

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Ф. Б. БИЖАНОВ, А. ХОЖАКУЛОВ

### ИЗМЕРЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПОРОШКООБРАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Знание концентрации реагирующих веществ на поверхности катализатора в ходе реакции позволяет судить о лимитирующей стадии процесса и о механизме каталитического акта (<sup>1, 2</sup>). В работах (<sup>3, 4</sup>) показано, что прямолинейная зависимость между смещением потенциала и степенью покрытия поверхности водородом (до полного снятия водорода) соответствует логарифмической зависимости от давления. В соответствии с этим была установлена линейная зависимость энергии активации реакции гидрирования в проводящих ток растворах от смещения потенциала. Для интересующего нас случая уравнение имеет вид (<sup>4</sup>)

$$W = kP_{H_2}^n \frac{b_1 C_1}{b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \exp \left\{ - \frac{\Delta E \cdot 23 \pm B}{RT} \right\}, \quad (1)$$

где  $b_1, b_2, b_3$  — адсорбционные коэффициенты неперехватываемого соединения, продукта реакции и растворителя соответственно;  $C_1, C_2, C_3$  — соответствующие концентрации;  $n$  — коэффициент, часто равный единице.

Увеличение давления водорода при гидрогенизации в растворах, должно сказываться на соотношении концентрации реагирующих веществ на поверхности в момент реакции и на скорость воспроизводства водорода на поверхности катализатора.

Впервые потенциал порошкообразного катализатора под давлением до 3 атм. был измерен Д. В. Сокольским (<sup>1</sup>), впоследствии этот метод был распространен на стационарные катализаторы до 10 атм. (<sup>5</sup>). В этих работах обратимый водородный потенциал (о.в.п.) достигался только на Pt—Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, а на остальных исследованных катализаторах о.в.п. не достигался.

Поскольку большинство реакций гидрирования в жидкой фазе протекают при более высоких давлениях (до 100 атм.), возникает необходимость разработки методики измерения потенциала катализатора в этих условиях.

При испытании известных электродов сравнения (<sup>5</sup>) мы обнаружили недостатки: частый разрыв солевого мостика электродов сравнения, отравление катализатора ртутью, сложность достижения герметичности при применении этих электродов и плохая воспроизводимость результатов измерения.

Нами разработаны конструкции электрода сравнения и измерительного электрода, лишенные указанных недостатков. Схема установки представлена на рис. 1. Основным аппаратом служит усовершенствованный реактор системы (<sup>6</sup>). В реактор вписывались электрод сравнения 1, измерительный электрод 2, устройство для ввода вещества 3, устройство для слива гидрогенизата 4, штуцер для загрузки катализатора и вентиль для отбора проб (на рис. 1 не показано). Реактор соединялся с измерительной системой расхода водорода при постоянном давлении. В реактор вносили катализатор с растворителем (80 мл), затем многократной продувкой эвакуировали воздух, после чего создавалось необходимое давление водорода и включались перемешивающее устройство и запись потенциала. Задан-

ная температура в реакторе и в электроде сравнения автономно термостатировалась. После достижения о.в.п. катализатора вносили рассчитанное количество гидрируемого вещества. Расход водорода замеряли по бюретке.

С увеличением давления водорода в системе от 10 до 100 атм. значение о.в.п. (при различных рН среды) увеличивается (рис. 2) и этот прирост удовлетворительно описывается уравнением Нерста.

Сравнение экспериментальных и вычисленных значений потенциала показывает, что в интервале давления 1–10 атм. разница составляет 8–12 мв, а выше 10 атм. они практически совпадают.

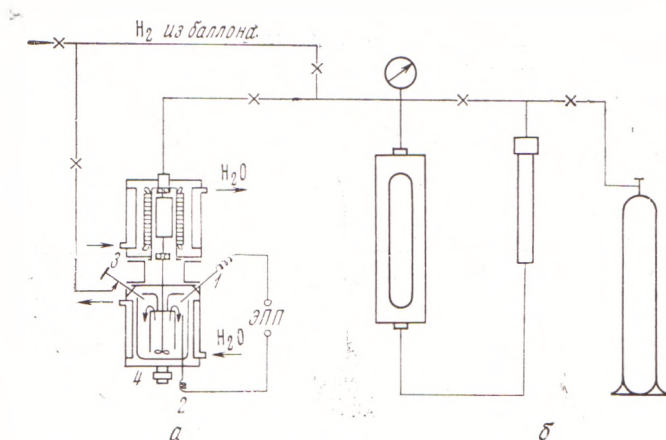


Рис. 1. Принципиальная схема установки гидрирования под высоким давлением водорода. *а* — реактор, *б* — измерительная система

При постоянном давлении водорода с изменением рН среды о.в.п. катализатора растет прямолинейно и экспериментальные значения близки к расчетным (рис. 3).

При гидрировании ацетона (рис. 4) в 0,1 *N* растворе NaOH с увеличением давления от 10 до 50 атм. скорость реакции растет прямо пропорционально давлению, а при дальнейшем увеличении до 70 атм. скорость реакции постепенно достигает предельного значения. Выше 70 атм. скорость реакции не зависит от давления. Порядок реакции по водороду с изменением давления водорода переходит от первого к нулевому. Следовательно, величина *n* в уравнении (1) переменная.

