунка 1, глубина гидрирования бензола на катализаторе I не меняется при увеличении температуры от  $120^\circ$  до  $220^\circ$ .

Таблица 2  
 Зависимость глубины гидрирования бензола на катализаторе I от температуры.  
 Скорость подачи бензола  $v_1=8$  миллимолей в час

№ опыта	Температура $t^{\circ}\text{C}$	Глубина гидрирования (%) $y$	$v_1 \cdot y \cdot 10^3$	№ опыта	Температура $t^{\circ}\text{C}$	Глубина гидрирования (%) $y$	$v_1 \cdot y \cdot 10^3$
149	267,0	26,2	4,7	174	142,0	62,6	10,9
150	266,0	27,4		175	142,5	59,3	
151	266,5	25,7		176	142,0	61,3	
152	267,0	25,0		177	142,0	60,1	
153	267,5	26,4					
		26,2				60,4	
155	218,5	59,6	10,6	180	121,5	59,3	10,8
156	219,5	59,6		181	121,5	68,6	
157	219,0	58,7		182	121,0	59,0	
158	219,0	58,4		183	121,5	55,6	
		59,0		184	121,0	60,7	
				185	121,0	59,3	
160	179,5	59,9	11,1	187	266,0	26,4	4,8
162	179,5	61,3		188	266,0	28,3	
163	179,5	61,6		189	267,0	25,7	
164	179,5	63,3		190	266,5	26,6	
165	179,5	61,3		191	266,0	28,3	
		61,3		192	266,0	26,2	
167	166,0	58,1	10,7				
168	166,0	59,9					
169	166,5	59,6					
170	167,0	49,6					
171	166,5	53,3					
172	166,5	61,3					
173	165,0	59,3					

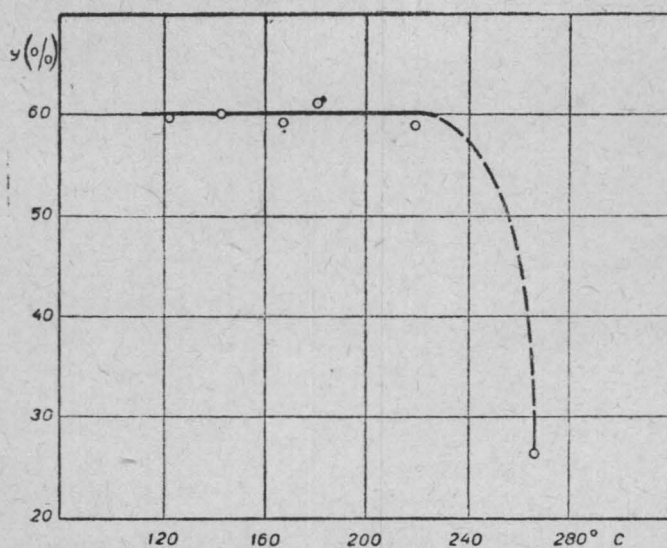


Рис. 1. Зависимость глубины гидрирования бензола на катализаторе I от температуры

Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому уменьшению глубины гидрирования. Аналогичное уменьшение степени превращения при температурах, превышающих  $240^\circ$ , обнаружили А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, В. Р. Жаркова и А. В. Фрост [4] при исследовании кинетики гидрирования бензола на палладиевом (Pd на асбесте) катализаторе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ II

На катализаторе II (0,18% Pd) опыты проводились при температурах  $168^\circ$ ,  $145^\circ$ ,  $168^\circ$ ,  $192^\circ$ ,  $208^\circ$  и  $168^\circ$  С. Скорость подачи бензола составляла 9 миллимолей в час, скорость подачи водорода — 27 миллимолей в час. Активность катализатора, установившаяся после 24 опытов, оставалась

