

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

ВЛИЯНИЕ РЕАКТАНТОВ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

При взаимодействии катализаторов с реагентами изменяются электронное строение и реагентов и катализатора (¹⁻³). В настоящей статье этот подход использован для ответа на вопрос, почему при повышении давления водорода снижается селективность гидрогенизации алкинов и диенов на металлах. При адсорбции водорода образуется поверхностный гидридный слой, подобно окисному при взаимодействии металлов с кислородом. В зависимости от природы металла в гидридообразовании может участвовать или весь объем металла (Pd, Ni) или только поверхностный слой (Pt, Rh, Ru) по реакции



Константа равновесия гидридообразования равна

$$K_s = a_{\underline{MH_s}}^{1/s} / a_{\underline{M}}^{1/s} \cdot P_{\underline{H_2}}^{1/2}. \quad (2)$$

Так как активности чистых металлов (a_M) и гидрида (a_{MH_s}) равны единице, свободную энергию Гиббса для этого процесса можно описать уравнением

$$\Delta G = RT \lg K_s = RT \lg P_{\underline{H_2}}^{1/2}. \quad (3)$$

Из этого уравнения вытекает, что давление водорода (P_{H_2}) определяет состав образующихся соединений в системе металл — водород. Вокруг поверхностных атомов (М) могут координироваться несколько атомов водорода. Этот гидридный слой и является ответственным за каталитический процесс. Водород, подобно кислороду, окисляет поверхностные атомы с образованием гидридов. Поведение комплексов металлов (M^m) в низком валентном состоянии * ($m \leq 1$) Pt⁰, Pd⁰, Ni⁰, W⁰, Rh⁰, Ir⁰ при взаимодействии с водородом и кислородом одинаково (^{4, 5}). При активации H₂ и O₂ комплексы металлов выступают как доноры электронов. На атомах водорода и кислорода при этом возникает отрицательный заряд (O₂⁻, O₂²⁻, O⁻, H₂⁻, H⁻). Так, реакция комплексов иридия (I) с кислородом и водородом описывается аналогичным гамметовским соотношением $\lg K = \rho\sigma + \beta$, где K — константа образования гидридного и кислородного комплексов иридия (I). Величина ρ для реакции с кислородом равна -2,2, а для реакции с водородом -0,7. Донорные свойства лигандов (σ) в случае реакции с кислородом играют значительно большую роль, чем при образовании гидридов. Электрохимические измерения (⁶) показывают, что и на металлах диполь М — Н обращен отрицательным концом к раствору. На это указывают и гидридные свойства адсорбированного водорода. Он легко замещается ионами J⁻, Br⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, OH⁻, CNS⁻ (^{6, 7}). Обращает на себя внимание далеко идущая аналогия в поведении металлов и комплексов металлов ($m \leq 1$) при взаимодействии с водород- и кислородсодержащими субстрата-

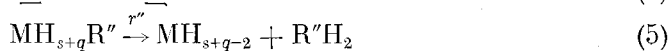
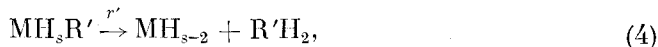
* m — заряд у атома металла.

ми. В первом случае образуются гидриды, а во втором — окислы и кислородные соединения (⁷⁻¹³).

Согласно уравнениям (1)–(3), количество координированных атомов водорода у поверхностного атома металла ($\underline{M}$) зависит от P_{H_2} . Поскольку адсорбция водорода сопровождается повышением заряда металла (m), то величина m и электронное строение $\underline{M}$ являются функцией давления водорода *. С повышением давления водорода возрастает не только количество адсорбированного водорода, но и изменяются химические свойства катализатора.

