

УДК 541.128.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Е. МАРДАЛЕЙШВИЛИ, Т. В. МАЛЮСОВА, Ж. Я. СМОРОДИНСКАЯ,
Л. Х. КЕСТИКЕЙ, В. Ю. ЗАХАРОВ, О. М. ЗАХАРОВА

ИЗУЧЕНИЕ ТРИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА В БЕНЗОЛ НА NbO_2

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 8 I 1975)

Реакция тримеризации ацетилена впервые была обнаружена Берто, а затем подробно изучалась в работах Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского (1). Авторами этих и последующих ранних исследований процесса тримеризации было установлено, что каталитическое образование бензола из

Таблица 1

Низкотемпературные селективные катализаторы тримеризации ацетилена в бензол

Катализатор	$t, ^\circ\text{C}$	Давление, атм	Выход бензола, %	Производительность катализатора	Чистота бензола, %	Источник
Алюмосиликатный катализатор, обработанный дибораном	+20	1	50	—	—	(3)
Оксид кобальта, нанесенная на алюмосиликат	-45÷+177	600 мм	22 (при 93°)	—	В жидком продукте 45% бензола и 55% <i>n</i> -пентана	(4)
Хлориды, оксихлориды и двойные соли Nb, Ta и W	-10÷+200	700—800 мм	37	4,3 г бензола на 1 г NbCl_5 при 100° C	Бензол в смеси в HCl	(5)
Крекирующий катализатор, активированный хроматом	+20	1	91	9 г бензола на 100 г катализатора		(6)
Оксид Mo на Al_2O_3 (1)	+25÷+65	—	—			
Смесь оксидов Mo и Co на Al_2O_3 (2)	+25÷+65		90—92	5 г бензола на 100 г катализатора	98—100	(7)
Оксид хрома, нанесенная на алюмосиликат	+20	≤1	96—97	60—70 г бензола на 100 г катализатора	100	(8)
Оксиды Ni и Mo, нанесенные на Al_2O_3	+20	≤1	95	18,4 г бензола на 100 г катализатора	100	(9)
Оксид V, нанесенная на алюмосиликат	+20	≤1	98	64 г бензола на 100 г катализатора	100	(8)

ацетилен происходит лишь при температурах выше 300° С. При этом бензол является не только не единственным, но и далеко не главным продуктом реакции (2). Исследования последних 10—15 лет, однако, привели к обнаружению ряда катализаторов, в присутствии которых синтез бензола из ацетилена удалось осуществить при значительно более низких температурах и с более высокой селективностью, чем это удавалось достичь ранее (табл. 1). Вместе с тем следует отметить, что, по-видимому, ни один

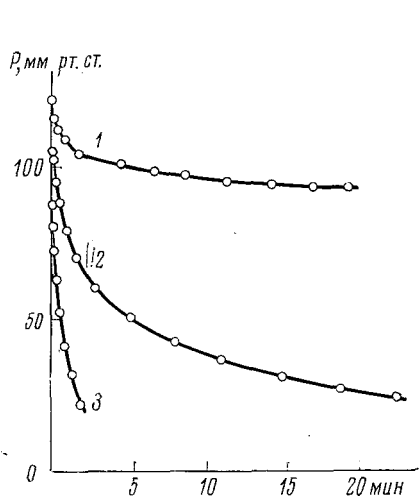


Рис. 1



Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые тримеризации ацетилена в бензол при 0° С: 1 — на образце металлического ниобия (20,05 г); 2 — на образце, полученном окислением ниобия до соотношения атомов Nb : O = 1 : 0,01; 3 — на образце, полученном окислением ниобия до соотношения атомов Nb : O = 1 : 0,25

Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции тримеризации ацетилена в бензол при 22° С на образце, полученном окислением металлического ниобия (1,00 г), от количества кислорода, пошедшего на окисление

из этих катализаторов процесса тримеризации ацетилена до недавнего времени не нашел практического применения из-за низкой производительности.

В этой связи представляет интерес обнаруженная нами способность ниобия и его окисла NbO_2 катализировать реакцию тримеризации ацетилена со значительной скоростью и высокой селективностью при низких температурах, таких как 50;0 и даже -78° .

