

УДК 541.128.13

ПАРОФАЗНОЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Павленко Н. В.

Систематизированы данные о механизме и кинетике процессов парофазного гидрирования карбонильных соединений и монооксида углерода до углеводов на переходных металлах.

Ряды активности и селективности в отношении восстановления карбонильной группы и СО определяются главным образом энергией связи гидрируемого соединения и водорода с металлом. В свою очередь, величина энергии связи зависит как от химической природы металла, так и от его дисперсности. Рассмотрена также роль геометрического фактора, влияющего на концентрацию активных центров.

На основании выявленных связей между физико-химическими и каталитическими свойствами сформулированы закономерности подбора катализаторов гидрирования карбонильных соединений и СО на переходных металлах.

Библиография — 110 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	767
II. Термодинамика процессов гидрирования карбонильных соединений и монооксида углерода	768
III. Закономерности адсорбции реагентов на поверхности металлических катализаторов	770
IV. Механизм и кинетика гидрирования кетонов и СО	773
V. Закономерности подбора катализаторов гидрирования кетонов	783
VI. Закономерности подбора катализаторов гидрирования монооксида углерода	787
VII. Гидрирование альдегидов	792
VIII. Заключение	792

I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы гетерогенно-каталитического гидрирования карбонильных соединений (альдегидов, кетонов и др.) включают большое число реакций, представляющих практический интерес, в особенности если их удастся осуществить при низких температурах и атмосферном давлении. Вместе с тем, эти реакции изучены мало, и только в последнее время интерес к ним возрос.

В качестве простейшего представителя карбонильных соединений можно рассматривать монооксид углерода, синтезы на основе которого позволяют получать большое число продуктов, имеющих практическое значение.

Несмотря на большое многообразие реакций гидрирования карбонильных соединений, закономерности их протекания содержат ряд общих черт, выявление которых должно способствовать разработке научных основ предвидения и подбора катализаторов.

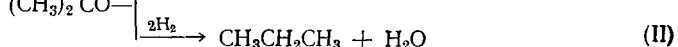
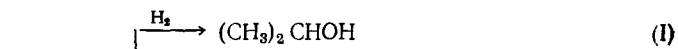
В настоящем обзоре будут рассмотрены главным образом работы последних лет, посвященные механизму, кинетике и закономерностям подбора катализаторов для процессов газофазного гидрирования карбонильных соединений, а также СО до углеводов. Жидкофазное гидрирование альдегидов, кетонов и непредельных оксосоединений в растворах при повышенном давлении подробно освещено в обзорах и монографиях [1—4].

II. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ

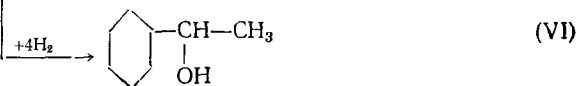
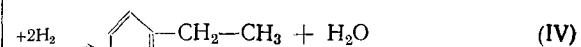
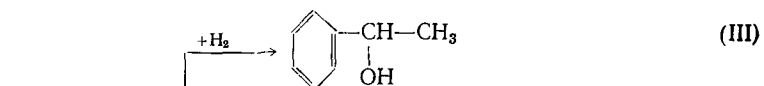
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

В зависимости от условий проведения реакции и используемых катализаторов в результате гидрирования карбонильных соединений могут образовываться спирты, углеводороды, а также продукты восстановления с сохранением карбонильной группы.

Восстановление ацетона в присутствии металлических катализаторов протекает в основном с образованием изопропанола и пропана [5]:



Взаимодействие ацетофенона с водородом приводит к более сложному составу продуктов, поскольку в этом случае возможно как гидрирование ароматического кольца, так и полное или частичное восстановление карбонильной группы [5]:



Значения стандартных изменений свободных энергий Гиббса (ΔG_r°) и констант равновесия (K_p) гидрирования ацетона (в интервале 300—450 К) и ацетофенона (при 300—600 К), найденных при давлении 0,1 МПа, приведены в табл. 1. Видно, что в интервале температур от 300 до 600 К константы равновесия реакций (II) и (IV) на несколько порядков выше, чем K_{p_i} реакций (I) и (III). Следовательно, при этих температурах полное восстановление ацетона до пропана и ацетофенона до этилбензола термодинамически более выгодно.

Близость величин K_{p_i} для реакций (I) и (III), а также (II) и (IV) свидетельствует о сравнительно небольшом влиянии природы заместителя при карбонильной группе на термодинамическую вероятность ее восстановления. Гидрирование ароматического кольца ацетофенона более выгодно, чем восстановление карбонильной группы.

С повышением температуры (в интервале 300—600 К) константа равновесия реакций восстановления карбонильной группы и гидрирования ароматического кольца ацетофенона падает. Анализ величин K_{p_i} показывает, что в исследованном интервале температур реакции (II), (IV)—(VI), в отличие от реакций (I) и (III), практически необратимы. Повышение общего давления в системе до 1—10 МПа позволяет увеличить равновесный выход изопропанола и метилфенилкарбинола (до 75—100 мол.%) [5].

Термодинамический анализ основных реакций гидроконденсации ацетона с образованием высших (C_8 — C_9) спиртов, кетонов и углеводов проведен в работе [6].

Термодинамика синтезов углеводородов и кислородсодержащих соединений на основе CO и H_2 рассмотрена в работах [7, 8]. Зависимость

Таблица 1

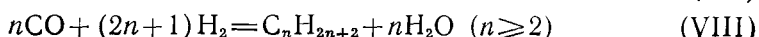
Температурная зависимость стандартных изменений свободных энергий Гиббса (в кДж/моль) и констант равновесия (в кПа⁻¹) реакций (I) — (VI) [5]

T, К	Реакции											
	(I)		(II)		(III)		(IV)		(V)		(VI)	
	$-\Delta G_r^0$	K_p	$-\Delta G_r^0$	K_p	$-\Delta G_r^0$	K_p	$-\Delta G_r^0$	K_p	$-\Delta G_r^0$	K_p	$-\Delta G_r^0$	K_p
300	20,31	$3,55 \cdot 10^5$	98,82	$1,778 \cdot 10^{19}$	20,31	$3,55 \cdot 10^5$	99,53	$1,995 \cdot 10^{19}$	151,4	$3,162 \cdot 10^{28}$	169,58	$3,981 \cdot 10^{31}$
325	17,97	$9,1 \cdot 10^4$	96,14	$3,2 \cdot 10^{17}$	—	—	—	—	—	—	—	—
350	14,63	$1,5 \cdot 10^4$	93,26	$8 \cdot 10^{15}$	14,13	$1,3 \cdot 10^4$	94,01	$1,21 \cdot 10^{16}$	163,15	$2,512 \cdot 10^{26}$	174,43	$1,120 \cdot 10^{28}$
375	10,87	$3,3 \cdot 10^3$	88,62	$4 \cdot 10^{14}$	—	—	—	—	—	—	—	—
400	8,57	$1,3 \cdot 10^3$	87,78	$4 \cdot 10^{13}$	7,98	$1,1 \cdot 10^3$	89,54	$5 \cdot 10^{13}$	174,43	$6,31 \cdot 10^{24}$	179,32	$2,512 \cdot 10^{25}$
425	3,34	$3,0 \cdot 10^2$	81,76	$3 \cdot 10^{12}$	—	—	—	—	—	—	—	—
450	—	—	80,34	$4 \cdot 10^{11}$	1,80	$1,6 \cdot 10^2$	81,97	$3 \cdot 10^{11}$	186,5	$5,01 \cdot 10^{23}$	184,17	$2,51 \cdot 10^{23}$
500	—	—	—	—	—4,35	40	77,54	$0,13 \cdot 10^{10}$	198,3	$5,01 \cdot 10^{22}$	189,06	$5,6 \cdot 10^{21}$
550	—	—	—	—	—	—	70,39	$0,5 \cdot 10^8$	210,05	$7,9 \cdot 10^{21}$	193,91	$3 \cdot 10^{20}$
600	—	—	—	—	—	—	59,94	$0,2 \cdot 10^7$	217,57	$7,9 \cdot 10^{20}$	194,62	$9 \cdot 10^{18}$

Температурная зависимость константы равновесия реакций $\text{CO} + \text{H}_2$ [8]

Образующийся углеводород	$\lg K_p$			
	300 К	500 К	700 К	900 К
CH_4	24,7	10,1	3,6	—0,1
C_2H_6	37,4	12,7	1,8	—4,4
C_6H_{14}	94,9	27,4	—2,4	—12,1
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	152,3	41,8	—6,9	—34,2
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	295,6	77,8	—18,0	—71,9
цикло- C_6H_{12}	89,5	24,9	—3,6	—19,7
цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_3$	106,1	30,0	—3,5	—22,3

константы равновесия реакций образования метана и его гомологов



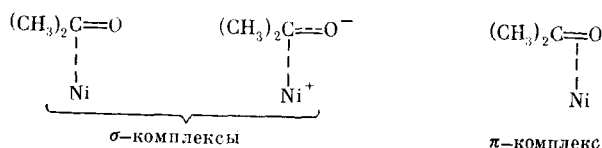
из синтез-газа от температуры приведена в табл. 2 [8]. Видно, что с ростом температуры термодинамическая вероятность синтеза гомологов метана снижается. Однако для всех углеводородов она остается высокой (до ~ 700 К). Различия в термодинамической вероятности образования углеводородов разных типов не имеют значения, так как селективность процесса определяется не термодинамическими, а кинетическими факторами. Имеющиеся данные [8] позволяют рассчитать равновесный состав продуктов с заданным числом атомов углерода в молекуле.

III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ РЕАГЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Адсорбция карбонильных соединений

Строение и природу поверхностных частиц, образующихся при адсорбции карбонильных соединений на металлических катализаторах, исследовали в основном с помощью ИК-спектроскопии. Найдено [9], что при 298 К ацетон на поверхности железа образует π -комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$. Наряду с этим в спектре имеются полосы поглощения, ха-

актеризующие алкоксильные группы $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{Fe}$. На никеле и кобальте наблюдался глубокий распад молекулы ацетона до монооксида углерода. Наличие в ИК-спектрах полос поглощения в области $1570-1700 \text{ см}^{-1}$ свидетельствовало о присутствии на поверхности Ni и Co π -комплексов. Янг и Шеппард [10] при изучении адсорбции ацетона и его дейтерированного производного на Ni/SiO_2 в интервале 298—473 К предположили возможность образования двух типов комплексов между никелем и кетоном:

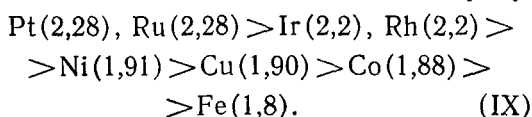


Методом ИК-спектроскопии изучена адсорбция ацетона на катализаторах 5% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, отличающихся содержанием предварительно адсорбированного водорода. Авторы [11] считают, что независимо от наличия или отсутствия H_2 на поверхности рутения гидрирование ацетона на металлах платиновой группы [12] протекает через образование только алкоксильных групп, а π -комплексы не образуются.

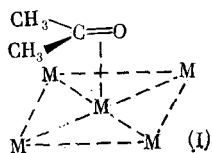
ИК-спектры адсорбированного ацетона на нанесенных переходных металлах, полученные в условиях, близких к условиям каталитической реакции (I), представлены на рис. 1 [13—15]. На поверхности $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора ацетон практически не адсорбируется — соответствующих полос поглощения в ИК-спектре зарегистрировать не удалось. Наблюдаемое смещение максимума ($\Delta\nu \approx 20 \text{ см}^{-1}$) полосы, соответствующей колебанию карбонильной группы ($\nu_{\text{CO}} = 1740 \text{ см}^{-1}$), объяснено наличием слабой хемосорбционной связи между CO-группами ацетона и OH-группами поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что соответствует образованию комплексов с водородной связью $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{Al} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$

[16]. В спектре ацетона, адсорбированного на металлических катализаторах, появляется новая полоса поглощения в области $1605\text{—}1590 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, при адсорбции на Fe, Ru, Rh, Ir и Pt зарегистрирована полоса поглощения в области $1650\text{—}1640 \text{ см}^{-1}$. При адсорбции $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ на нанесенных переходных металлах (M) возможно образование донорно-акцепторного комплекса, когда осуществляется перенос π -электронов с молекулы кетона на свободные d -орбитали металла, или дативное взаимодействие, при котором d -электроны металла локализуются на разрыхляющих π^* -орбиталях карбонильной группы [17].

