

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.421:541.128.12:66.095

КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ
ЖИДКОСТЬ–ГАЗ И ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ–ГАЗ В ПРОЦЕССАХ
ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА,
ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА
И ГИДРИРОВАНИЯ N-БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНА

© 2022 г. Ю. Т. Виграненко^а, Т. Е. Крылова^б, А. В. де Векки^{с,*}, Д. А. Байдаков^а

^а Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
Санкт-Петербург, Россия

^б Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,
Санкт-Петербург, Россия

^с Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет,
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: gertsog5000@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2022 г.

После доработки 29.04.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Выведены кинетические уравнения и рассчитаны константы скорости каталитических реакций гидроформилирования изобутилена, гидрокарбоксилирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина на основе хроматографических и волюметрических данных. Обнаружено хорошее совпадение констант по обоим методам расчета.

Ключевые слова: гетерофазные системы, константы скорости, коэффициент сжимаемости, двухпараметрическая корреляция, волюметрия

DOI: 10.31857/S0044453722110334

Каталитические гетерофазные процессы карбонилирования и гомогенного гидрирования для синтеза кислород- и азотсодержащих соединений на основе алкенов и оксида углерода имеют большое практическое значение [1], однако по ряду причин при гидроформилировании и гидрокарбоксилировании наблюдается повышенное образование структур изостроения. Исследования в этом направлении позволили выявить неточности при определении констант скоростей реакций, что приводило к нежелательным результатам и отклонениям при реализации процессов (все реакции протекают на одном и том же оборудовании).

Неточности были обусловлены трудностями при работе с системами, где имеется расслаивание жидких водной и органической фаз, а также с возникшими сложностями при разработке методик газохроматографического анализа для систем, содержащих диизобутилен, тримеры и тетрамеры пропилена, более 50 изомеров алкенов C₈, C₉, C₁₂ и т.д.

Поэтому целью данной работы является изучение кинетики типичных гетерофазных реакций гидроформилирования, гидрокарбоксилирования, а также гидрирования (т.е. реакции, где отсутствует оксид углерода, но присутствует водород) с последующим расчетом значений констант скоростей реакций по экспериментальным данным, обработанным в рамках двух методов анализа — хроматографического и волюметрического. Последний метод прост в экспериментальном плане и дает вполне надежные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изобутилен, циклогексен и N-бензилиденанилин марки “х.ч.”, гексан, ацетон и 2-пропанол, используемые в качестве растворителя, также соответствовали квалификации “х.ч.”. Оксид углерода (из баллона) содержал 0.4% примесей, среди которых 0.1% азота и 0.06% диоксида углерода.

Водород, который получали электролизом воды, содержал (об. %): 99.9 H₂, 0.03 O₂ и 0.07 N₂. Смесь оксида углерода и водорода приготавливали

смешением и компримированием соответствующих газов из баллонов. При исследовании реакций гидрокарбоксилирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина оксид углерода и водород также компримировали.

Предшественник катализатора $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ синтезировали из ацетата кобальта и уксусного ангидрида в качающемся автоклаве при давлении $\text{CO} + \text{H}_2$ 29.4 МПа и 160°C в течение 3 ч, как в работе [2]. Истинными катализаторами изучаемых реакций являются гидрокарбонил кобальта $\text{HCo}(\text{CO})_4$, либо фосфинзамещенный гидрокарбонил кобальта $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{P}\text{Bu}_3)$. Они образуются по реакциям активации: $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCo}(\text{CO})_4$ (гидроформилирование изобутилена); $\text{RuH}^+\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (гидрокарбоксилирование циклогексена); $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{H}_2 + 2\text{P}\text{Bu}_3 \rightarrow 2\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{P}\text{Bu}_3)$ (гидрирование N-бензилиденанилина).

Реакции гидроформилирования изобутилена, гидрокарбоксилирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина проводили в реакторе высокого давления периодического действия с мешалкой, объемом 0.5 л [3], имеющем загрузочную емкость высокого давления для ненасыщенных субстратов и отсекающую емкостью высокого давления для отбора проб жидкой фазы. Реактор также был снабжен электропечью, рубашкой водяного охлаждения и регулятором скорости вращения мешалки. В состав установки входили буферные емкости высокого давления для синтез-газа, оксида углерода, водорода.