Каждая изобара описывается уравнением нулевого порядка, но протяженность участка зависит от давления водорода. Найденный порядок реакции по ацетону из концентрационной зависимости при 40 и 100 атм. соответственно равен 0,4 и 0,7. Следовательно, характер кинетических кривых не всегда отражает истинный порядок реакции.

Из потенциометрических кривых видно (см. рис. 4), что величина смещения потенциала катализатора в анодную сторону от о.в.п. при атмосферном давлении равна 30 мв, а в интервале 20–90 атм. составляет 80–90 мв. Это указывает, что на поверхности имеется и водород, и ацетон<sup>(3)</sup>, причем концентрация водорода на поверхности при различных давлениях постоянна. С увеличением давления водорода скорость его воспроизводства увеличивается и наблюдается постепенное смещение в катодную сторону потенциала катализатора по мере убывания концентрации ацетона. При всех давлениях в конце реакции потенциал катализатора возвращается к исходному, что указывает на отсутствие адсорбции изопропилового спирта на поверхности катализатора. Вычисленная энергия активации из температурной зависимости и по уравнению  $E_{\text{акт}} = 23\Delta E \pm B$  совпадают и равна 4,6 ккал/моль.

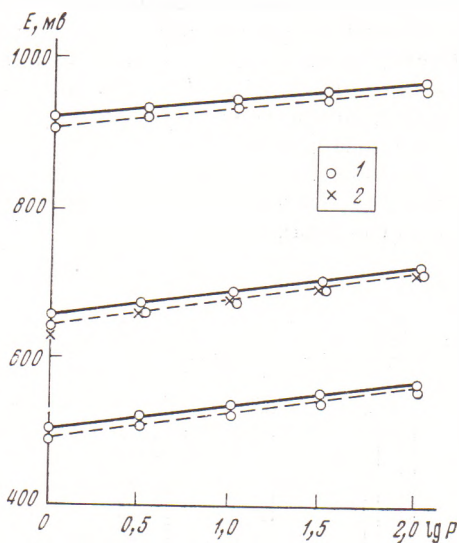


Рис. 2

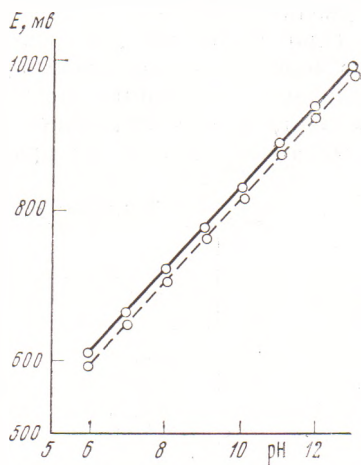


Рис. 3

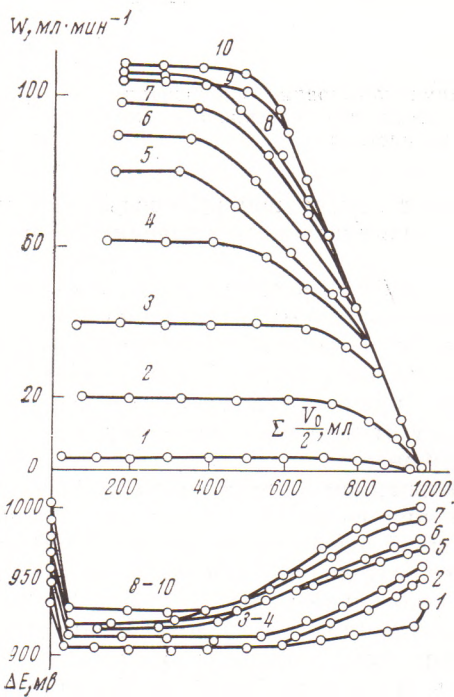


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость потенциала катализатора от давления водорода при различных рН. Условия: 90 мл раствора, 0,4 г  $Ni_{ск}$ , 0,1 г Pt-черни, 40° С; 1 — скелетный никель, 2 — Pt-чернь. Сплошные линии — вычисленные, штриховые — экспериментальные

Рис. 3. Зависимость потенциала катализатора от рН при 40 атм. Условия те же. Сплошная линия — вычисленная, штриховая — экспериментальная

Рис. 4. Кинетические и потенциометрические кривые гидрирования ацетона при различных давлениях. Условия: 0,6 г  $Ni_{ск}$ , 80 мл водного раствора 0,1 N NaOH, 40° С. 1 — 1 атм., 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40, 6 — 50, 7 — 60, 8 — 70, 9 — 80, 10 — 90 атм.

Предлагаемая установка позволяет измерять одновременно скорость гидрогенизации и потенциал катализатора в проводящих ток растворах до 110 атм.

Институт органического катализа и электрохимии  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступило  
27 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962.   <sup>2</sup> Д. В. Сокольский, Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах, Алма-Ата, 1970.   <sup>3</sup> А. М. Сокольская, Д. В. Сокольский, Металлы-катализаторы гидрогенизации, Алма-Ата, 1970.  
<sup>4</sup> Д. В. Сокольский, Тр. Инст. орг. катализа и электрохимии АН КазССР, т. 5, 3 (1973).  
<sup>5</sup> Д. В. Сокольский, С. М. Козина, В сборн. Химия и хим. технология, Алма-Ата, т. 5, 1966, стр. 35, 42.   <sup>6</sup> Н. Е. Вишневский, Хим. и технол. топлив и масел, т. 4, 1961.  
<sup>7</sup> А. С. Чеголя, В. А. Малых, Г. Н. Орлова, В сборн. Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1967, стр. 174.