

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Я. А. ДОРФМАН, М. Н. АНЧЕВСКАЯ

**ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ РЕАКТАНТОВ НА КИНЕТИКУ
ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ**

От природы растворителя существенно зависит кинетика жидкофазной гидрогенизации (1). Путем подбора состава жидкой фазы часто удается найти подходящие условия для получения нужного соединения. В настоящей работе рассматривается вопрос о характере влияния сольватации реагентов на кинетику гидрогенизации.

В общем случае растворитель влияет на каталитическую активность r катализатора (2) и активность реагентов a_{H_2} , a_R . Принимая во внимание, что гидрирование протекает через образование и превращение поверхностного промежуточного комплекса MH_iR (2), скорость реакции можно описать уравнением

$$w = QrK_{H_2}a_{H_2}^i K_R a_R / (1 + K_{H_2}a_{H_2}^i K_R a_R), \quad (1)$$

где Q — поверхность катализатора, K_{H_2} — константа образования поверхностного комплекса MH_i , K_R — константа образования поверхностного комплекса MH_iR .

Из формулы (1) вытекает, что оценка роли сольватации необходима во всех случаях при исследовании влияния растворителя на каталитические свойства контактов. Активность водорода и органических молекул находим, учитывая, что оба реагента взаимодействуют с растворителем s



Отсюда выражения для констант сольватации $K_{H_2}^*$, K_R^* имеют вид

$$K_{H_2}^* = a_{H_2} / (P_{H_2} a_s^q), \quad (4)$$

$$K_R^* = a_R / (P_R a_s^q), \quad (5)$$

где $a_{H_2} = [H_{2(s)}]$, $a_R = [R_{(s)}]$. Поскольку общее количество растворителя C_s при $q=1$

$$C_s = a_s + [H_{2(s)}] + [R_{(s)}], \quad (6)$$

активность растворителя a_s в присутствии реагентов можно найти по формуле

$$a_s = 1 / (1 + K_{H_2}^* P_{H_2} + K_R^* P_R). \quad (7)$$

При получении выражения (7) было учтено, что C_s представляет собой активность растворителя без реагентов и равно 1.

Решая совместно уравнения (4), (5), (7), получаем

$$a_{H_2} = K_{H_2}^* P_{H_2} / (1 + K_{H_2}^* P_{H_2} + K_R^* P_R), \quad (8)$$

$$a_R = K_R^* P_R / (1 + K_{H_2}^* P_{H_2} + K_R^* P_R). \quad (9)$$

Согласно формулам (8), (9), активность водорода при $P_{H_2} = \text{const}$ зависит от природы растворителя и активности органического соединения,

а активность непредельной молекулы при $P_R = \text{const}$ изменяется при изменении состава среды и давления водорода.

Рассмотрим с помощью формул (1), (8), (9) влияние давления водорода на кинетику гидрирования в водно-спиртовых растворах. При гидрировании жидких углеводородов в статической системе в широком диапазоне P_{H_2} (< 160 атм) и температур ($< 100^\circ$) можно принять, что

$$1 \gg K_{H_2}^* P_{H_2} + K_R^* P_R. \quad (10)$$

Учитывая неравенство (10) и решая совместно уравнения (1), (8), (9), найдем

$$w = Qr K_{H_2}^* K_{H_2} P_{H_2}^i a_R K_R / (1 + K_{H_2} K_{H_2}^* P_{H_2}^i a_R K_R). \quad (11)$$

Уравнение (11) можно преобразовать:

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{Qr} \left(1 + \frac{1}{K_{H_2}^* K_{H_2} K_R} \frac{1}{a_R P_{H_2}^i} \right). \quad (12)$$

Если по оси абсцисс откладывать величину $1/(a_R P_{H_2}^i)$, а по оси ординат $1/w$, то все экспериментальные точки лягутся на одну прямую. По величине отрезка на оси ординат можно найти константу скорости реакции, а по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс — константы устойчивости K_{H_2} , K_R промежуточного комплекса MH_2R .

Величина $K_{H_2}^*$ представляет собой растворимость водорода в данном растворителе при $P_{H_2} = 1$ атм. Для воды, этанола, метанола и уксусной кислоты при $15^\circ C$ $K_{H_2}^*$ равны соответственно $7,9 \cdot 10^{-4}$, $28,5 \cdot 10^{-4}$, $37,5 \cdot 10^{-4}$, $23 \cdot 10^{-4}$ мол/л. Если в воде и этаноле значение K_{H_2} , K_R , a_R равны, то по формуле (12) нулевой порядок по водороду в этаноле должен достигаться

при давлении P_{H_2} более низком, ($K_{H_2}^*(\text{этанол})/K_{H_2}^*(\text{вода}) = 4,7$ раза), чем при использовании воды в качестве растворителя. Так, при гидрировании глюкозы на Co/Al_2O_3 в воде (100° , pH 8) нулевой порядок по водороду наступает только при $P_{H_2} = 110$ атм, а в водно-этанольном растворе (80 об. % спирта) $i=0$ уже при $P_{H_2} = 35$ атм ⁽³⁾. Нулевой порядок по водороду при гидрировании стирола, гептена-1, гексена-1 на платиновой черни в 96% этаноле достигается при давлении водорода 30–60 атм., в то время как в водной среде $i > 0$ даже при $P_{H_2} = 100$ –120 атм. ^[4]. Следовательно, нулевой порядок по водороду в этаноле наступает при более низком давлении водорода часто из-за того, что $K_{H_2}^*(\text{этанол})/K_{H_2}^*(\text{вода}) = 4,7$, причем этот эффект не зависит от характера влияния растворителя на величину r .

В практике ⁽⁴⁾ жидкофазной гидрогенизации можно найти много примеров, когда при изменении природы растворителя r остается постоянной, а скорость реакции w изменяется за счет влияния среды на величину $K_{H_2}^*$. Например, скорость гидрирования аллилового спирта на платинированной платиновой сетке в зависимости от растворителя растет в ряду: уксусная кислота < метиловый спирт < этиловый спирт ⁽⁵⁾. Проверка показала, что отношение скоростей гидрирования в разных растворителях равно отношению между соответствующими значениями $K_{H_2}^*$.

Скорость гидрирования метилпропилвинилкарбинола на скелетном никеле в водно-этанольном растворе возрастает пропорционально величине $K_{H_2}^*(\text{вода-этанол})/K_{H_2}^*(\text{вода})$. Подобная зависимость между w и

$K_{H_2}^*(\text{вода-этанол})/K_{H_2}^*(\text{вода})$ обнаружена при исследовании процессов гидрирования диметилэтилкарбинола на скелетном никеле в водно-этанольных средах при разных pH. Аналогичные результаты установлены

и при изучении кинетики гидрирования метилэтилэтинилкарбинола на платиновой черни в уксусной кислоте и растворах вода — этанол, вода — метанол. Таким образом, при изменении состава среды порядок по водороду и скорость реакции часто изменяются вследствие влияния растворителя на величину $K_{H_2(\text{растворитель})}^*$.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
15 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. ² Д. В. Сокольский, Я. А. Дорфман и др., В сб. Гомогенный катализ, Алма-Ата, 1974, стр. 4. ³ М. С. Ержанова, Ф. Б. Бижанов, К. Кабылбеков, В сб. Химия и химическая технология, Алма-Ата, 1973, стр. 100, 106. ⁴ А. М. Сокольская, А. Уалиханова, Т. Омаркулов, Вестн. АН КазССР, № 3, 69 (1973). ⁵ Л. И. Антропов, Т. И. Почакаева, ЖФХ, т. 27, 1710 (1953).