Направление смещения электронной плотности в адсорбционном комплексе зависит от соотношения электроотрицательностей атома металла и молекулы кетона. Электроотрицательность молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ определяется электроотрицательностью атомов углерода и кислорода карбонильной группы, которая по шкале Полинга равна соответственно 2,55 и 3,44 [18]. Электроотрицательность металлов по той же шкале падает в ряду:



Учитывая большую электроотрицательность молекулы ацетона по сравнению с атомами металлов, предполагается [13—15], что в рассматриваемой системе дативное взаимодействие преобладает над донорно-акцепторным, так что появление полосы поглощения в области $1605\text{—}1590 \text{ см}^{-1}$ характеризует образование на поверхности исследованных катализаторов плоскоориентированного π -комплекса (I):



Энергия дативного взаимодействия возрастает с уменьшением электроотрицательности металлов, поэтому на катализаторах, расположен-

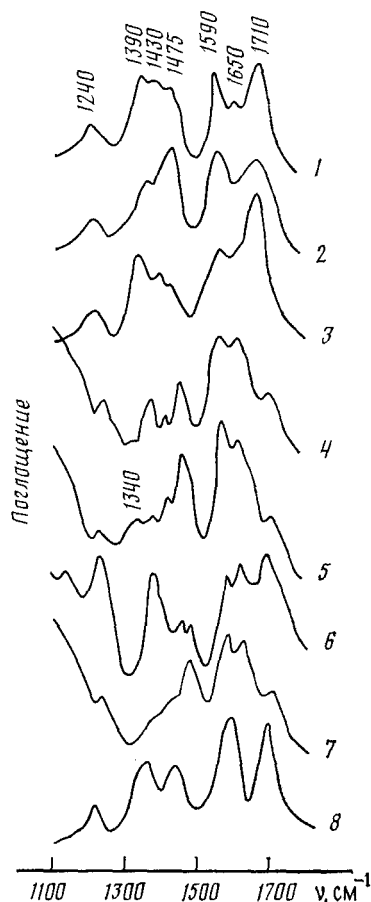
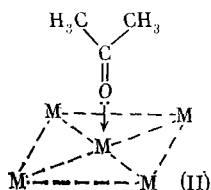


Рис. 1. ИК-спектры ацетона, адсорбированного на нанесенных металлах: 1 — Fe; 2 — Co; 3 — Ni; 4 — Ru; 5 — Rh; 6 — Ir; 7 — Pt; 8 — Cu

ных в конце ряда (IX), будет осуществляться наиболее прочная адсорбция ацетона, что соответствует опытным данным [13].

Полоса поглощения в области $1650\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, согласно [9, 19], отнесена [13, 15] к образованию донорно-акцепторного комплекса:



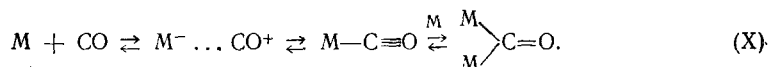
в котором молекулярная орбиталь СО-группы перекрывается со свободной d -орбиталью металла.

Выводы о строении адсорбционных комплексов были подтверждены нами квантовохимическими расчетами взаимодействия ацетона с кластерами Ni и Cu, выполненными методом ЧПДП [20]. Из данных расчетов следует, что для Cu-кластера более вероятно образование «параллельного» π -комплекса с молекулой ацетона (I), тогда как для Ni-кластера вероятность образования комплексов (I) и (II) приблизительно одинакова. Независимо от природы металла (Ni, Cu) разрыхление связи $\text{C}=\text{O}$ в π -комплексе (I) больше, чем в донорно-акцепторном комплексе (II). Это позволяет заключить, что π -комплекс (I) является наиболее вероятным промежуточным соединением каталитического гидрирования ацетона.

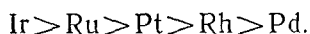
С поверхностью простых и смешанных оксидов, являющихся носителями металлических катализаторов, ацетон и другие карбонильные соединения образуют комплексы типа (II), а при координации с поверхностными OH-группами комплексы с водородной связью [16, 39, 40]. Адсорбция ацетона на поверхности оксидов может сопровождаться реакциями альдольной и кротоновой конденсации, механизм которых (для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) изучен нами в работах [16, 41].

2. Адсорбция монооксида углерода

Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции СО на переходных металлах систематизированы в монографиях [21—24] и обзорах [25—28]. В зависимости от природы металла и условий адсорбции молекула СО вначале образует слабую одноэлектронную связь, которая быстро переходит в более прочные связи: линейную — с одним атомом металла, и мостиковую — с двумя или более атомами М [26]:



Квантовохимические расчеты [29] взаимодействия СО с атомами железа, кобальта, никеля и меди с образованием линейной формы связи $\text{M}-\text{CO}$ показали, что в ряду $\text{Fe} > \text{Co}$, $\text{Ni} > \text{Cu}$ прочность связи $\text{M}-\text{C}$ падает, а энергия связи $\text{M}-\text{O}$ растет в ряду: $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Cu} < \text{Fe}$. Расчетные данные хорошо согласуются с ИК-спектроскопическими результатами [30, 31], на основании которых сделан вывод о том, что между указанными металлами и молекулой СО существует дативная связь с образованием π -комплекса (алкоксильный комплекс практически не образуется). Для металлов платиновой группы по спектрам поглощения установлен следующий ряд уменьшения прочности $\text{M}-\text{C}$ -связи [32—34]:



Согласно квантовохимическим расчетам [35], с увеличением электроотрицательности в ряду (IX) средняя энергия связи $\text{M}-\text{CO}$ снижается, а прочность связи $\text{C}-\text{O}$ в адсорбированной молекуле растет, так

что присутствие металлов с наименьшей электроотрицательностью (Fe, Co) должно в наибольшей степени способствовать разрыву С—О-связи и образованию углеводородов при реакции между СО и Н₂. Этот вывод подтверждается многочисленными экспериментальными данными [36—38].

При адсорбции СО на простых и смешанных оксидах непреходных металлов образуются карбоксилатные и карбонатные структуры различных типов [22, 24].

3. Адсорбция водорода

Адсорбционные свойства массивных и дисперсных металлических катализаторов в отношении водорода изучены довольно подробно [2, 22, 23, 25, 42]. Анализ имеющихся экспериментальных и расчетных данных показывает, что на металлах VIII группы преобладает диссоциативная форма адсорбции Н₂; на меди водород адсорбируется в виде молекул [43], на рутении (в зависимости от условий адсорбции и дисперсности металла) наблюдается как молекулярная [15], так и диссоциативная [23] форма адсорбции Н₂.

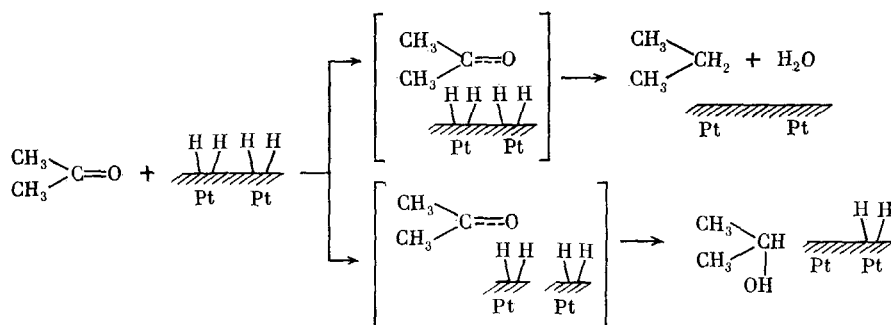
IV. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ КЕТОНОВ И СО

1. Гидрирование ацетона

При проведении реакции (I) на напыленных пленках металлов было показано [44], что скорость процесса r не зависит от парциального давления ацетона (P_A), сложным образом зависит от парциального давления водорода (P_{H_2}) и тормозится с увеличением концентрации продукта реакции — изопропилового спирта. Для реакции на скелетном никеле было предложено [45] кинетическое уравнение $r = kP_A^{1/2}P_{H_2}^{1/5}$ (k — константа скорости реакции).

Кинетические порядки реакции (I) определены в работах [46, 47], кроме того, в работе [47] выведено кинетическое уравнение, описывающее процесс на неоднородной поверхности в области обратимости. Предполагается [44, 47], что скорость реакции определяется стадией поверхностного взаимодействия адсорбированной молекулы ацетона с атомом или молекулой водорода.

В случае Pt-черни была предложена [48] следующая параллельная схема механизма гидрирования ацетона до пропана и спирта на двухатомном активном центре катализатора:



Подробное исследование кинетики парофазного гидрирования ацетона на массивных Ni, Co, Cu и их сплавах выполнено Аветисовым и Гельбштейном с сотр. [49—52]. Показано [49], что скорость реакции заметно растет с повышением P_A , в меньшей мере зависит от P_{H_2} и тормозится образующимся изопропанолом. Наблюдаемые порядки реакции по компонентам переменны и зависят от их концентрации и температуры. Авторы [49] предположили, что в реакцию вступают атомы водорода

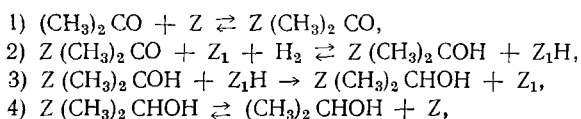
да, адсорбированные на Ni в H⁺-форме, а скорость процесса лимитируется поверхностным взаимодействием адсорбированных молекул кетона и H-атомов. Принимается [49], что адсорбция ацетона и водорода протекает на разных активных центрах поверхности катализатора. При этом неплоские молекулы ацетона не заполняют все адсорбционные центры поверхности металла, даже при полном ее насыщении. Исходя из этого, предполагается [49], что атомы водорода адсорбируются на поверхности металла в промежутках между молекулами кетона. На основании кинетических данных предложен адсорбционный механизм реакции (I) и выведено соответствующее уравнение, хорошо описывающее экспериментальные зависимости [49].

На кобальтовом катализаторе и никелькобальтовых сплавах с содержанием Co от 0 до ~50 ат. % кинетические зависимости и механизм реакции, свойственные реакциям на никеле, сохраняются [52].

Установлено [50], что в присутствии массивной меди скорость реакции практически не зависит от P_A , увеличивается с ростом P_{H_2} и уменьшается с увеличением парциального давления изопропанола (P_C). Основываясь на результатах работ [53, 54], в которых показано, что при температуре ниже 573 К водород не адсорбируется на меди, авторы [50] рассмотрели различные варианты ударного (по H₂) механизма гидрирования ацетона.

Интересным представляется предположение [50] о том, что гидрирование ацетона на меди может быть описано с помощью механизма, предложенного Твиггом [55] для гидрирования этилена на никеле, и примененного Темкиным [56] к гидрированию этилена на палладиевой мембране. Этот механизм можно представить в виде следующей схемы:

Схема 1



где Z и Z₁ — адсорбционные центры поверхности катализатора.

Водород из газовой фазы взаимодействует с адсорбированной (на адсорбционных центрах Z) молекулой ацетона, в результате чего образуется частично гидрированная форма ацетона и адсорбированный на свободном центре (Z₁) поверхности Si атом водорода. Способность меди адсорбировать атомарный водород надежно установлена в работе [57]. Исходя из описанной выше схемы, в работе [50] были предложены уравнения, описывающие экспериментальные данные в исследованных интервалах температур и концентраций реагентов.

