

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 544.42:66.095.64.094.25: 543.272.72

ОПИСАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ 1-ГЕКСЕНА,  
КАТАЛИЗИРУЕМОЙ  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , В КИНЕТИКЕ МАРСЕЛИНА–ДЕ ДОНДЕ

© 2020 г. Ю. Т. Виграненко<sup>а</sup>, А. В. де Векки<sup>а,\*</sup>, Т. Е. Крылова<sup>б</sup>, Е. В. Колужникова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>б</sup> Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,  
Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: gertsog5000@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.01.2020 г.

После доработки 26.01.2020 г.

Принята к публикации 11.02.2020 г.

Выведено уравнение для расчета коэффициента скорости реакции гидрокарбоксилирования 1-гексена в кинетике Марселина–де Донде, которое корректно описывает экспериментальные данные в области концентраций ненасыщенного субстрата, где традиционная кинетика Вант-Гоффа–Аррениуса малоприменима.

*Ключевые слова:* кинетика Марселина–де Донде, гидрокарбоксилирование, 1-гексен, дикобальт-токарбонил

DOI: 10.31857/S0044453720110321

При решении многих задач нефтепереработки и нефтехимии, связанных с расчетом реакторов и оптимизацией технологических процессов, важное место занимают расчеты времени пребывания сырья в реакторах (или объемной скорости его подачи в реактор), которое зависит от порядка реакции и величины ее константы скорости. Эти понятия тесно связаны с законом действующих масс в кинетике Вант-Гоффа–Аррениуса, который, как известно, строго выполняется только для сильноразбавленных растворов и идеальных газов, а также в изотермических условиях. Невыполнение закона действующих масс создает дополнительные трудности, связанные с расчетами времени пребывания сырья в реакторах. Так, возрастает погрешность в его определении, если имеет место переменный порядок реакции по какому-либо реагенту. Поэтому с целью их устранения целесообразно использовать кинетику более общего вида, сохраняющую основные свойства кинетики Вант-Гоффа–Аррениуса.

Так, реакция гидрокарбоксилирования алкенов имеет важное практическое значение как эффективный способ синтеза карбоновых кислот из нефтехимического сырья:



Она катализируется карбонильными комплексами переходных металлов VIII группы Периодической системы, среди которых наиболее активны

соединения кобальта и палладия [1]. В работе [2] исследована кинетика гидрокарбоксилирования 1-гексена в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , где показано, что данная реакция имеет первые порядки по катализатору и воде в широком интервале варьирования этих параметров, порядок по алкену также равен единице в области его начальных концентраций до 0.5 моль/л, однако при повышении концентрации  $[\text{C}_6\text{H}_{12}]_0$  от 0.5 до 3.46 моль/л порядок по 1-гексену уменьшается от 1 до 0.5. Наблюдаемый переменный порядок свидетельствует о невыполнении закона действующих масс. В этой связи целесообразно получить дополнительные сведения о скоростях реакции и составах жидкой фазы, включающих растворенный оксид углерода, для описания этой области кинетикой более общего вида, где понятие порядок реакции отсутствует.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 1-гексен марки “х.ч.” и ацетон марки “ч” в качестве растворителя. Оксид углерода чистоты 99.60 об. %, примеси 0.06 об. %  $\text{N}_2$ , кислород отсутствовал.

Исследование реакции гидрокарбоксилирования проводили в реакторе идеального смешения объемом 0.5 л, снабженным электропечью, рубашкой водяного охлаждения и отсекаемой емкостью высокого давления объемом 0.01 л для отбо-

ра проб жидкой фазы [3]. В состав установки входили также буферные емкости высокого давления для водорода, оксида углерода и синтез-газа  $\text{CO}-\text{H}_2$ , а также загрузочная установка для ненасыщенных субстратов. Высокая скорость перемешивания (2800 об./мин) обеспечивала протекания реакции гидрокарбоксилирования в кинетической области.

Дикобальтоктакарбонил  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  получали в качающемся автоклаве из ацетата кобальта и углеродного ангидрида по методике, описанной в [4]. В реактор, продуваемый аргоном, заливали  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и воду, подавали оксид углерода до давления 8.0 МПа, включали нагрев и перемешивание. В загрузочную емкость заливали 1-гексен. По достижении рабочей температуры 1-гексен передавливали оксидом углерода из загрузочной емкости в реактор, доводя давление в нем до 20.0 МПа. Момент передавливания 1-гексена считался началом реакции. В ходе опытов производили отбор проб жидкой и газовой фаз, которые после дросселирования растворенных газов взвешивали, затем направляли на химический и газохроматографический анализ. Концентрацию кобальта в пробах жидкой фазы определяли спектрофотометрически [5].