Характер взаимодействия металла с органической молекулой зависит от величины m . При $m < 1$ атомы металла больше склонны к π -основному взаимодействию, а с возрастанием заряда ($m \geq 1$) повышается склонность к σ -кислотной координации. В общем случае при понижении P_{H_2} на катализаторе будут легче адсорбироваться те соединения (R'), для которых важна степень π -основного переноса электронов, а при увеличении P_{H_2} будут создаваться благоприятные условия для адсорбции молекул (R''), с которыми металл взаимодействует как σ -кислота **. Обычно металл и органическая молекула совмещают свойства и кислоты и основания. Соединения разделяются на две группы (R' , R'') по величине соотношения между донорными и акцепторными свойствами. Для определения к какой группе относится то или иное органическое соединение, можно использовать потенциометрический метод. При введении органических соединений в зону реакции потенциал катализатора (ϕ) смещается в одну сторону от обратимого водородного потенциала на величину $\Delta\phi$. Величина $\Delta\phi$ достигает 0,5–0,6 в. Смещение потенциала обусловлено уменьшением энергии ионизации водорода при адсорбции электрофилов, повышающих работу выхода электрона. Для оценки акцепторных свойств органических молекул, следовательно, можно использовать сведения о величинах смещения потенциала органическим веществом при $P_{H_2} = \text{const}$. К первой группе (R') относятся соединения, смещающие потенциал катализатора на 200–600 мв. Так снижают потенциал в аподную сторону хинон, ароматические нитросоединения, алкины, диены. Во вторую группу (R'') входят соединения, понижающие потенциал не более, чем на 200 мв. Типичными представителями этой группы являются бензол, циклогексен, алкены, нитрилы (³).

Допустим, для молекул R' оптимальным является поверхностный атом, содержащий s атомов водорода ($\underline{MH}_s$), тогда, в соответствии с изложенной гипотезой, для молекул R'' входящим будет атом металла, у которого $(s+q)$ атомов водорода ($\underline{MH}_{s+q}$). Предположим, что реакции гидрирования R' и R'' протекают через



стадии, в которых происходит превращение промежуточных поверхностных соединений $\underline{MH}_s R'$ и $\underline{MH}_{s+q} R''$ в продукты реакции. Тогда уравнения для скорости гидрирования соединений R' и R'' будут иметь следующий вид ***:

$$W' = r' K_s K_R \cdot P_{H_2}^{s/2} a_{R'} / 1 + K_s K_R \cdot P_{H_2}^{s/2} a_{R'} + K_{s+q} K_R \cdot P_{H_2}^{s+q/2} a_{R''}, \quad (6)$$

$$W'' = r'' K_{s+q} K_R \cdot P_{H_2}^{(s+q)/2} a_{R''} / 1 + K_s K_R \cdot P_{H_2}^{s/2} a_{R'} + K_{s+q} K_R \cdot P_{H_2}^{(s+q)/2} a_{R''}, \quad (7)$$

* Величина заряда (m) на $\underline{M}$ является сложной функцией P_{H_2} , поскольку при увеличении m снижаются донорные и возрастают акцепторные свойства.

** При $m < 1$ занятые π -орбитали металла из-за низкой энергии не пригодны для π -обратной связи.

*** При выводе формул (6), (7) было принято, что на поверхности катализатор соединений $\underline{MH}_s R'$ и $\underline{MH}_{s+q} R''$ значительно больше, чем $\underline{MH}_s R'$, $\underline{MH}_{s+q} R'$, $\underline{MR'}$, $\underline{MR''}$, $\underline{M(RH_2)}$.

где $K_{R'}$, $K_{R''}$, K_s и K_{s+q} — константы образования гидридов $\underline{M}H_s$, $\underline{M}H_{s+q}$ и поверхностных соединений гидридов с органическими молекулами R' и R'' ; $a_{R'}$ и $a_{R''}$ — активности R' и R'' . Отношение скоростей гидрирования соединений R' и R'' (селективность α) при $T = \text{const}$, $a_{R'} = a_{R''}$, равно.