Сходство кинетических закономерностей протекания реакции гидрирования ацетона при ее катализе никелем и никельмедными сплавами с содержанием Si до 60 ат. % позволило предположить [51], что предложенный в работе [50] механизм реакции гидрирования ацетона на Ni-катализаторе справедлив также для никельмедного сплава указанного состава. При большем содержании меди в сплаве (>60 ат. %) гидрирование ацетона осуществляется уже в соответствии с механизмом Твигга, описывающим ход реакции на Si-катализаторе.

Исследована кинетика обратимого гидрирования ацетона на никелевом катализаторе [47, 58]. Процесс гидрирования протекает по двум маршрутам: адсорбированная молекула кетона реагирует с адсорбированными атомами водорода, а частично гидрированная молекула ацетона взаимодействует либо с водородом газовой фазы, либо со вторым адсорбированным атомом водорода. Дегидрирование изопропанола включает стадию взаимодействия спирта из газовой фазы с диссоциативно адсорбированным водородом [47, 58].

Кинетика гидрирования ацетона в дифференциальном проточном реакторе при 423 К в присутствии нанесенных на кизельгур Cu, Pt, Pd и Rh изучена в работе [59]. С помощью ЭЦВМ проанализировано 29 кинетических уравнений, соответствующих механизму Лэнгмюра — Хин-

шельвуда. Активность металлов платиновой группы, исходя из величины константы скорости реакции (k в моль/(ч·кг катализатора)) убывает в ряду: $Pt > Rh > Pd$. Активность исследованных катализаторов по начальной скорости гидрирования изменяется в ряду: $Cu > Rh > Pt > Pd$. Приведенные ряды следует рассматривать как условные, поскольку концентрация нанесенных на кизельгур металлов была различной, и, следовательно, была различной удельная поверхность металла. Кроме того, при температурах выше 737 К необходимо учитывать обратимость реакции гидрирования ацетона [5], что не было сделано в работе [59].

Экспериментальные зависимости, полученные в присутствии медного катализатора, авторы [59] описывают кинетической моделью, согласно которой молекулярно адсорбированный водород реагирует с диссоциативно адсорбированной молекулой ацетона, но они не указывают, что следует понимать под диссоциативной адсорбцией ацетона на меди и каков механизм этого процесса. Предложенные авторами [59] кинетические уравнения для описания процессов, протекающих на металлах платиновой группы (Pt , Rh , Pd) соответствуют механизму, согласно которому скорость определяется взаимодействием между адсорбированными молекулами водорода и ацетона. Однако эти выводы противоречат многочисленным литературным данным, согласно которым на поверхности платиновых металлов атомарная форма адсорбции водорода является преобладающей.

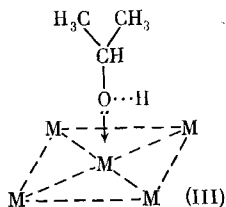
Нами проведено систематическое исследование парофазного гидрирования ацетона на нанесенных и массивных переходных металлах [13—15, 60—65]. Подробное изучение кинетики реакции (I) при разных температурах показало, что во всех случаях наблюдается следующая картина: скорость процесса при увеличении концентрации реагентов возрастает, достигая насыщения. Продукт реакции — изопропанол не тормозит процесс гидрирования ацетона на всех катализаторах, кроме медных и рутениевого, где наблюдалось снижение скорости с увеличением P_c [14, 15].

Исследование механизма и кинетики обратной реакции — дегидрирования изопропилового спирта на катализаторе Pt/Al_2O_3



показало следующее: при увеличении P_c и небольших значениях P_{H_2} скорость реакции (XI) возрастает, достигая насыщения. В избытке водорода порядок реакции по спирту повышается, приближаясь к первому. При этом продукты — ацетон и водород — тормозят процесс (XI).

Эти результаты позволили, прежде всего, объяснить влияние концентрации спирта на кинетику реакции (I). Характер этого влияния существенно зависит от степени заполнения поверхности металла водородом θ_H , которая влияет на адсорбцию изопропанола на поверхности металла. Молекула изопропанола, не имеющая ненасыщенных связей, адсорбируется «перпендикулярно» поверхности металла в результате диссоциации ОН-группы. При этом образуется алкоксильная структура [64]:

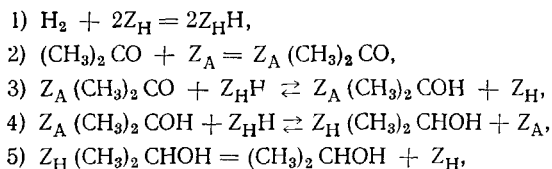


При совместной адсорбции молекул $(CH_3)_2CHON$ и H_2 наблюдается [64] конкуренция: атомарно адсорбированный водород препятствует диссоциации ОН-группы молекулы спирта и адсорбции изопропанола на металле. Отчетливо это проявляется при дегидрировании изопропанола,

когда увеличение P_{H_2} в реакционной смеси приводит к торможению реакции (XI) и повышению порядка реакции по спирту.

На основании всей совокупности полученных адсорбционных и кинетических данных предложен [64, 65] следующий механизм обратимого присоединения водорода к карбонильной группе (схема 2):

Схема 2



где Z_A и Z_H — центры адсорбции ацетона и водорода соответственно.

На первых двух стадиях происходит равновесная адсорбция исходных реагентов: ацетон образует π -комплекс (I) на многоатомном центре Z_A , а диссоциативная адсорбция водорода осуществляется на одиночных М-центрах Z_H .

Полученные нами данные позволяют обосновать и детализировать физический смысл активных центров (Z_A и Z_H), предположение о которых было высказано в работе [49].

Исследование ИК-спектров адсорбированного на металлах ацетона [13—15] (рис. 1) привело к заключению о том, что при температурах катализа (~ 330 — 370 К) молекула кетона ориентирована «параллельно» плоскости металла (комплекс (I)). При такой ориентации ацетон адсорбируется лишь на определенных группах атомов М с подходящей геометрией (типа мультиплетов Баландина). Доля λ таких сложных центров Z_A невелика, так что ацетон практически не влияет на адсорбцию H_2 , происходящую на одиночных центрах Z_H всей остальной поверхности, доля которых близка к единице. Поскольку переходное состояние (лимитирующая стадия процесса) образуется на паре центров $Z_A + Z_H$, число активных центров (n_a) каталитического превращения должно быть мало. Величина n_a входит в выражение для предэкспоненциального множителя (k_L^0) константы скорости лимитирующей стадии [66]:

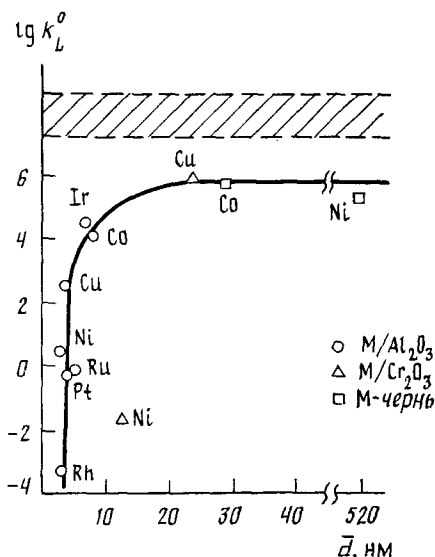
$$k_L^0 = \kappa (k_B T / h) n_a \exp (\Delta S_L^* / R),$$

где $k_B T / h$ — частотный фактор, κ — трансмиссионный коэффициент, равный обычно 1, ΔS_L^* — энтропия активации, R — газовая постоянная. Поскольку значение ΔS_L^* для стадий типа $A_{адс} + B_{адс} = C_{адс}$ обычно невелико по абсолютной величине [67], $k_L^0 \approx (k_B T / h) n_a$, так что следует ожидать роста k_L^0 с уменьшением дисперсности металлов до определенного предела, соответствующего (n_a)_{max}. Это соответствует тому, что при укрупнении частиц металла (с увеличением \bar{d}) вероятность существования сложных группировок Z_A на плоскостях микрокристаллов будет повышаться, доля активной поверхности будет возрастать, достигая насыщения, когда доля плоскостных М-атомов становится практически равной 1. Рисунок 2 служит подтверждением этого факта, причем катализаторы различного химического состава, характеризующиеся разными значениями энергии активации (E_L), ложатся на одну кривую. Сопоставление экспериментально найденных максимальных значений k_L^0 ($\sim 10^6$) (табл. 3) с «нормальной» величиной k_L^0 (10^7 — 10^8 моль/(м²·с)), соответствующей $\lambda = 1$, показывает, что даже на крупных кристаллах доля работающей поверхности λ составляет всего несколько процентов.

Изложенные представления подтверждаются также результатами работы [68], в которой было установлено, что адсорбция ацетона и водорода в присутствии катализатора Pt/Al₂O₃ различной дисперсности происходит без конкуренции. Активность катализатора растет с увеличением размера кристаллов Pt от 5 до 20 нм и затем остается постоянной.

Из факта конкурирующей адсорбции водорода и изопропанола следует, что эти вещества связываются с одними и теми же центрами (Z_H),

Рис. 2. Зависимость предэкспоненциального множителя константы скорости лимитирующей стадии гидрирования ацетона от дисперсности металла. Пунктиром обозначено значение k_L^0 , соответствующее всей работающей поверхности ($\lambda=1$) при $\Delta S_L^* \approx 0-20$ Дж/(моль·К)



причем спирт образует комплекс (III). На стадии 5 происходит равновесная десорбция продукта. Стадии 3 и 4 являются обратимыми, но неравновесными. При низких температурах наиболее медленной является стадия 3 [64].

Наблюдаемая скорость превращения ацетона в стационарных условиях равна:

$$r = r_3 - r_{-3} = r_4 - r_{-4}, \quad (1)$$

где $r_{\pm i}$ — скорости стадий в прямом и обратном направлении. С учетом уравнения (1), общее уравнение кинетики обратимого гидрирования ацетона, соответствующее схеме 2, имеет вид:

$$r = r_3 - r_{-3} = k_3 \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + l} \frac{\sqrt{b_{H_2} P_{H_2}}}{1 + \sqrt{b_{H_2} P_{H_2}} + b_C P_C} - k_{-3} \frac{l}{1 + b_A P_A + l} \frac{1}{1 + \sqrt{b_{H_2} P_{H_2}} + b_C P_C}, \quad (2)$$

в котором $k_{\pm i}$ — константы скорости стадий в прямом и обратном направлении; b_A , b_{H_2} , b_C — адсорбционные коэффициенты ацетона, водорода и спирта соответственно,

$$l = (k_3 b_A P_A + k_{-4} b_C P_C) / (k_4 \sqrt{b_{H_2} P_{H_2}} + k_{-3}).$$

Величина l представляет собой «степень обратимости реакции» [64, 65] и равна доле центров Z_A , занятых полугидрированной формой ацетона. Уравнение (2) количественно согласуется с опытными данными о кинетике реакции (I) как в прямом, так и в обратном направлении; при этом четко проявляется тормозящее влияние водорода на адсорбцию спирта [64].

Вдали от равновесия (при низких температурах, когда $l \rightarrow 0$) гидрирование ацетона протекает по механизму, представленному на схеме 3:

Схема 3

- 1) $H_2 + 2Z_H = 2Z_HH$,
- 2) $(CH_3)_2CO + Z_A = Z_A(CH_3)_2CO$,
- 3) $Z_A(CH_3)_2CO + Z_HH \rightarrow Z_A(CH_3)_2CONH + Z_H$,
- 4) $Z_A(CH_3)_2CONH + Z_HH \xrightarrow{\text{быстро}} Z_H(CH_3)_2CHONH + Z_A$,
- 5) $Z_H(CH_3)_2CHONH \xrightarrow{\text{быстро}} (CH_3)_2CHONH + Z_H$.