Изучение кинетики процесса каталитической тримеризации ацетилена в бензол проводилось на стеклянной вакуумной установке, снабженной кранами из нержавеющей стали (без смазки). Установка позволяла подготавливать образцы катализатора путем их прогрева до температуры 600—800° в вакууме или в атмосфере кислорода или водорода, обезгаживать их при этих или меньших температурах при откачке выделяющихся газов до достижения давления $2 \cdot 10^{-7}$ тор, производить их частичное или полное окисление или восстановление контролируемым количеством соответствующего газа и, наконец, измерять величину их поверхности по низкотемпературной адсорбции азота.

Реакция проводилась при циркуляции дозированного количества ацетилена через термостатированный кварцевый реактор с катализатором. За ходом реакции следили по падению давления ацетилена в системе, измеряемому с помощью ртутного манометра (0—600 тор). Образующийся бензол непрерывно вымораживался из струи газа, циркулирующего через реактор, в ловушке, охлаждаемой до температуры -78° . По окончании

опыта определялось количество образовавшегося бензола (по его давлению в известном объеме), которое сопоставлялось с количеством превращенного ацетилена. Чистота полученного в реакции бензола определялась хроматографически и методом я.м.р.

В качестве катализаторов исследовались порошок металлического ниобия (99,99%), полученный его окислением высший окисел ниобия и восстановлением последнего водородом при 600° образец NbO_2 . Использовался также промышленный образец Nb_2O_5 (х.ч.) и полученный его восстановлением NbO_2 . Каждый из перечисленных образцов катализатора использовался многократно в серии последовательных опытов при регенерации исследуемого образца или без нее. Кроме того, были проведены единичные опыты с образцом NbO , полученным путем спекания при высоких температурах стехиометрических количеств металлического ниобия и его высшего окисла.

Чистота используемого в реакции ацетилена и применяемых для регенерации катализатора и изменения адсорбции соответственно кислорода, водорода и азота была не хуже 99,9%.

Реакция тримеризации ацетилена в бензол изучалась в интервале температур $-78 \div +100^\circ \text{C}$ и начальных давлениях ацетилена в пределах 50—300 тор. На рис. 1 кривая 1 представляет собой кинетику изменения давления ацетилена в системе при образовании бензола в присутствии порошка металлического ниобия при 0°. Хотя образование бензола в этих условиях происходит с заметной скоростью, было замечено, что скорость этого процесса значительно возрастает, если порошок ниобия предварительно прогреть в кислороде (рис. 1, 2 и 3). Была проведена серия опытов, в каждом из которых в систему вводилось дозированное количество кислорода, полностью поглощаемого окисляющимся ниобием, и таким образом получали образцы окислов ниобия различной степени окисления. При проведении реакции на подготовленном так катализаторе оказалось, что с увеличением количества кислорода в исследуемом образце исходного металлического ниобия скорость реакции сначала значительно возрастает, а затем падает до нуля (рис. 2). На основании этих данных можно сделать два заключения:

а) каталитически активным является, по-видимому, не металлический ниобий, а окисная пленка, существующая на его поверхности и трудно удаляемая даже обработкой в водороде при 600°; б) каталитически активным является промежуточный окисел ниобия, но не его высший окисел Nb_2O_5 . В связи с этим результатом было обращено внимание на изучение каталитической активности окислов ниобия. При этом оказалось, что и обезгаженный при нагревании образец NbO , и образец, предварительно прогретый в водороде при 600°, не

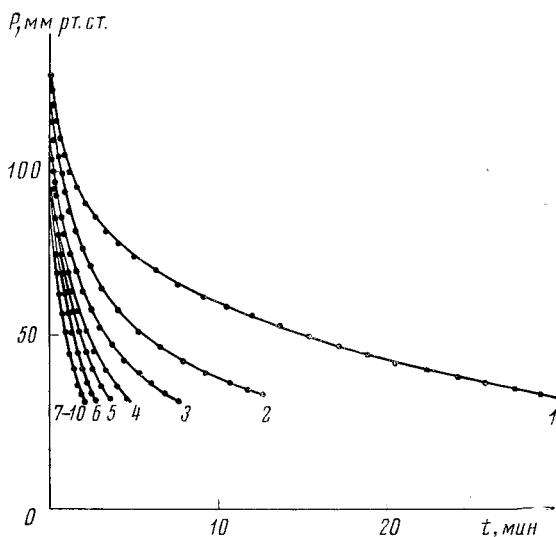


Рис. 3. Кинетические кривые реакции тримеризации ацетилена в бензол на образце, полученном восстановлением Nb_2O_5 (5,18 г) водородом

проявляют сколь-нибудь заметной активности по отношению к реакции тримеризации ацетилен в бензол. Также неактивным оказался высший окисел ниобия Nb_2O_5 — как образец промышленного приготовления, так и полученный нами при полном окислении металлического ниобия.