В реактор, продутый оксидом углерода, в атмосфере аргона заливали раствор предшественника катализатора в органическом растворителе, подавали оксид углерода или его смесь с водородом до давления 8.0 МПа, включали нагрев и перемешивание. При исследовании реакции гидрокарбоксилирования циклогексена воду заливали в реактор вместе с раствором предшественника катализатора в ацетоне. После достижения температуры опыта передавливали ненасыщенный субстрат синтез-газом или оксидом углерода из загрузочной емкости в реактор, доводя давление в нем до 20.0 МПа. Момент передавливания ненасыщенного субстрата считался началом реакции. Исследуемые реакции проводили в изотермоизобарических условиях: при падении давления в реактор добавляли синтез-газ, оксид углерода или водород из буферных емкостей. В ходе опытов производили отбор проб жидких фаз, которые анализировали методом ГЖХ [4–6].

Хроматографический анализ продуктов гидроформилирования изобутилена проводили на хроматографе Chrom 5 в следующих условиях: неподвижная фаза полиэтиленгликольадипинат (5% от массы носителя), нанесенный на хроматон

N-AW-DMCS. Детектор – пламенно-ионизационный, колонка 3000 × 4 мм, начальная температура колонки 60°C, конечная – 180°C, скорость подъема температуры 3 К/мин.

Продукты реакции гидрокарбоксилирования циклогексена анализировали на приборе Chrom 5 с пламенно-ионизационным детектором, на насадочной колонке 4000 × 3 мм. Неподвижная фаза – полиэтиленгликоль ПЭГ-40М (5% от массы носителя) на хроматоне N-AW-DMCS. Начальная температура колонки 100°C, конечная 220°C. Скорость подъема температуры 3 К/мин.

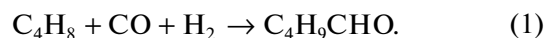
Анализ продуктов гидрирования N-бензилиденанилина проводили на приборе Chrom 5 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве неподвижной фазы использовали полифенилметилсилоксан ПФМС-4 (3% от массы твердого носителя). В качестве последнего применяли хроматон N-AW-DMCS. Условия анализа: начальная температура колонки 70°C, конечная температура колонки 280°C, скорость подъема температуры 7 К/мин.

Воду определяли хроматографически на приборе ЛХМ-8А, на колонке 3000 × 3 мм, заполненной полисорбом-1. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий. Начальная температура колонки 120°C, конечная температура колонки 210°C. Скорость подъема температуры 3 К/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью гетерофазных процессов является перенос реагентов из одной фазы в другую вследствие массопередачи. Если массопередача протекает намного быстрее химической реакции, то общая скорость процесса лимитируется химической реакцией. Такая область гетерофазных реакций является кинетической [7]. Границы кинетической области зависят от вида реакции и конструкции применяемого реактора.

Поэтому вначале была верифицирована область протекания изучаемых реакций. Рассмотрим ее определение на примере гидроформилирования изобутилена (1), протекающего в реакторе, конструкция которого описана в экспериментальной части

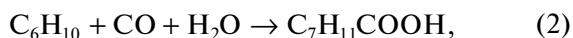


В работе [8] показано, что при гидроформилировании 2-пентена в реакторе такой же конструкции при скоростях вращения мешалки свыше 2800 об/мин реакция протекает в кинетической области. Как известно [7], в системах жидкость-газ и жидкость-жидкость-газ, содержащих жидкую фазу, главным признаком кинетической области является независимость скорости реакции от интенсивности перемешивания, т.е. от скорости вращения мешалки. Опыты показали

(табл. 1), что при числах оборотов мешалки выше 2800 об./мин скорость реакции гидроформилирования изобутилена не изменяется.

Таким образом, нижней границей кинетической области гетерофазной реакции гидроформилирования изобутилена в системе жидкость-газ [7] является значение скорости вращения мешалки реактора 2800 об./мин, что согласуется с данными работы [8]. Однако, кроме того, для используемого в работе реактора необходимо знать оптимальное соотношение жидкой и газовой фаз в этой области. Поэтому были поставлены опыты по гидроформилированию изобутилена при постоянных значениях концентраций алкена и кобальтового катализатора, температуры и давления синтез-газа, но с разными объемами жидкой фазы (табл. 2).