Кинетические и термодинамические характеристики
реакции гидрирования ацетона на металлах

Катализатор	\bar{d} металла, нм	$r \cdot 10^{17}$, моль/(м ² ·с)	E_L , кДж/моль	$k_L \cdot 10^{17}$, моль/(м ² ·с)	k_0 , моль/(м ² ·с)	$b_A \cdot 10^{-4}$, Па ⁻¹	q_A , кДж/моль	ΔS_A^0 , Дж/(моль·К)	q_C , кДж/моль
Pt/Al ₂ O ₃	3,9	44	31	65,4	0,38	7	12,5	-21	—
Ir/Al ₂ O ₃	6,8	11,7	71	2,5	$3 \cdot 10^4$	73,5	83	-191	—
Rh/Al ₂ O ₃	2,5	7,7	17	16	$6 \cdot 10^{-4}$	12	14	-22	—
Ni/Al ₂ O ₃	2,4	7,5	43	6,6	3,0	58,5	83	-214	—
Ru/Al ₂ O ₃	4,4	7,0	39	20	0,8	35	34	-72	40
Cu/Al ₂ O ₃	3,0	5,0	58	3,3	$3 \cdot 10^2$	120	80	-197	86
Co/Al ₂ O ₃	7,5	4,6	68	2,5	$9 \cdot 10^3$	150	81	-197	—
Pd/Al ₂ O ₃	5,0	Не активен							
Fe/Al ₂ O ₃	4,2	»							
Cu/Cr ₂ O ₃	23	30	70	132	$9,8 \cdot 10^5$	80	39	-77	92
Ni/Cr ₂ O ₃	11,5	15,3	26	21	$2,1 \cdot 10^{-2}$	10	24	-53	—
Ni-чернь	520	15,8	72	16,6	$2,5 \cdot 10^5$	12	32	-83	—
Co-чернь	28,4	3,0	80	2,2	$5,8 \cdot 10^5$	15	42	-112	—
Cu-чернь	1170	Не активен							
Au ***		$2 \cdot 10^{-4}$							

Примечание. Состав смеси: $P_A = 10$, $P_{H_2} = 50$ кПа.

* Вычислено при 364 К; ** вычислено при 337 К; *** приведены данные работы [44].

В этом случае уравнение (2) приобретает более простой вид [13, 15] (в нем отсутствует член, характеризующий протекание обратной реакции), и оно хорошо описывает данные о кинетике прямого процесса в присутствии всех исследованных катализаторов (см. табл. 3), за исключением Cu и Ru. При использовании Cu- и Ru-катализаторов следует учитывать наблюдаемое торможение реакции (1) образующимся изопропанолом и участие в реакции водорода, адсорбированного в молекулярной форме, что установлено нами методом программированной термодесорбции [15, 43]. Поэтому схему 3 необходимо несколько видоизменить (схема 4):

Схема 4

- 1) $H_2 + Z_H = Z_H H_2$,
- 2) $(CH_3)_2 CO + Z_A = Z_A (CH_3)_2 CO$,
- 3) $Z_A (CH_3)_2 CO + Z_H H_2 \rightleftharpoons Z_H (CH_3)_2 CHOH$,
- 4) $Z_H (CH_3)_2 CHOH = (CH_3)_2 CHOH + Z_H$.

Лимитирующей стадией здесь также является взаимодействие адсорбированных исходных веществ, в остальных стадиях устанавливается равновесие. Этому механизму (схема 4) отвечает кинетическое уравнение

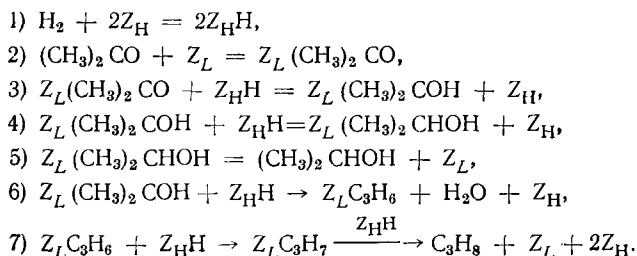
$$r = k_3 \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} \frac{b_{H_2} P_{H_2}}{1 + b_{H_2} P_{H_2} + b_C P_C},$$

которое хорошо описывает экспериментальные данные для Cu- и Ru-катализаторов [14, 15].

Изучение отдельных стадий механизма гидрирования ацетона на переходных металлах показало [65], что если при адсорбции кетона образуется реакционноспособный π -комплекс (I), то частичное восстановление последнего приводит только к изопропанолу. В случае адсорбции ацетона в виде донорно-акцепторного комплекса (II) происходит полное восстановление карбонильной группы молекулы кетона с отщеплением атома кислорода. Учитывая, что ацетон и другие кетоны представляют собой слабые льюисовские основания, такая перемена формы адсорбции и направления реакции была достигнута нами [69] благодаря применению бифункциональных катализаторов, содержащих кроме переходного

металла сильнокислотные льюисовские центры L , с которыми связывается кислород карбонильной группы за счет неподеленной электронной пары. Водород активируется на металле. Нами предложен [70] следующий двухмаршрутный механизм (схема 5) полного восстановления карбонильной группы ацетона (реакция (II)):

Схема 5



На стадиях 1—5, определяющих образование изопропанола, устанавливается равновесие. Стадия 3 является общей для синтеза спирта и углеводорода. Процесс полного гидрирования ацетона лимитируется стадией 6, в которой присоединение H-атома к адсорбированной полугидрированной форме ацетона сопровождается дегидратацией и образованием адсорбированного пропилена $\text{Z}_\text{L}\text{C}_3\text{H}_6$ в виде π -аллильного комплекса [71], который затем быстро в одну стадию гидрируется в пропан.

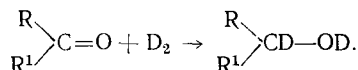
Схеме 5 соответствует кинетическое уравнение:

$$r = k_6 \frac{K_3 b_A P_A \sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}}{1 + b_A P_A (1 + K_3 \sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}) b_c P_c} \frac{\sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}}, \quad (3)$$

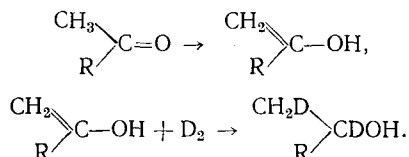
где k_6 — константа скорости лимитирующей стадии, K_3 — константа равновесия третьей стадии. Уравнение (3) хорошо описывает [70] экспериментальные данные по кинетике полного гидрирования ацетона в присутствии бифункционального катализатора.

В результате из экспериментальных данных для перечисленных в табл. 3 катализаторов были рассчитаны кинетические и термодинамические характеристики стадий механизмов реакций гидрирования ацетона, протекающих по схемам 2—5: константы скорости, адсорбционные коэффициенты, энергия активации, теплота (q_i) и энтропия (ΔS_i°) адсорбции, предэкспоненциальный множитель константы скорости. Анализ полученных величин позволил получить новые аргументы в пользу предложенных механизмов и найти зависимости между физико-химическими и каталитическими свойствами веществ, которые можно использовать при подборе и усовершенствовании катализаторов гидрирования карбонильных соединений. Эти закономерности будут рассмотрены ниже.

Механизм гидрирования ацетона и других кетонов изучали с помощью дейтерий-водородного обмена [2, 72—74]. Для описания взаимодействия дейтерия с карбонильными соединениями обычно используют [2, 72] два предельных механизма: «кетонный» и «енольный». Согласно кетонному механизму дейтерий присоединяется непосредственно к карбонильной группе:



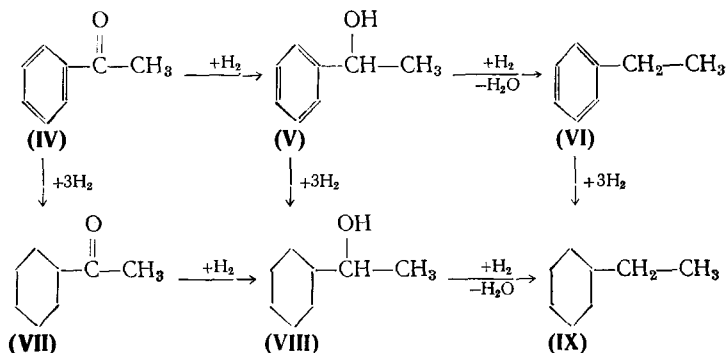
«Енольный» механизм предусматривает предварительную енолизацию кетона и последующее присоединение дейтерия по $\text{C}=\text{C}$ -связи:



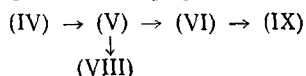
Согласно данным [73, 74], полученным при исследовании взаимодействия дейтерия с алициклическими кетонами в присутствии плавленого железного катализатора (в интервале температур от 323 до 483 К) «кетонный» и «енольный» механизмы реализуются в соотношении 1 : 1,5.

2. Гидрирование ацетофенона

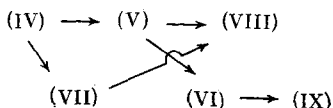
Гидрирование ацетофенона — сложный процесс, детальный механизм которого не изучен:



На основании расчета энергии адсорбции индексных групп Баландин с сотр. [75] предложил схемы превращения ацетофенона в присутствии Ni, Pt и Pd. На никеле процесс гидрирования протекает по схеме:



Для палладиевого катализатора схема остается той же, однако, вследствие большой разницы между энергиями адсорбции СО-группы и ароматического кольца, присоединение водорода к ядру на Pd довольно затруднено. На платине, так же как на никеле и палладии, наиболее легко гидрируется кето-группа. Вместе с тем реакционная способность ароматического кольца в присутствии Pt-катализатора становится выше, чем спиртовой группы, чего не наблюдалось [75] для Ni и Pd. Поэтому предполагается [75], что гидрирование ацетофенона будет протекать по схеме:



По активности в реакции гидрирования ацетофенона рассмотренные металлы располагаются в следующий ряд: Ni > Pd > Pt. Гидрогенолиз на указанных металлах должен протекать с большим трудом [75].

При гидрировании ацетофенона на промышленных катализаторах (Cu—Cr—Ba; Ni—Ti—Al) показано [76], что меднохромбариевый образец более селективен в отношении образования метилфенилкарбинола, а никельтитаналюминиевый более активен в отношении суммарного превращения ацетофенона. На указанных катализаторах процесс протекает по последовательной схеме: (IV) → (V) → (VI). Получено эмпирическое кинетическое уравнение и предложена математическая модель процесса [76].

3. Гидрирование алифатических и циклических кетонов

Кинетика гидрирования алифатических и алициклических кетонов в присутствии плавленого железного катализатора описывается степенным уравнением [77]:

$$r = kP_K P_{H_2}^{0,5}. \quad (4)$$

На основании кинетических данных для гидрирования октанона-2 предложена [78] следующая схема механизма, предусматривающая адсорбцию реагентов на одних и тех же центрах (Z) железного катализатора:

Схема 6

- 1) $H_2 + 2Z = 2ZH$,
- 2) $R^1COR^2 + Z = ZR^1COR^2$
- 3) $ZR^1COR^2 + ZH \rightarrow ZR^1C(OH)R^2$,
- 4) $ZR^1C(OH)R^2 + ZH = ZR^1CH(OH)R^2$,
- 5) $ZR^1CH(OH)R^2 = R^1CH(OH)R^2 + Z$.

Процесс лимитируется присоединением первого атома водорода к адсорбированной молекуле кетона; на остальных стадиях устанавливается равновесие. Уравнение (4) было использовано [77] для оптимизации процесса гидрирования алициклических кетонов (C_5 , C_6), образующихся при синтезе спиртов путем окисления высших парафинов.