Между тем при частичном восстановлении образцов Nb_2O_5 водородом при 600° они начинают катализировать реакцию тримеризации ацетилен в бензол с большой скоростью (рис. 3, 1). Увеличение степени восстановления способствует дальнейшему возрастанию скорости каталитической реакции, однако это происходит до определенного предела, который достигается до полного восстановления образца Nb_2O_5 в NbO_2 (рис. 3, 2—10). Согласно литературным данным (^{10, 11}), восстановление Nb_2O_5 водородом при 600 — 800° завершается на стадии образования исключительно NbO_2 . Это заключение было подтверждено нами по совпадению количества водорода, вступившего в реакцию к моменту завершения восстановления навески Nb_2O_5 с рассчитанным количеством водорода, необходимого для превращения взятого количества Nb_2O_5 в NbO_2 . Предел увеличения скорости реакции тримеризации ацетилен, наблюдавшийся нами для образцов различной степени восстановления, обусловлен достижением полного превращения Nb_2O_5 в NbO_2 на поверхности, активность которой при дальнейшем восстановлении остается постоянной, хотя в глубинных слоях кристаллов содержится высший окисел ниобия, способный восстанавливаться.

Таким образом, можно заключить, что из всех окислов ниобия катализатором тримеризации ацетилен в бензол является окисел NbO_2 . Рассмотрим некоторые результаты исследования этой реакции на NbO_2 . Исследование кинетики реакции тримеризации ацетилен в бензол показало, что в интервале температур $-78 \div +100^\circ$ порядок этой реакции, измеренный по зависимости начальной скорости процесса от начального давления ацетилен, является первым. Первый порядок реакции по ацетилену сохраняется и по ходу процесса, хотя он и маскируется процессом отравления катализатора, которое описывается уравнением

$$S = S_0 \exp(-\alpha \cdot \Delta m),$$

где S_0 и S — величины поверхности катализатора в начале реакции и на стадии превращения Δm молей ацетилен, α — константа, характеризующая стабильность катализатора. Измерение энергии активации этой реакции приводит к значению $E_a = 0,8$ ккал/моль.

Производительность катализатора, рассчитанная на 100 г исходного Nb_2O_5 , составляет 5,2 г бензола при величине поверхности катализатора, рассчитанной по низкотемпературной адсорбции азота, $0,9$ м²/г. Выход бензола, рассчитанный на количество превращенного в каждом опыте ацетилен, практически количественный, а небольшие потери ($\sim 1\%$) ацетилен (или бензола) обусловлены его адсорбцией на катализаторе. В отношении селективности образования бензола можно отметить, что жидкий продукт, образующийся при взаимодействии ацетилен с NbO_2 при температурах $-78 \div +50^\circ$ C, согласно данным хроматографического и я.м.р. анализов, содержит не менее 99,5% бензола.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, Кинетика и катализ, т. 8, 5, 977 (1967). ² C. F. Cullis, M. A. Nettleton, Trans. Farad. Soc., v. 59, 361 (1963). ³ I. Shapiro, H. G. Weiss, J. Am. Chem. Soc., v. 79, 12, 3294 (1957); J. Am. Chem. Soc., v. 80, 13, 3195 (1958); U. S. Pat. 2 867 675, 1959. ⁴ D. R. Witt, U. S. Pat. 2 846 490, 1958. ⁵ G. Daendliker, W. Scheller, U. S. Pat. 3 125 610, 1964; 3 204 008, 1965; Helv. chim. acta, v. 52, 6, 1482 (1969). ⁶ Von F. Pietig, H. W. Sharpenseel, Atompraxis, H. 2, 95 (1966); Nucl. Sci. Abstr., v. 20, 11, 18710 (1966). ⁷ J. E. Noakes, P. O. Box, U. S. Pat. 3 365 510, 1968. ⁸ X. А. Арсланов, Л. И. Громова, ДАН, т. 183, № 4, 881 (1968). ⁹ X. А. Арсланов, Л. И. Громова, Кинетика и катализ, т. 10, 4, 813 (1969). ¹⁰ Я. Г. Горощенко, Химия ниобия и тантала, Киев, «Наукова думка», 1965. ¹¹ П. В. Гельд, В. Д. Любимов, ЖПХ, т. 35, 7, 1472 (1962).