Газохроматографический анализ продуктов гидрокарбоксилирования 1-гексена выполняли на хроматографе ЛХМ-72; детектор — пламенно-ионизационный; неподвижная фаза ПЭГ-40М, нанесенная на твердый носитель — хроматон N-AW-DMCS (15% от его массы). Колонка из нержавеющей стали 3 м на 3 мм. Начальная температура колонки 100°C, конечная температура колонки 220°C, скорость подъема температуры 3 К/мин. Газ-носитель — аргон, скорость подачи водорода 60 мл/мин, скорость подачи воздуха 85 мл/мин, температура детектора 170°C, температура испарителя 150°C.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

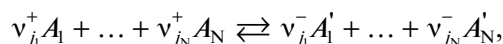
К настоящему моменту времени разработан класс простых кинетик. Согласно Фейнбергу [6], кинетика называется простой, если она удовлетворяет следующим условиям: общая масса и энергия системы постоянны; концентрация всех компонентов, участвующих в химической реакции, не может быть величиной отрицательной; функция полной скорости для сложной многостадийной реакции имеет вид

$$W(C) = \sum_{j=1}^n v_j W_j(C),$$

(где  $W_j(C)$  — скорость  $j$ -й стадии,  $v_j$  — стехиометрический коэффициент), т.е. обладает свойством аддитивности; существует так называемый псевдопотенциал  $\tilde{\mu}(C) = \mu(C)/RT$ , где  $\mu(C)$  — химиче-

ский потенциал, для которого скалярное произведение  $\mu(C) \cdot W(C) \leq 0$ , т.е. неположительно.

Наиболее известной простой кинетикой является кинетика Марселина—де Донде. В ней каждой элементарной стадии сложной реакции, состоящей из  $Q$  стадий:

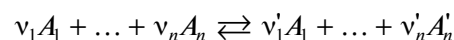


соответствует неотрицательный коэффициент скорости  $k$ , и скорость  $j$ -й стадии записывается в виде:

$$W_j(C) = k_j \left[ \sum_{i=1}^n \frac{v_{ji}^+ \mu(C)}{RT} - \exp \sum_{i=1}^n \frac{v_{ji}^- \mu(C)}{RT} \right],$$

где  $j = 1 \dots Q$ .

Можно показать, что широко используемая кинетика Вант-Гоффа—Аррениуса является частным случаем кинетики Марселина—де Донде [7]. В ней для необратимой химической реакции:



выражение для скорости принимает вид

$$W = k \exp \sum_{i=1}^n \frac{v_i \mu_{A_i}}{RT}.$$

Поскольку  $\mu_{A_i} = \mu_{A_i}^{(0)} + RT \ln f_{A_i}$ , то

$$W = k \exp \sum_{i=1}^n \frac{v_i \mu_{A_i}^{(0)}}{RT} \exp \sum_{i=1}^n v_i \ln f_{A_i}.$$

Логарифмируя это выражение, приходим к уравнению для расчета коэффициента скорости необратимой химической реакции в кинетике Марселина—де Донде:

$$\ln W = \ln k + \sum_{i=1}^n \frac{v_i \mu_{A_i}^{(0)}}{RT} + \sum_{i=1}^n v_i \ln f_{A_i}.$$

Анализ уравнения показывает, что для расчета коэффициента скорости реакции необходимо знать летучести и стандартные химические потенциалы исходных веществ [8]. В литературе отсутствуют работы по расчету коэффициентов скорости необратимых каталитических реакций по экспериментальным данным в гетерофазных системах жидкость—газ. Поэтому нами был выполнен расчет коэффициента скорости реакции гидрокарбоксилирования 1-гексена. Исходные данные для расчета коэффициента скорости реакции гидрокарбоксилирования 1-гексена в кинетике Марселина—де Донде представлены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает, что растворимость  $\text{CO}$  в жидких продуктах уменьшается от 18.5 до 12.6 мол. % при повышении конверсии 1-гексена от 0 до 44% вследствие изменения состава жидкой фазы.

**Таблица 1.** Скорость и состав продуктов реакции гидрокарбокислирования 1-гексена

Конверсия $C_6H_{12}$ , %	$W$ , моль/(л мин)	Состав жидкой фазы, мол. %						
		1-гексен	этановые кислоты	метилэтилкетон	энантовые альдегиды	вода	ацетон	СО
0	0.0324	6.4	—	—	—	35.5	39.6	18.5
7	0.0291	6.0	0.5	—	—	35.7	40.6	17.2
15	0.0263	5.2	0.9	—	—	35.4	42.1	16.4
22	0.0237	5.0	1.4	0.1	0.1	35.1	43.4	15.3
33	0.0208	4.6	2.1	0.1	0.1	34.7	44.9	13.5
44	0.0181	4.2	2.5	0.2	0.2	34.2	46.1	12.6

Примечание: предшественник катализатора  $Co_2(CO)_8$ ,  $160^\circ C$ ; давление 29.4 МПа;  $[Co] = 0.059$  г-атом/л; загрузка 37.0 г 1-гексена, 44.4 г  $H_2O$ .