С целью оптимизации процесса гидрирования фенола в производстве капролактама была изучена [79] кинетика присоединения водорода к молекулам фенола и циклогексанона. На основании кинетических измерений предложен [80] следующий механизм обратимого гидрирования циклогексанона в циклогексанол на никелевых катализаторах:

Схема 7

- 1) $H_2 + 2Z_H = 2Z_HH$,
- 2) $C_6H_{10}O + Z_K = Z_KC_6H_{10}O$,
- 3) $Z_KC_6H_{10}O + 2Z_HH \rightleftharpoons Z_KC_6H_{11}OH + 2Z_H$,
- 4) $Z_KC_6H_{11}OH = C_6H_{11}OH + Z_K$,

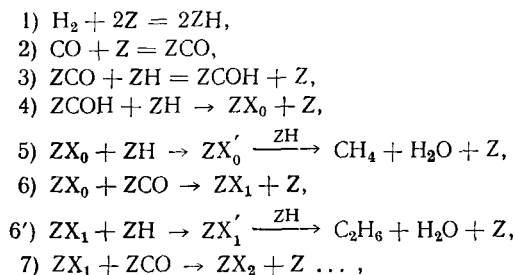
где Z_K и Z_H — центры адсорбции кетона и водорода соответственно. Считается, что присоединение двух атомов водорода к адсорбированной молекуле кетона происходит одновременно. Циклогексанон и водород адсорбируются на разных центрах (Z_K и Z_H) катализатора, поверхность которого рассматривается как эффективно однородная. Предложенное на основании этого механизма (схема 7) кинетическое уравнение хорошо описывает экспериментальные зависимости. Эти зависимости были положены в основу математической модели, использованной для оптимизации синтеза циклогексанола [81].

Механизмы гидрирования алифатических и циклических кетонов (схемы 6 и 7) в общем подобны механизму неполного гидрирования ацетона (схема 2), установленному нами, а кинетическое уравнение (2), предложенное нами для описания экспериментальных зависимостей, полученных при гидрировании ацетона, применимо и для описания кинетики гидрирования октанона-2, полученной в работе [78].

4. Гидрирование монооксида углерода

Гидрированию СО на металлах, приводящему в основном к образованию метана и высших углеводородов, посвящено множество исследований [36—38, 82—85]. Предложенные механизмы [86—88] относятся только к процессу метанирования СО и не учитывают одновременное образование гомологов метана. Механизм образования гомологов метана имеет общие стадии с механизмом синтеза самого метана, причем эти общие стадии влияют на скорость образования CH_4 .

Исследование реакций (VII), (VIII) на нанесенных металлических катализаторах различной природы (табл. 4) позволило нам предложить [89—92] следующий механизм гидрирования СО:



где адсорбированная частица ZX_0 — общее промежуточное соединение для образования всех продуктов. При ее взаимодействии с ZH получается метан (обрыв цепи), а реакция ZX_0 с углеродсодержащей частицей приводит к новой адсорбированной частице ZX_1 , ведущей к синтезу высших углеводородов (рост цепи).

Первые четыре стадии на схеме 8 определяют активность катализатора, остальные — селективность. Принимается, что на стадиях 1—3 устанавливается адсорбционное равновесие, а скорость суммарного процесса определяется стадией 4. Как происходит взаимодействие ZCOH с ZH , через промежуточное образование «енольной» формы формальдегида ZCHON или через образование поверхностного карбида ZC с выделением воды, несущественно для кинетики процесса.

Неясным является вопрос о составе и строении углеродсодержащих частиц, взаимодействующих с ZX_i . В ИК-спектрах, полученных в условиях катализа [84], обычно проявляются только полосы поглощения адсорбированных молекул CO , которые с нанесенными металлами образуют комплексы (см. уравнение (X)). Следовательно, поверхностные концентрации других углеродсодержащих промежуточных соединений можно считать пренебрежимо малыми.

Уравнение кинетики суммарного превращения CO (в соответствии со схемой 8) можно записать в виде

$$r = r_4 = k_4 \frac{K_3 b_{\text{CO}} P_{\text{CO}} b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{[1 + b_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} (1 + K_3 b_{\text{CO}} P_{\text{CO}})]^2}, \quad (5)$$

в котором k_4 — константа скорости лимитирующей стадии 4, K_3 — константа равновесия стадии 3, $b_i P_i$ — произведения адсорбционных коэффициентов на парциальные давления реагентов. Уравнение (5) количественно описывает экспериментальные зависимости для всех изученных нами катализаторов и согласуется с кинетическими результатами, по-

Таблица 4

Удельная каталитическая активность и селективность металлических катализаторов в отношении гидрирования CO

Катализатор	\bar{d} металла, нм	$r \cdot 10^7$, * моль/(м ² ·с)	Селективность по метану, S_{CH_4}
Ru/Al ₂ O ₃	4,4	6,7	0,872
Rh/Al ₂ O ₃	2,5	5,5	0,943
Co/Al ₂ O ₃	7,5	5,04	0,940
Ni/Al ₂ O ₃	2,4	4,7	0,957
Ni/Cr ₂ O ₃	11,5	4,7	1,0
Pt/Al ₂ O ₃	3,9	0,4	0,99
Ir/Al ₂ O ₃	6,8	0,2	1,0
Pd/Al ₂ O ₃	5,0	0,1	1,0
Fe/Al ₂ O ₃	4,2	Не активен	—
Cu/Al ₂ O ₃	3,4	Не активен	—

Примечание. Состав смеси: $P_{\text{CO}} = 20$, $P_{\text{H}_2} = 50$ кПа.

* Вычислено при 548 К.

лученными в других работах [86, 87, 93]. По температурной зависимости b_{CO} были рассчитаны [90, 91] теплоты адсорбции CO (q_{CO}) на металлах, согласующиеся с величинами q_{CO} , найденными другими методами [23].

Исходя из схемы 8 можно записать следующее выражение для селективности процесса по метану S_{CH_4} [89, 91, 92]:

$$S_{CH_4} = r_5 / (r_5 + r_6) = [1 + (k_6 b_{CO} P_{CO} / k_5 \sqrt{b_{H_2} P_{H_2}})]^{-1}, \quad (6)$$

где r_i , k_i — скорости и константы скоростей стадий 5 и 6.

Селективность по высшим углеводородам S_{C_n} равна $1 - S_{CH_4}$. Следовательно,

$$S_{C_n} = \frac{k_6 b_{CO} P_{CO} / k_5 \sqrt{b_{H_2} P_{H_2}}}{1 + (k_6 b_{CO} P_{CO} / k_5 \sqrt{b_{H_2} P_{H_2}})}. \quad (7)$$

Выражения (6) и (7) приводят к кинетическим уравнениям, описывающим процессы гидрирования CO до метана и высших углеводородов (синтез Фишера — Тропша):

$$r_{CH_4} = r S_{CH_4}, \quad r_{C_n} = r S_{C_n}, \quad (8)$$

которые хорошо описывают экспериментальные данные [89, 91].

Скорость образования индивидуальных углеводородов можно вычислить, пользуясь уравнением (8) и уравнением Шульца — Флори [84]:

$$c_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1}, \quad (9)$$

где c_n — концентрация углеводорода с числом атомов углерода, равным n . Коэффициент α , который обычно находят эмпирически по распределению продуктов [84], есть вероятность образования высшего углеводорода, т. е. отношение скорости продолжения цепи ($r_{пр}$) к сумме скоростей продолжения и обрыва цепи ($r_{об}$):

$$\alpha = r_{пр} / (r_{пр} + r_{об}) = r_6 / (r_6 + r_5). \quad (10)$$

Из соотношения (10) вытекает физический смысл коэффициента α , состоящий в том, что в выражении (9) $\alpha = S_{C_n}$:

$$\alpha = [1 + \beta (\sqrt{P_{H_2}} / P_{CO})]^{-1}, \quad (11)$$

где

$$\beta = k_5 \sqrt{b_{H_2}} / k_6 b_{CO}.$$

Таким образом, предложенный механизм гидрирования CO (схема 8) и соответствующее ему кинетическое уравнение (5) позволяют расшифровать коэффициент α через константы скорости (равновесия) элементарных стадий.

В. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ КЕТОНОВ

1. Каталитическая активность

Имеющиеся данные по эмпирическому подбору катализаторов для гидрирования карбонильных соединений приведены в обзоре [1].

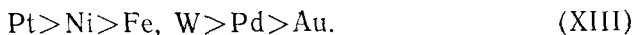
Установленные нами механизмы реакций гидрирования ацетона позволяют подойти к рациональному подбору и усовершенствованию катализаторов селективного гидрирования карбонильных соединений.

Из данных табл. 3 видно, что удельная каталитическая активность r (скорость реакции (1)) уменьшается в ряду:

$$\begin{aligned} & Pt/Al_2O_3 > Cu/Cr_2O_3 > Ni\text{-чернь} > Ni/Cr_2O_3 > \\ & > Ir/Al_2O_3 > Rh/Al_2O_3 > Ni/Al_2O_3 > Ru/Al_2O_3 > \\ & > Cu/Al_2O_3 > Co/Al_2O_3 > Co\text{-чернь} \gg Fe/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Cu\text{-чернь}. \end{aligned} \quad (XII)$$

Последние три члена этого ряда не проявляли активности в реакции (1); причины этого рассмотрены в работах [13, 14].

Ряд (XII) качественно согласуется с найденной в работе [44] последовательностью активности металлических пленок:



Необходимо однако отметить, что при сравнении и интерпретации рядов активности металлов в реакциях низкотемпературного гидрирования (и подобных процессах) возникает следующая проблема. В ходе этих процессов не происходит значительного воздействия реакционной среды на катализаторы, нивелирующего различия между образцами одинакового химического состава, но обладающими разной дисперсностью, как это имеет место, например, во многих реакциях окисления [67], протекающих при более высоких температурах. Чем меньше размеры кристалла, тем выше координационная ненасыщенность поверхностных М-центров и их сродство к реагентам. Об этом свидетельствует, в частности, увеличение теплоты адсорбции ацетона (q_A) с уменьшением среднего размера частиц металла \bar{d} (рис. 3). Последнее согласуется с результатами многочисленных квантовохимических расчетов [94], показывающих, что при переходе от небольших кластеров к крупным кристаллам когезионная связь металл—металл упрочняется, а адгезионная связь металл—адсорбат ослабевает, причем насыщение достигается в области $\sim 10\text{--}20$ нм. Зависимости подобного рода, по-видимому, характерны для низкотемпературных «структурно-чувствительных» (по Будару [95]) процессов гидрирования и других реакций.

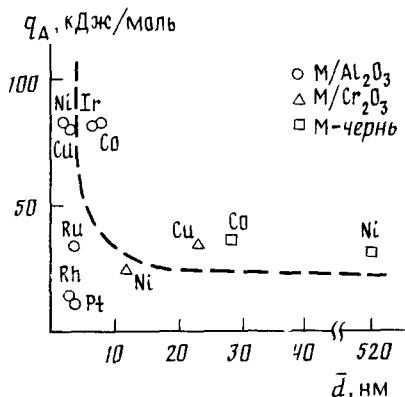


Рис. 3. Зависимость теплоты адсорбции ацетона от дисперсности металла

С увеличением теплоты адсорбции ацетона (q_A) энтропия адсорбции падает — имеет место термодинамический компенсационный эффект [15, 62]: чем больше теплота адсорбции, тем более отрицательна энтропия (ΔS_A°) (менее подвижны адсорбированные частицы). Но даже и при наличии такого эффекта влияние дисперсности металла на величину адсорбционного коэффициента ацетона (b_A) значительно (оно исчезает лишь при переходе к крупным кристаллам). Поэтому положение металла в ряду активности зависит как от его химической природы, так и от его дисперсности.