$$\lg \alpha = \lg W'/W'' = \lg A - q/2 \lg P_{H_2}, \quad (8)$$

где $A = r'K_sK_{R'}/r''K_{s+q}K_{R''}$. Проверка показала, что по такой формуле можно оценить производную $d \lg \alpha / d P_{H_2}$ для процессов гидрирования хлопкового масла на стационарных никель-алюминиевом и никель-хромовом катализаторах. Степень селективности при гидрировании хлопкового масла равна отношению скоростей гидрирования глицеридов линолевой (R') и олеиновой (R'') кислот ⁽¹¹⁾. Устойчивость нульвалентных π -комплексов металлов ($m=0$) растет по мере увеличения электроноакцепторных свойств лигандов по уравнению

$$\lg K_R = \rho\sigma + \beta. \quad (9)$$

Принимая во внимание, что $d\Delta\sigma/d\Delta\varphi = \text{const}$ ⁽²⁾, уравнение (9) можно представить в виде

$$\lg K_R = \rho^* \Delta\varphi + \beta^* = \Delta\varphi^*. \quad (10)$$

Решая совместно формулы (6), (10) и учитывая, что $a_{R''} = 0$ получим

$$W = rK_s e^{\Delta\varphi^*} P_{H_2}^{s/2} a_{R'}/1 + K_s e^{\Delta\varphi^*} P_{H_2}^{s/2} a_{R'}. \quad (11)$$

По уравнению (11) порядок по водороду ($s/2$) зависит от величины $e^{\Delta\varphi^*}$. Чем больше $e^{\Delta\varphi^*}$, тем ниже порядок по водороду. Когда $K_s e^{\Delta\varphi^*} P_{H_2}^{s/2} a_{R'} \gg 1$ порядок по неопределяемому соединению и водороду близок к 0. Анализ опытных данных показал, что порядок по водороду при гидрировании соединений R' ($\Delta\varphi > 0,2$ в) становится близким к нулю при значительно более низких значениях давления водорода, чем при гидрировании веществ R'' ($\Delta\varphi < 0,2$ в). Например, при гидрировании нитробензола и фенилацетилена на никель-алюминиевом катализаторе в интервале $P_{H_2} = 25-30$ атм $s/2 = 0$, а при гидрогенизации циклогексена, бензола, олеина, хлопкового масла $s/2 = 1$ ⁽¹¹⁾. В области $P_{H_2} = 60-120$ атм порядок по водороду при гидрировании фенилацетилена на платиновой черни равен нулю, а при гидрировании стирола в аналогичных условиях он равен единице ⁽¹²⁾. Таким образом, уравнения (8) — (11), полученные на основе предположения о том, что при варьировании P_{H_2} изменяются число атомов водорода, адсорбированных у поверхностных атомов металла, и химические свойства катализатора (характер координации с органическими молекулами) вполне адекватны опытным результатам.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
20 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, ЖФХ, т. 32, 2739 (1958); т. 33, 1969 (1959). ² Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. ³ Д. В. Сокольский, Я. А. Дюфман, Катализ лигандами в водных растворах, Алма-Ата, 1972. ⁴ L. Vaska, R. E. Rhodes, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 4470 (1965). ⁵ L. Vaska, I. M. Diluzio, J. Am. Chem. Soc., v. 83, 2784 (1961); v. 84, 679 (1962). ⁶ О. А. Петрий, Ж. Н. Малышева, В. Е. Казаринов, В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1972, стр. 30. ⁷ Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах, Алма-Ата, 1973. ⁸ С. З. Рогинский, В сб. Проблемы кинетики и катализа. «Наука», М., т. 14, 1970, стр. 45. ⁹ H. Bönnemann, Angew. Chem., Int. Ed., v. 9, 736 (1970). ¹⁰ Г. Д. Любарский, В. Ф. Харьков, В сб. Проблемы кинетики и катализа, «Наука», т. 14, 1970, стр. 129. ¹¹ Д. В. Сокольский, К. А. Жубанов, Гидрирование растительных жиров, Алма-Ата, 1972. ¹² Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская, Металлы-катализаторы гидрогенизации, Алма-Ата, 1970. ¹³ J. Chatt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1962, 5075.