Летучесть оксида углерода рассчитывали по уравнению Кричевского–Казарновского [8]:

$$\ln f_i' = \ln k_i(T, P_0) + \ln X_i + \tilde{V}_i^\infty \frac{(P - P_0)}{RT},$$

где  $f_i'$  – летучесть растворенного газа в газовой фазе,  $k_i(T, P_0)$  – коэффициент Генри при абсолютной температуре  $T$  и давлении насыщенного пара растворителя;  $X_i$  – мольная доля растворенного газа в жидкой фазе;  $\tilde{V}_i^\infty$  – парциальный мольный объем растворенного газа при бесконечном разбавлении. Летучести воды и 1-гексена определяли по уравнению [9]:

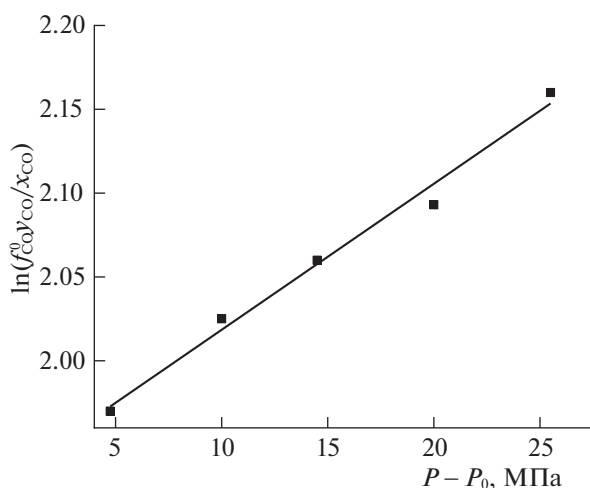
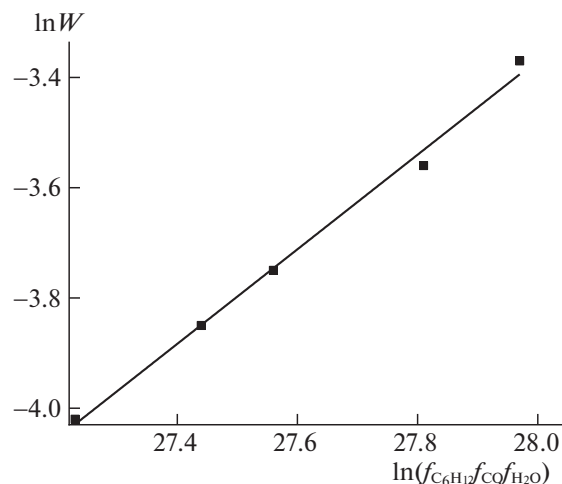
$$\ln f_i' = \ln f_i^0(P = P_0) + \ln X_i + \tilde{V}_i^0 \frac{(P - P_0)}{RT},$$

где  $\ln f_i^0$  и  $\tilde{V}_i^0$  – соответственно летучесть и парциальный мольный объем жидкого компонента (вода, 1-гексен) при  $160^\circ C$  и  $P = P_0$ . Значение

$\ln f_i^0$  вычисляли по уравнению Ли–Кеслера [10]. За  $P_0$  принимали давление насыщенного пара ацетона [11]. Коэффициент Генри  $K(T, P_0)$  оксида углерода и его парциальный мольный объем при бесконечном разбавлении  $\tilde{V}_i^0$  определяли из графика, представленного на рис. 1.

Зависимость  $\ln W$  от  $\ln(f_{C_6H_{12}} \cdot f_{H_2O} \cdot f_{CO})$  хорошо линейаризуется (рис. 2).

Отсюда был рассчитан коэффициент скорости реакции гидрокарбокислирования 1-гексена  $k = 1.89 \times 10^{45}$  моль/(л мин). За величины стандартных химических потенциалов  $\mu_{H_2O}^0$ ,  $\mu_{CO}^0$ ,  $\mu_{C_6H_{12}}^0$  принимали стандартные энергии Гиббса воды, оксида углерода и 1-гексена, взятые из работы [12]. Найденное значение коэффициента скорости может быть использовано при решении кинетических задач и расчета реакторов.

**Рис. 1.** Зависимость растворимости оксида углерода от давления.**Рис. 2.** Зависимость логарифма скорости реакции гидрокарбокислирования 1-гексена от логарифма произведения летучестей исходных веществ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Falbe J.* New Synthesis with Carbon Monoxide. Berlin: Springer, 1980. 465 p.
2. *Виграненко Ю.Т., Сухов С.Ю., Рыбаков В.А.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 12. С. 238.
3. *Вишневецкий Н.Е., Глуханов Н.П., Ковалев И.С.* Машины и аппараты высокого давления с герметичным электроприводом. Л.: Машиностроение, 1977. 255 с.
4. *Szabo P., Marko L., Bor G.* // Chem. Rechn. 1961. V. 13. № 9. P. 549.
5. *Фритц Дж., Шенк Г.* Количественный анализ. М.: Мир, 1978. 558 с.
6. *Feinberg M.* // Arch. Rat. Met. Anal. 1972. V. 46. № 1. P. 1.
7. *Димитров В.И.* Простая кинетика. Наука: Новосибирск, 1982. 381 с.
8. *Карапетьянци М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 384 с.
9. *Тывина Т.Н., Харченко А.А., Пряникова Р.О.* // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 1. С. 186.
10. *Уэйлес С.М.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. 309 с.
11. *Рид Р., Прауэниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
12. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.