Для таких «структурно-чувствительных» реакций, как гидрирование карбонильной группы кетонов, роль дисперсности металла может проявляться не только в ее влиянии на энергию связи реагентов с поверхностью. От размеров микрострукстуры может зависеть вероятность многоточечной адсорбции сложных молекул гидрируемого соединения и активированных комплексов (см. рис. 2). Кроме того, следует учитывать влияние химической природы носителя на активность как вследствие взаимодействия металла с носителем, так и вследствие активации субстрата на участках носителя, прилегающих к металлу. Способность водорода, адсорбированного на металле, мигрировать на соседние участки оксидного носителя хорошо известна [96]. Этим можно объяснить тот факт, что катализатор $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, обладая примерно теми же значениями коэффициентов адсорбции b_A и b_{H_2} , что и $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, характеризу-

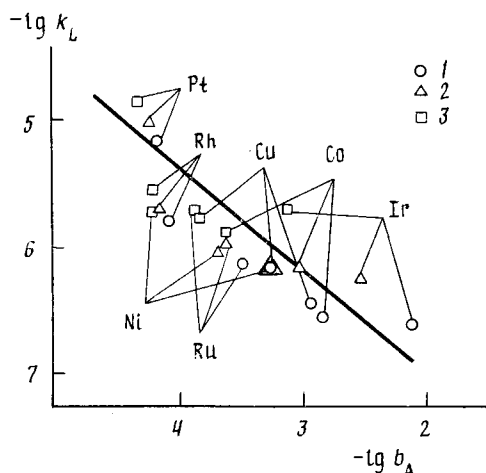


Рис. 4

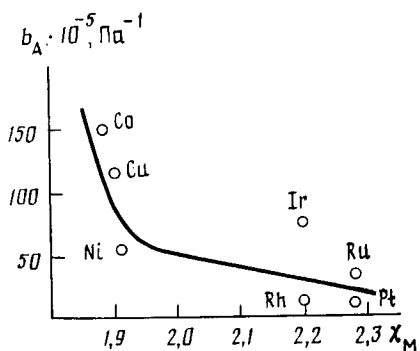


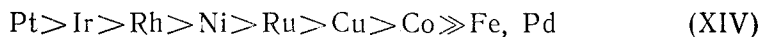
Рис. 5

Рис. 4. Зависимость константы скорости лимитирующей стадии гидрирования ацетона от величины адсорбционного коэффициента ацетона при 337 (1), 348 (2) и 364 К (3)

Рис. 5. Зависимость между адсорбционным коэффициентом ацетона (337 К) для металлов, нанесенных на Al_2O_3 , и электроотрицательностью металлов по Полингу

еся существенно (в 40—50 раз) большей величиной константы скорости лимитирующей стадии k_L (см. табл. 3).

В случае металлов, нанесенных на один и тот же носитель ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и обладающих примерно одинаковой дисперсностью ($\bar{d} \approx 3\text{--}7$ нм), удельная каталитическая активность r уменьшается в такой последовательности:



Этот ряд может быть естественно истолкован на основании предложенного механизма гидрирования ацетона (см. схему 2). На скорость определяющей стадии 3 происходит разрыв связей кетона и H_2 с поверхностью. Поэтому следует ожидать уменьшения константы скорости лимитирующей стадии с ростом прочности адсорбционной связи реагент—металл. Из рис. 4 видно, что k_L действительно падает с увеличением b_A . В свою очередь, b_A закономерно уменьшается с ростом электроотрицательности металла χ_M (рис. 5). Это объясняется преобладающей ролью дативного взаимодействия при образовании адсорбционного π -комплекса (I): при увеличении χ_M энергия этого взаимодействия уменьшается, так как падает способность металла отдавать электроны адсорбирующейся молекуле кетона.

Тот факт, что $\lg k_L$ удовлетворительно коррелирует только с прочностью связи ацетона, объясняется следующим. Запишем для k_L соотношение Бренстеда—Темкина:

$$k_L = gK_L^\alpha, \quad (12)$$

где g и α — постоянные, K_L — константа равновесия стадии 3 (схема 2). В свою очередь $K_L = b_{\text{AH}}K/b_A\sqrt{b_{\text{H}_2}}$ (b_{AH} — адсорбционный коэффициент полугидрированной формы $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$; K — не зависящая от катализатора константа равновесия газовой реакции $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 0,5\text{H}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{COH}$). Поскольку на стадии 3 (схема 2) происходит разрыв связи M—H и образование аналогичной σ -связи M—C в промежуточном соединении $(\text{CH}_3)_2\text{C—OH}$, можно допустить, что отношение $b_{\text{AH}}/\sqrt{b_{\text{H}_2}}$ мало изменяется

|
M

при переходе от одного металла к другому. Поэтому $K_L \approx (\text{const})b_A^{-1}$, так что

$$k_L = g(\text{const})b_A^{-\alpha} = (\text{const}')b_A^{-\alpha}. \quad (13)$$

По наклону прямой $\lg k_L = f(\lg b_A)$ (рис. 4) можно найти коэффициент переноса α , который оказался равным 0,7, что близко к типичному значению $\alpha = 0,5$.

При сопоставлении скоростей суммарной реакции (I) на разных металлах следует использовать кинетическое уравнение (2), которое можно представить в виде $r = k\theta_A\theta_H$ (θ_A — степень заполнения поверхности ацетоном). Поскольку для выбранных условий (табл. 3) в большинстве случаев достигалось насыщение активных центров Z_H водородом ($\theta_H \approx 1$), то $r = k_L\theta_A$.

Рассмотрим зависимость r от теплоты адсорбции ацетона q_A . Дифференцируя $\ln r$ по q_A и приравнявая производную $d \ln r / dq_A$ нулю, по-

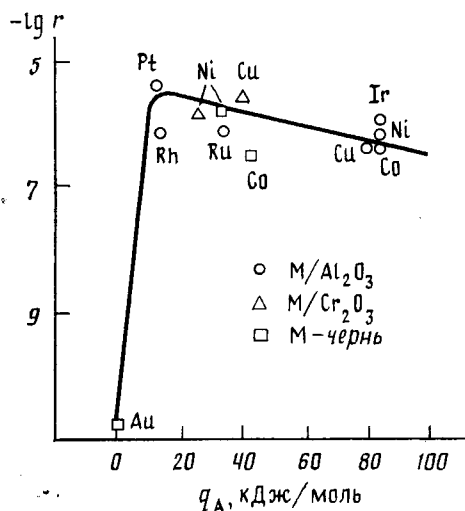


Рис. 6. Зависимость каталитической активности металлов в отношении гидрирования ацетона при 364 К от теплоты адсорбции кетона

лучаем (с учетом уравнения (13)) условие оптимума $(\theta_A)_{\text{опт}} = 1 - \alpha$. Это означает, что наибольшая скорость гидрирования достигается при степени заполнения центров Z_A ацетоном, равной $1 - \alpha$. Этому соответствует оптимальное значение адсорбционного коэффициента ацетона

$$(b_A)_{\text{опт}} = [(\theta_A)_{\text{опт}} / (1 - (\theta_A)_{\text{опт}})] P_A^{-1} = [(1 - \alpha) / \alpha] P_A^{-1}.$$

Рассчитанная величина $(b_A)_{\text{опт}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ близка к экспериментальному значению b_A для Pt ($6 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ при 364 К), что объясняет первое место Pt в ряду (XIV). При значениях энергии связи ацетон—металл, превышающих оптимальное значение, активность должна падать, а при $q_A < (q_A)_{\text{опт}}$ активность возрастает с увеличением q_A , что и наблюдается в действительности (рис. 6).

При гидрировании циклопентанона на металлических пленках [97] имеет место следующий ряд активности металлов: $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{W} > \text{Ni}$, который в общем подобен последовательностям (XII) и (XIV) (за исключением положения Pd). Это дает основание предположить, что закономерности, установленные при гидрировании ацетона, достаточно типичны для реакций соединений этого класса.

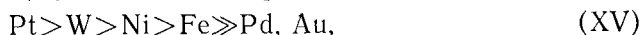
2. Селективность

На металлических катализаторах наряду с реакциями гидрирования типа (I) может происходить полное восстановление кетонов с образованием соответствующих углеводородов (реакция (II)). Этот процесс аналогичен синтезу метана из CO и H_2 .

При гидрировании ацетона в интервале температур от 300 до 370 К на нанесенных металлах образование пропана наблюдали [15] в начальный период реакции только на Pt (селективность по C_3H_8 составля-

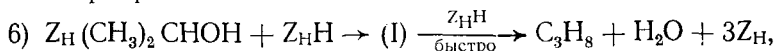
ла 100%) и на Ir. В последнем случае среди продуктов обнаружены пропан и изопропанол.

При катализе на металлических пленках [44] активность металлов в отношении реакции (II) уменьшается в ряду:



который подобен ряду активности (XIV) в отношении суммарного процесса гидрирования ацетона.

Для истолкования селективности по C_3H_8 достаточно дополнить схему 3 сложной стадией дальнейшего взаимодействия адсорбированного спирта с адсорбированными H-атомами:



где (I) — промежуточное соединение.

Тогда селективность по углеводороду будет равна:

$$S_{\text{C}_3\text{H}_8} = k_6\theta_{\text{H}}/(k_6\theta_{\text{H}} + k_5).$$

При достаточно высоких значениях P_{H_2} , когда $\theta_{\text{H}} \approx 1$, получим

$$S_{\text{C}_3\text{H}_8} = [1 + (k_5/k_6)]^{-1}.$$

Величины k_5 и k_6 одинаково зависят от энергии связи молекулы спирта с поверхностью, так что отношение k_5/k_6 от этой энергии не зависит. В то же время константа k_5 не зависит и от энергии связи M—H, тогда как k_6 возрастает при ослаблении этой связи. Следовательно, селективность по пропану равна:

$$S_{\text{C}_3\text{H}_8} = [1 + \exp(\alpha q_{\text{H}_2}/2RT) (\text{const})]^{-1}. \quad (20)$$

В соответствии с уравнением (20) следует ожидать образования углеводородов при гидрировании кетонов на металлах, наиболее слабо связывающих водород. Среди нанесенных катализаторов, испытанных в реакции гидрирования ацетона, такими металлами являются Pt, Ir, Cu. Факт образования пропана только на Pt и Ir указывает на то, что обязательным условием является также участие в стадии 6 атомарного водорода (на Cu водород адсорбируется в виде молекул [43]).

Активность r переходных металлов в отношении суммарного процесса гидрирования ацетона уменьшается с ростом теплоты адсорбции кетона q_{A} (рис. 6). Сопоставление величин q_{A} с известными [23] значениями q_{H_2} показывает, что значения q_{A} и q_{H_2} изменяются в общем симбатно. Поэтому активность металлов r падает с ростом q_{H_2} . Поскольку согласно уравнению (20) $S_{\text{C}_3\text{H}_8}$ также уменьшается с ростом q_{H_2} , следует ожидать сходства рядов общей активности металлов и рядов активности в отношении реакции (II), что и наблюдается в действительности (сравни ряды (XIV) и (XV)).

Глубокому гидрированию кетонов способствует наличие слабо связанного с поверхностью металла атомарного водорода. При переходе от нанесенного металла к пленке прочность связи M—H должна уменьшаться вследствие увеличения размера кристаллов металла. Этим можно объяснить тот факт, что в случае металлических пленок образование пропана удалось зафиксировать на большем числе металлов, чем в случае нанесенных катализаторов, обладающих высокой дисперсностью.

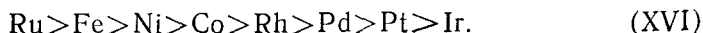
Из соотношения (20) следует, что с ростом температуры селективность по углеводороду должна повышаться. Это также согласуется с экспериментальными данными [44].