Анализ данных табл. 2 показывает, что при заполнении реактора меньше 24% реакция не протекает. Это связано с полным отсутствием перемешивания: винт мешалки находится выше уровня жидкости и не погружен в нее. В области загрузки 24–40% скорость реакции растет пропорционально степени заполнения, что соответствует диффузионной области [7]. Максимальная скорость гидроформилирования наблюдается при степенях заполнения реактора 40–60%. При дальнейшем увеличении объема жидкой фазы сказывается ухудшение перемешивания между фазами, что имеет место в диффузионной области, а при 100% заполнении газовая фаза отсутствует, и реакция вообще не протекает. Отсюда вытекает, что кинетической области отвечает степень загрузки реактора жидкой фазой 40–66% и скорость вращения мешалки реактора 2800 об./мин. Аналогичные параметры кинетической области были установлены для гидрокарбокислирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина. Они согласуются с описанными в литературе [9] параметрами кинетической области гидрирования дифениламина в дициклогексиламин в реакторе той же конструкции. В дальнейшем, с целью более эффективного использования реакционного объема, загрузка реактора жидкой фазой составляла 66%. При анализе продуктов реакций гидроформилирования изобутилена, гидрокарбокислирования циклогексена



гидрирования N-бензилиденанилина



а также многих реакций карбонилирования и гидрирования, из-за расслаивания жидких фаз в отбираемых пробах, метод снятия кинетических кривых путем определения концентраций не вполне пригоден, и может давать недостаточно надежные результаты.

Таблица 1. Влияние интенсивности перемешивания на скорость реакции гидроформилирования изобутилена

<i>n</i> , об./мин	<i>v</i> , моль/(л мин)
2400	1.30
2500	1.45
2800	1.60
3000	1.60

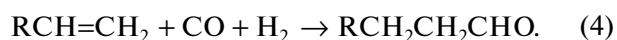
Примечание. $[C_4H_8]_0 = 3.0$ моль/л; $[Co] = 8.0$ мг-атом/л; $P_{CO+H_2} = 20.0$ МПа; $CO : H_2 = 1 : 1$ (об. %). 135°C; растворитель – гексан; начальная скорость гидроформилирования изобутилена – *v*, моль/(л мин), *n* – число оборотов реактора.

Таблица 2. Влияние объема жидкой фазы на скорость реакции гидроформилирования изобутилена

<i>V</i> , мл	γ , %	<i>v</i> , моль/(л мин)
75	15	0
120	24	0
175	35	1.08
200	40	1.57
275	55	1.60
330	66	1.56
375	75	1.14
435	87	0.56
500	100	0

Примечание. $[C_4H_8]_0 = 3.0$ моль/л; $[Co] = 8.0$ мг-атом/л; $P_{CO+H_2} = 20.0$ МПа; $CO : H_2 = 1 : 1$ (об. %). 135°C; растворитель – гексан; *V* – объем загруженной жидкой фазы; γ – степень заполнения реактора жидкой фазой.

Поэтому нами был применен волюметрический метод расчета констант скоростей реакций, основанный на определении объемов поглощенных газов в ходе их протекания. Рассмотрим для примера реакцию гидроформилирования алкенов, описываемую уравнением



В общем случае, если реакция (4) имеет порядок *n* по ненасыщенному субстрату и он расходуется только на гидроформилирование (т.е. не протекают никакие параллельные реакции), когда все другие реагенты находятся в избытке, кинетическое выражение имеет вид [10]:

$$-\frac{d[RCH=CH_2]}{dt} = k[RCH=CH_2]^n.$$

Интегрируя это выражение с учетом начальных условий: $([RCH=CH_2] = [RCH=CH_2]_0$ при

$t = 0$) получим выражение реакции для константы скорости

$$k = \frac{[\text{RCH}=\text{CH}_2]_0^{1-n} - [\text{RCH}=\text{CH}_2]_\tau^{1-n}}{\tau(1-n)},$$

где $n \neq 1$; $[\text{RCH}=\text{CH}_2]_0$ и $[\text{RCH}=\text{CH}_2]_\tau$ – молярные концентрации алкена в начальный момент времени и в момент времени $t = \tau$.