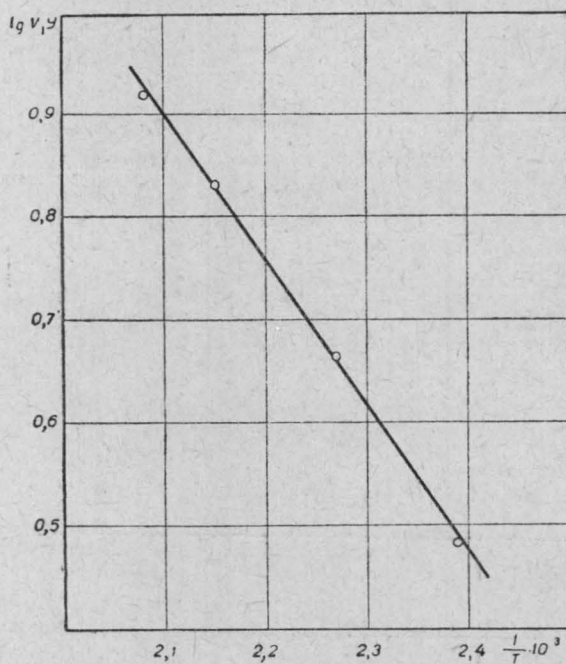


Рис. 2. Зависимость  $\lg (v_{1y} \cdot 10^4)$  от  $\frac{1}{T}$  (катализатор II)

в последующих 15 опытах неизменной, о чем свидетельствуют данные таблицы 3.

Энергию активации реакции нулевого порядка можно определить непосредственно по зависимости логарифма константы скорости  $\lg v_{1y}$  от обратной абсолютной температуры  $\frac{1}{T}$ . Зависимость  $\lg v_{1y}$  от  $\frac{1}{T}$  представлена в таблице 4 и на рисунке 2. Легко видеть, что в данном случае уравнение Аррениуса применимо во всем исследованном интервале температур.

Энергия активации гидрирования бензола на катализаторе II при температурах от  $145$  до  $208^\circ$  С равна  $6\,400$  кал/моль.

Таблица 3

Зависимость глубины гидрирования бензола на катализаторе II от температуры.  
Скорость подачи бензола  $v_1=9$  миллимолей в час.

№ опыта	Температура $t^\circ \text{C}$	Глубина гидрирования (%) $y$	$v_1 y \cdot 10^3$
25	168,5	5,4	} 0,48
26	168,0	5,3	
27	145,0	3,3	} 0,30
28	145,0	3,4	
29	168,0	5,5	} 0,47
30	168,0	4,8	
31	168,5	5,2	} 0,47
32	168,0	5,1	
33	168,0	5,4	} 0,68
34	192,0	7,5	
35	192,0	7,5	} 0,83
36	208,0	9,2	
37	208,5	9,2	} 0,47
38	168,5	5,4	
39	168,0	5,1	

Таблица 4

Результаты опытов на катализаторе II

$t^\circ \text{C}$	$y$ (%)	$v_1 y \cdot 10^4$	$\lg(v_1 y 10^4)$	$\frac{1}{T} 10^3$
145	3,3	3,0	0,479	2,39
168	5,2	4,7	0,662	2,27
192	7,5	6,8	0,830	2,15
208	9,2	8,3	0,918	2,08

### ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость глубины гидрирования бензола от температуры на двух палладиевых катализаторах, сильно отличающихся по содержанию металла.

2. Найдено, что энергия активации гидрирования бензола на катализаторе II, содержащем 0,18% палладия, равна 6 400 кал/моль. Скорость гидрирования бензола на катализаторе I (1,48% Pd) остается постоянной при изменении температуры от 120 до 220° C.

Поступила в редакцию  
6.9.1949 г.

Кафедра  
физической химии

### ЛИТЕРАТУРА

1. Грязнов В. М., Усова Л. К., Фрост А. В. «Вестник Московского Университета» № 3, 107, 1949.
2. Введенский А. А. Бюллетень ГИВД № 4, 62, 1933.
3. Грязнов В. М., Симанов Ю. П., Усова Л. К., Фрост А. В. ДАН, 65, 867, 1949.
4. Алчуджан А. А., Введенский А. А., Жаркова В. Р., Фрост А. В. ЖОХ, 4, 1168, 1934.