VI. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

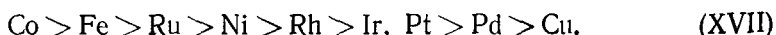
1. Каталитическая активность

Данные об удельной каталитической активности большого числа переходных металлов в отношении суммарного превращения CO получены в работах [86—88]. Активность нанесенных на Al_2O_3 металлов, измерен-

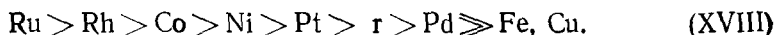
ная при атмосферном давлении и 548 К, [86], уменьшается в ряду



Ряд активности металлов, нанесенных на SiO_2 , несколько иной [88]:

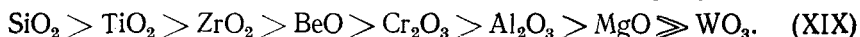


Полученные нами [98] данные об удельной каталитической активности металлических катализаторов в отношении гидрирования CO , а также селективность по CH_4 представлены в табл. 4. Видно, что при 548 К активность металлов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и обладающих примерно одинаковой дисперсностью ($\sim 2\text{--}7$ нм), падает в ряду:

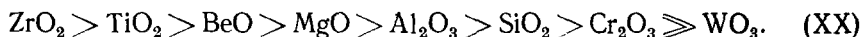


В общем ряды (XVI)—(XVIII) сходны: среди металлов VIII группы наиболее активны металлы подгруппы железа и рутений, а наименее активны — Pt, Pd и Ir. Ряды активности, аналогичные ряду (XVIII), установленные при атмосферном и повышенном давлениях, описаны в работах [82, 99].

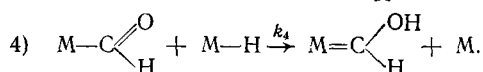
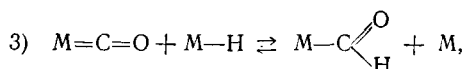
Каталитическая активность нанесенных кобальтовых катализаторов в синтезе Фишера—Тропша при 540 К уменьшается в ряду носителей:



При той же температуре активность нанесенных никелевых катализаторов падает в ряду носителей:



Изменение активности металлов в ряду (XVIII) можно объяснить на основании механизма гидрирования CO (схема 8). Для этого конкретизируем химизм стадий 3 и 4. Если исходить из того, что ключевое промежуточное соединение ZX_0 представляет собой адсорбированную «енольную» форму формальдегида [82], то указанные стадии можно записать в виде:



При низких температурах, при которых получен ряд активности (XVIII), степень заполнения поверхности молекулами CO (θ_{CO}) близка к 1. В этом случае уравнение (5) принимает форму

$$r = k_4 K_3 b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} (b_{\text{CO}} P_{\text{CO}})^{-1}. \quad (14)$$

Рассмотрим зависимость констант этого уравнения от тепловых эффектов стадий, полагая что в ряду однотипных катализаторов энтропийные члены примерно постоянны. Очевидно, что

$$b_{\text{CO}}^{-1} \sim \exp(-q_{\text{CO}}/RT), \quad (15)$$

$$b_{\text{H}_2} \sim \exp(q_{\text{H}_2}/RT). \quad (16)$$

Поскольку на стадии 3 происходит разрыв связи $\text{M}-\text{H}$ и частично — связи $\text{M}=\text{C}$, то

$$K_3 \sim \exp(-q_{\text{CO}}/2RT - q_{\text{H}_2}/2RT). \quad (17)$$

Для константы равновесия 4 имеем:

$$K_4 \sim \exp(q_{\text{CO}}/2RT - q_{\text{H}_2}/2RT),$$

Исходя из соотношения Бренстеда—Темкина для константы скорости этой стадии можно записать

$$k_4 \sim \exp(\alpha q_{\text{CO}}/2RT - \alpha q_{\text{H}_2}/2RT) \quad (18)$$

где α — коэффициент переноса, обычно равный 0,5.

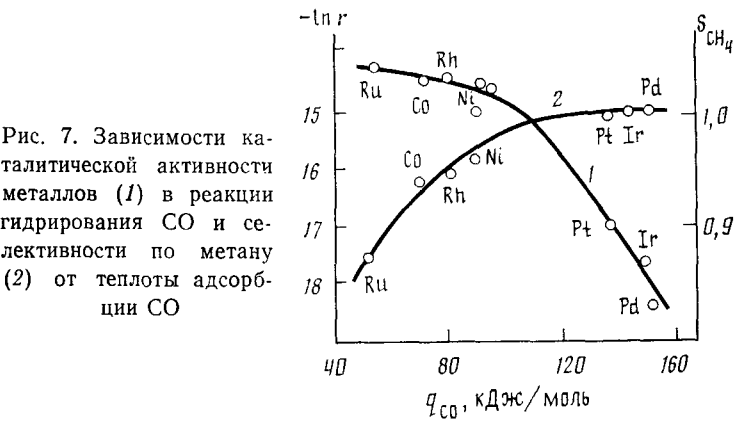
Подставляя выражения (15)–(18) в уравнение (14) и учитывая, что сравнение производится при постоянных P_i , получаем (при $\alpha=0,5$):

$$\ln r \sim -1,25(q_{CO}/RT) + 0,25(q_{H_2}/RT).$$

Поскольку абсолютное значение численного коэффициента перед q_{CO} намного больше, чем перед q_{H_2} , и кроме того $q_{CO} > q_{H_2}$ [23, 42], то можно записать

$$\ln r \approx -1,25(q_{CO}/RT) + \text{const}, \tag{19}$$

т. е. каталитическая активность должна уменьшаться с ростом теплоты адсорбции CO, что качественно подтверждается данными рис. 7.



В свою очередь, q_{CO} зависит от среднего размера частиц металла \bar{d} : чем меньше \bar{d} , тем выше q_{CO} . Очевидно, влияние носителей (см. ряды (XIX) и (XX)) на активность данного металла проявляется прежде всего в изменении дисперсности нанесенного М, от которой зависит теп-

Таблица 5
Удельная каталитическая активность и селективность нанесенных металлических катализаторов в процессе гидрирования CO

Носитель	\bar{d} металла, нм	$r \cdot 10^{2*}$, моль/(м ² ·с)	Селективность по высшим углеводородам, S_{C_n} , %
Катализатор Co			
SiO ₂	38	52	26
TiO ₂	46	9,0	17
ZrO ₂	33	8,4	50
BeO	18	5,5	38
Cr ₂ O ₃	15	5,3	30
Al ₂ O ₃	6	4,3	30
MgO	3	1,0	46
WO ₃	60	<1	0
Катализатор Ni			
ZrO ₂	97	262	66
TiO ₂	103	54	32
BeO	21	27	36
MgO	1	23	43
Al ₂ O ₃	2	11,4	54
SiO ₂	6	3,2	36
Cr ₂ O ₃	12	1,9	44
WO ₃	181	<1	0

Примечание. Состав смеси: $P_{CO}=20$, $P_{H_2}=50$ кПа.

* Получено при 540 К.

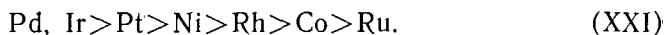
лота адсорбции СО. С увеличением \bar{d} r сначала растет, так как при этом происходит уменьшение q_{CO} , достигая максимального значения в присутствии Co/SiO_2 ($\bar{d}=38$ нм) и Ni/ZrO_2 ($\bar{d}=97$ нм) (табл. 5), а затем при дальнейшем увеличении \bar{d} связь $\text{M}-\text{CO}$, по-видимому, ослабевает настолько, что r падает в присутствии Co/TiO_2 ($\bar{d}=46$ нм) и Co/WO_3 ($\bar{d}=60$ нм). То же относится и к Ni-катализаторам: на образцах Ni/TiO_2 ($\bar{d}=103$ нм) и Ni/WO_3 ($\bar{d}=181$ нм) величина r падает. Аналогичную зависимость активности металла от дисперсности наблюдали в работах [68, 100]. Кроме того, с повышением дисперсности Co , нанесенного на один и тот же носитель, увеличивался выход кислородсодержащих соединений (в основном, этанола) [100].

Коэффициент α в распределении Шульца—Флори также уменьшается с ростом дисперсности металла.

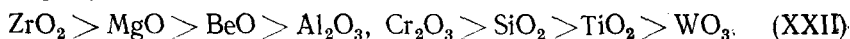
Если учесть уравнение (7) и тот факт, что q_{CO} растет с уменьшением \bar{d} , то описанные выше зависимости r и α от \bar{d} становятся аналогичными зависимостям r и S_{CH_4} от q_{CO} , полученным при варьировании химической природы металла (см. рис. 7).

2. Селективность

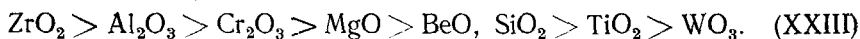
Из данных табл. 4 видно, что селективность гидрирования СО по метану уменьшается (а по высшим углеводородам возрастает) в ряду металлических катализаторов:



Селективность по высшим углеводородам S_{C_n} Co-катализаторов изменяется в ряду носителей:



а Ni-катализаторов в ряду:



Сопоставление рядов (XVIII) и (XXI) показывает, что между активностью и селективностью по метану S_{CH_4} наблюдается антибатная зависимость: чем выше r , тем меньше S_{CH_4} (рис. 8). В работе [92], где впервые отмечена эта эмпирическая зависимость, показано, что выражение для селективности по CH_4 можно представить в виде: $S_{\text{CH}_4} = (1 + \eta)^{-1}$, где $\eta = r_6/r_5$ — отношение скоростей стадий 6 и 5 в механизме гидрирования СО (схема 8). Учитывая, что при переходе от одного металла к другому изменения η связаны главным образом с изменениями констант скорости (k_6 и k_5) указанных стадий, причем образование ZX'_6 и ZX_1 не включает появления новых связей с катализатором (идет присоединение Н к адсорбированной частице или внедрение СО по связи $\text{M}-\text{C}$), получаем [92, 98]:

$$S_{\text{CH}_4} = [1 + \text{const}' \cdot \exp(-\alpha q_{\text{CO}}/RT)]^{-1} \quad (21)$$

(предполагается, что изменения q_{CO} преобладают над изменениями q_{H_2}). Из уравнения (21) следует, что селективность по CH_4 должна возрастать (а селективность по высшим углеводородам уменьшаться) с увеличением q_{CO} , что и наблюдается в действительности (см. рис. 7). Совместное решение уравнений (19) и (21) приводит (после исключения из них q_{CO}) к выражению [92, 98]:

$$S_{\text{CH}_4} = (1 + Br^c)^{-1} \quad (22)$$

(B и c — постоянные). Соотношение (22) объясняет наблюдаемый противоположный ход изменений активности и S_{CH_4} (см. рис. 8). Кроме того, из уравнения (22) (в соответствии с экспериментальными данными [98]) следует, что при $r \rightarrow 0$ $S_{\text{CH}_4} \rightarrow 1$, а при $r \rightarrow \infty$ $S_{\text{CH}_4} \rightarrow 0$.

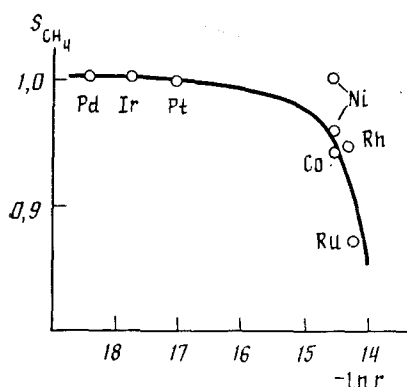


Рис. 8

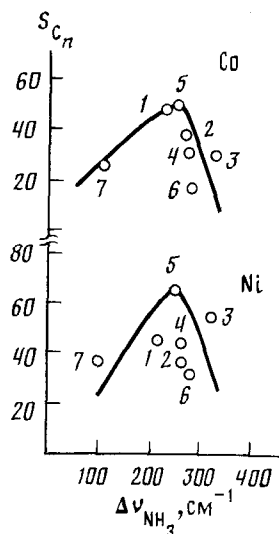


Рис. 9

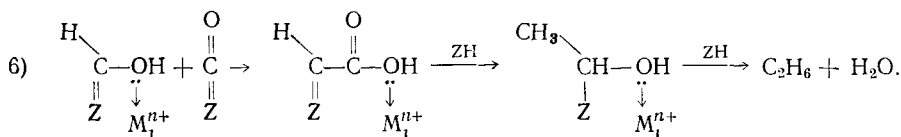
Рис. 8. Связь между активностью и селективностью металлов в реакции гидрирования CO

Рис. 9. Зависимость селективности нанесенных Ni- и Co-катализаторов от кислотности носителей
Носители: 1 — MgO, 2 — BeO, 3 — Al₂O₃, 4 — Cr₂O₃, 5 — ZrO₂, 6 — TiO₂, 7 — SiO₂

Рассмотренные зависимости относятся к случаю, когда выполняется нормальное распределение Шульца—Флори и когда носитель металла можно считать инертным.