Такое же выражение можно написать и для константы скорости реакции (4) по второму исходному веществу – $\text{CO} + \text{H}_2$

$$k = \frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0^{1-n} - [\text{CO} + \text{H}_2]_\tau^{1-n}}{\tau(1-n)}; \quad n \neq 1.$$

Для реактора периодического действия объема V имеют место соотношения:

$$[\text{CO} + \text{H}_2]_0 = \frac{n_{\text{CO}+\text{H}_2}^0}{V} \quad \text{и} \quad [\text{CO} + \text{H}_2]_\tau = \frac{n_{\text{CO}+\text{H}_2}^\tau}{V},$$

где $[\text{CO} + \text{H}_2]_0$ и $[\text{CO} + \text{H}_2]_\tau$ – число молей синтез-газа при $t = 0$ и $t = \tau$.

Применив двухпараметрическую корреляцию [11] к синтез-газу,

$$Z = \frac{P^0}{n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}^0 RT} = \frac{P^\tau}{n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}^\tau RT},$$

где Z – коэффициент сжимаемости, P^0 и P^τ – давление в реакторе при $t = 0$ и $t = \tau$, получим

$$\frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0}{[\text{CO} + \text{H}_2]_\tau} = \frac{n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}^0}{n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}^\tau} = \frac{P^0}{P^\tau}.$$

В волюметрическом методе при расчете констант скоростей объем поглощенных газов относят обычно к атмосферному давлению, поэтому $P^0 V = P_{\text{атм}} V^0$, где V^0 – объем синтез-газа при атмосферном давлении. Аналогично $P^0 V = P_{\text{атм}} V_\tau$.

Если весь алкен вступит в реакцию, то согласно ее стехиометрии [уравнение (4)], весь объем синтез-газа, содержащийся в реакторе, также должен вступить в реакцию. Тогда V_0 – объем синтез-газа, приведенный к $P = P_{\text{атм}}$, необходимый для 100% превращения алкена. Следовательно

$$\frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0}{[\text{CO} + \text{H}_2]_\tau} = \frac{V_0}{V_\tau}.$$

Из него можно вывести формулу для расчета константы скорости реакции (4), имеющей порядок n по алкену, $n \neq 1$:

$$k = \frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0^{1-n}}{\tau(1-n)} \left[1 - \left(\frac{V_\tau}{V_0} \right)^{1-n} \right] = \frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0^{1-n}}{\tau(1-n)} \left[1 - \left(\frac{V_0 - V_\tau^{\text{погл}}}{V_0} \right)^{1-n} \right], \quad (5)$$

Таблица 3. Гидроформилирование изобутилена в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

τ , мин	α , %	$V_{\text{CO}+\text{H}_2}^{\text{погл}}$, л (н.у.)	$k \times 10^3$, мин ⁻¹	
			по расходованию изобутилена	по поглощению синтез-газа
3	16	5.6	48.6	48.7
7	29	10.2	48.8	48.6
11	41	14.4	48.5	48.7
25	71	24.9	49.1	48.8
62	95	33.3	50.7	48.5

Примечание. Давление 29.4 МПа; $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ (об. %); $[\text{Co}] = 8.0 \times 10^{-3}$ г-атом/л; 135°C. Загрузки: 87.5 г изобутилена, 87.5 г гексана (растворитель); $V_{\text{CO}+\text{H}_2}^{\text{CO}+\text{H}_2} = 35.0$ л – объем синтез-газа, поглощенного в реакторе при 100% конверсии изобутилена, приведенный к нормальным условиям; τ – время реакции, α – конверсия изобутилена.

где $V_\tau^{\text{погл}} = V_0 - V_\tau$ – объем синтез-газа, поглощенного к моменту времени τ ; V_τ – объем синтез-газа, оставшийся в реакторе к моменту времени τ .

Для реакции (4), если порядок по алкену равен 1, аналогично можно получить формулу¹

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0}{[\text{CO} + \text{H}_2]_\tau} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_0}{V_0 - V_{\text{погл}}}. \quad (6)$$

В экспериментах для точного определения объемов поглощенных газов, как было описано выше, при падении давления в реакторе в него добавляли газ из буферной емкости с целью поддержания изобарных условий протекания реакции. Буферную емкость калибровали. Для этого содержащийся в ней газ дросселировали в атмосферу через газовый счетчик ГСБ-400 и строили калибровочный график, из которого находили объем поглощенного синтез-газа при атмосферном давлении.

Сходные формулы можно получить и для реакций, идущих с поглощением оксида углерода и водорода.

В табл. 3 представлены результаты расчета глубины превращения алкена, а также значение констант скоростей, рассчитанных по газохроматографическому анализу и по поглощению синтез-газа.

¹ Если экспериментальные данные по кинетике достаточно надежны и порядок реакции определен правильно, а реакция протекает в кинетической области, расчеты по формуле (6) при разных значениях времени реакции должны давать одинаковые значения константы скорости, совпадающие в пределах погрешности ее определения.

Таблица 4. Гидрокарбоксилирование циклогексена в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, модифицированного пиридином

τ , мин	α , %	$V_{\text{CO}+\text{H}_2}^{\text{полг}}$, л (н.у.)	$k \times 10^3$, мин ⁻¹	
			По расходованию воды	По поглощению оксида углерода
11	15	6.0	15.3	14.7
17	22	9.0	14.9	15.0
21	27	11.0	15.1	14.8
30	36	14.4	15.0	14.9

Примечание. Давление 25.0 МПа; температура 160°C; $[\text{Co}] = 0.05$ г-атом/л. Мольное отношение $\text{Co} : \text{Py} = 1 : 4$. Загрузка 146.0 г циклогексена, 32.0 г воды, 96.0 г ацетона; $V_0^{\text{CO}} = 39.0$ л – объем оксида углерода, поглощенный в реакторе при 100% конверсии циклогексена, приведенный к нормальным условиям, α – конверсия циклогексена.

Таблица 5. Гидрирование N-бензилиденанилина

τ , мин	α , %	$V_{\text{H}_2}^{\text{полг}}$, л (н.у.)	$k \times 10^3$, мин ⁻¹	
			по расходованию ненасыщенного субстрата	по поглощению водорода
18	2	0.27	1.3	1.2
54	6	0.78	1.1	1.0
90	9	1.19	1.2	1.4
119	12	1.59	1.2	1.1
153	15	2.0	1.4	1.3
184	18	2.4	1.1	1.1

Примечание. Давление 20.0 МПа; $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ (об. %); $[\text{Co}] = 0.032$ г-атом/л; 155°C. Загрузка: 107.3 г N-бензилиденанилина, 127.1 г 2-пропанола (растворитель); 3.0 г $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; 8.75 г $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$; α – конверсия N-бензилиденанилина; $V_0^{\text{H}_2} = 13.2$ л – объем водорода, поглощенный в реакторе при 100% конверсии N-бензилиденанилина, приведенный к нормальным условиям.

Аналогичные параметры реакций гидрокарбоксилирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина представлены в табл. 4 и 5. Их анализ показывает, что значение констант скоростей исследованных реакций, рассчитанных по расходованию ненасыщенных субстратов и волюметрическим методом, хорошо согласуются друг с другом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Falbe J. New Synthesis with carbon monoxide. Berlin: Springer, 1980. 465 p.
2. Виграненко Ю.Т., де Векки А.В., Крылова Т.Е., Колужникова Е.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 11. С. 1604.
3. Вишневский Н.Е., Глуханов Н.П., Ковалев И.С. Машины и аппараты высокого давления с герметичным электроприводом. Л.: Машиностроение, 1977. 255 с.
4. Виграненко Ю.Т., Тарасов Б.П., Рыбаков В.А. и др. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. Вып. 7. С. 843.
5. Виграненко Ю.Т., Сухов С.Ю. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 2. С. 238.
6. Виграненко Ю.Т. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. Вып. 1. С. 97.
7. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984. 376 с.
8. Рудковский Д.М., Трифель А.Г., Драгунская В.С. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института химической переработки газов "Химгаз". М.: Госгеолитиздат, 1951. Вып. 5. С. 76.
9. Левин С.З., Динер И.С., Кучинский В.Н. Процессы каталитического гидрирования в производстве мономеров и полупродуктов. Л.: Химия, 1966. С. 113.
10. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Т.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. 565 с.
11. Рид Р., Прауэниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.