Для одного и того же металла, нанесенного на различные носители (см. ряды (XXII) и (XXIII)), изменения q_{CO} обусловлены различной дисперсностью M , так что следует в соответствии с уравнением (21) ожидать и наличия зависимости S_{CN} от \bar{d} , что наблюдается в действительности как для Co-, так и для Ni-катализаторов (см. табл. 5). Однако изменения S_{CN} вызваны не только изменением дисперсности металла, а следовательно, и различной величиной q_{CO} . В каждой группе катализаторов, нанесенных на различные носители (см. табл. 5), можно выделить образцы M/L (L — носитель), обладающие практически одинаковой дисперсностью, а следовательно, и приблизительно одинаковыми теплотами адсорбции q_{CO} . Вместе с тем, селективность S_{CN} таких катализаторов различается на 24—34%. Это означает, что последующие превращения промежуточного соединения ZX_0 протекают уже при непосредственном участии носителя (по-видимому, на границе раздела металл—носитель [101]).

В соответствии с механизмом гидрирования CO (схема 8) предполагается, что рост углеводородной цепи происходит путем взаимодействия адсорбционного комплекса $ZCHON$ (ZX_0) с ZCO , при этом комплекс $ZCHON$ может быть частично связан с носителем (льюисовская кислота) за счет взаимодействия неподеленной электронной пары кислорода с катионом носителя (M_1^{n+}):



Тогда скорость стадии 6 и, следовательно, S_{CN} должны зависеть от кислотности носителя. Экспериментальные данные показывают, что такая связь действительно существует (рис. 9): с увеличением кислотности

(повышением частоты колебаний аммиака, адсорбированного на $(M_1^{n+})_xO_y$ [102]) селективность по высшим углеводородам возрастает, достигая максимального значения в случае M/ZrO_2 . Дальнейшее увеличение кислотности носителя приводит к уменьшению S_{C_n} , причем катализаторы, нанесенные на носители, обладающие наибольшей кислотностью (M/WO_3), проявляют 100%-ную селективность по CH_4 . Существование оптимального значения кислотности объясняется тем, что при слишком прочной и при слишком слабой связи комплекса $ZCHON$ с M_1^{n+} вероятность процесса гидроконденсации будет снижаться.

В этом случае для селективности синтеза Фишера—Тропша можно записать следующее соотношение:

$$S_{C_n} = S_{C_n}(q_{CO}) + S_{C_n}(q_L),$$

где $S_{C_n}(q_{CO})$ — вклад в селективность, определяемый только теплотой адсорбции CO , $S_{C_n}(q_L)$ — доля селективности, зависящая от энергии кислотно-основного взаимодействия.

VII. ГИДРИРОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ

Гидрирование предельных альдегидов имеет важное практическое значение для получения первичных спиртов, главным образом *n*-пропанола, *n*-бутанола, изобутанола и некоторых высших спиртов:



Реакция (XXIV) является завершающей стадией получения спиртов методом оксосинтеза из олефинов, CO и H_2 . Процесс гидрирования, как правило, проводят на том же катализаторе (Co /кизельгур), который используют для оксосинтеза. Кроме того, для гидрирования альдегидов применяют $Ni-Cu-Cr$ - [103] и $Cu-Zn-Al$ - (синтез метанола из CO и H_2) [104], $Ni-Cr$ - и $Cu-Cr$ -катализаторы [105], а также смешанные катализаторы на основе платиновых металлов [106]. Детальный механизм реакции (XXIV) не изучен.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на изложенных в обзоре данных по механизму и кинетике гидрирования различных карбонильных соединений и CO , можно сделать некоторые обобщения, необходимые для рационального подбора катализаторов и предвидения каталитического действия веществ в таких реакциях.

Активность и селективность металлических катализаторов существенно зависят от энергии связи (q_R) между гидрируемой молекулой R и катализатором. При сходстве общего характера изменения каталитической активности от прочности связи металл— R оптимальные значения q_R существенно зависят от природы гидрируемой молекулы: $(q_{CO})_{opt} \gg (q_{кетон})_{opt}$. Вследствие этого для реакций гидрирования кетонов и CO наблюдается противоположный ход изменений активности переходных металлов в зависимости от их положения в таблице Д. И. Менделеева [107].

Величину q_R можно варьировать, изменяя либо химическую природу металла, либо его дисперсность. В свою очередь размеры кристаллов можно регулировать путем введения различных добавок [107] или изменением условий восстановления оксидов металлов [61].

Следовательно, для «структурно-чувствительных» реакций гидрирования карбонильных соединений и CO , когда различия в адсорбционной и каталитической активности не уничтожаются под воздействием реакционной среды, неодинаковая дисперсность M оказывает столь же сильное действие на каталитические свойства, что и химическая природа металла. Другим фактором, определяющим активность и избирательность нанесенных металлов, может быть изменение q_{CO} под влиянием «силь-

ного взаимодействия металл — носитель» (СВМН) [108, 109]. Эффект СВМН проявляется, как правило, при малых \bar{d} (< 2 нм [109]) и при наличии у катионов носителя M_1^{n+} способности к изменению степени окисления.

Селективность гидрирования карбонильных соединений в значительной мере зависит от формы адсорбции гидрируемой молекулы, которая в свою очередь определяется химическим составом катализатора. Так, при образовании «плоского» π -комплекса (I) ацетон гидрируется только до изопропанола, а переход к «перпендикулярной» алкоксильной структуре (II) способствует полному восстановлению кетонов у углеводов [69].

Молекула СО также адсорбируется в разных формах в зависимости от природы катализатора. На переходных металлах, где монооксид углерода может образовывать мостиковые и линейные структуры (см. реакцию (X)), вследствие преобладания дативной связи [110] ослабляется связь углерод—кислород. Поэтому основными продуктами гидрирования СО на переходных металлах являются углеводороды. На оксидах переходных металлов (Ni, Cu, Zn, Cr) наблюдается преимущественное образование кислородсодержащих соединений. Такое направление процесса определяется образованием донорно-акцепторной связи $CO-M_xO_y$. В этом случае наблюдается упрочнение связи C—O и ослабление связи M—C [110].

Перечисленные выше общие закономерности протекания реакций селективного гетерогенно-каталитического гидрирования карбонильных соединений и СО помогут в дальнейшем обобщить новые экспериментальные результаты, касающиеся частных реакций, и послужат основой для целенаправленного рационального подбора селективных катализаторов для этих процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокольская А. М. // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1972. С. 317.
2. Сокольский Д. В., Сокольская А. М. Металлы — катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука, 1970. 434 с.
3. Пак А. М., Сокольский Д. В. Селективное гидрирование непредельных оксосоединений. Алма-Ата: Наука, 1983. 229 с.
4. Ляшенко А. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1975.
5. Павленко Н. В. // Катализ и катализаторы / Под ред. В. М. Власенко. Киев: Наук. думка, 1983. С. 55.
6. Прохоренко Е. В., Павленко Н. В. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 6. С. 54.
7. Сталл Д., Вэстрем Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
8. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 458 с.
9. Blyholder G., Wyatt W. V. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 1745.
10. Young R. P., Sheppard N. // J. Catal. 1971. V. 20. P. 333.
11. Сокольский Д. В., Воздвиженский В. Ф., Куанышев А. Ш., Ляшенко А. И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. С. 887.
12. Воздвиженский В. Ф., Куанышев А. Ш. // Взаимодействие карбонилсодержащих соединений с катализаторами гидрирования. Алма-Ата: Наука, 1981. Т. 26. С. 83.
13. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И., Тельбиз Г. М. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 115.
14. Трипольский А. И., Павленко Н. В., Голодец Г. И. // Там же. 1985. Т. 26. С. 1131.
15. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. С. 698.
16. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И. // Там же. 1985. Т. 21. С. 329.
17. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972. 485 с.
18. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. Т. 1. М.: Мир, 1982. 643 с.
19. Blyholder G., Neff L. D. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 893.
20. Голодец Г. И., Павленко Н. В., Гунько В. М., Тельбиз Г. М. // Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 24. С. 545.
21. Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1971. 311 с.
22. Крылов О. В., Киселев В. Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 285 с.

23. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979. 227 с.
24. Давыдов А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 241 с.
25. Скляр А. В. // Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. 16. / Под ред. О. В. Крылова. М.: Наука, 1975. С. 238. (Проблемы кинетики и катализа).
26. Кавтарадзе Н. Н. // Механизм взаимодействия металлов с газами. М.: Наука, 1964. С. 36.
27. Vannice M. A. // Catal. Sci. and Technol. 1983. V. 3. P. 139.
28. Woligang M. H., Sachtler W. M. H. // Chem.-Ing.-Tech. 1982. V. 54. P. 901.
29. Засуха В. А., Роев Л. М. // Теорет. и эксперим. химия. 1970. Т. 6. С. 608.
30. Eischens R., Pliskin W. // Adv. Catal. 1968. V. 10. P. 1.
31. Эйшенс Р., Плискин В. // Катализ. Исследование поверхности катализаторов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 9.
32. Кавтарадзе Н. Н., Соколова Н. П. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. С. 847.
33. Кавтарадзе Н. Н., Соколова Н. П. // Там же. 1971. Т. 168. С. 140.
34. Соколова Н. П. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 170.
35. Большедворская Р. Л., Вережгагин Л. И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 511.
36. Эйдус Я. Т. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М.: Наука, 1984. 360 с.
37. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Капкин В. Д., Крылова А. Ю. // Технология органических веществ: синтезы на основе синтез-газа. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 13. С. 3.
38. Шелдон Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987. 247 с.
39. Данышевский В. Я., Лафер Л. И., Якерсон В. И., Рубинштейн А. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 2151.
40. Якерсон В. И., Лафер Л. И., Рубинштейн А. М. // Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. Т. 16. / Под ред. О. В. Крылова. М.: Наука, 1975. С. 49. (Проблемы кинетики и катализа).
41. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И., Тельбиз Г. М. // Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. С. 333.
42. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 482 с.
43. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 437.
44. Stoddart C. T. H., Kemball G. // J. Colloid. Sci. 1956. V. 11. P. 532.
45. Watanabe S. // Sci. and Ind. 1957. V. 31. P. 195.
46. Freund T., Hulbert H. M. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 909.
47. Гегенава Т. П. // Изв. АН ГрССР. Сер. хим. 1976. Т. 2. С. 259.
48. Стрельникова Ж. В., Русалина Л. В., Мартышкина Л. Е. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 2611.
49. Бабкова П. Б., Аветисов А. К., Любарский Г. Д., Гельбштейн А. И. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 1086.
50. Бабкова П. Б., Аветисов А. К., Любарский Г. Д., Гельбштейн А. И. // Там же. 1970. Т. 11. С. 1451.
51. Бабкова П. Б., Аветисов А. К., Любарский Г. Д., Гельбштейн А. И. // Там же. 1972. Т. 13. С. 345.
52. Бабкова П. Б., Аветисов А. К., Любарский Г. Д., Гельбштейн А. И. // Там же. 1972. Т. 13. С. 915.
53. Кван Т. // Катализ. Исследование гетерогенных процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. С. 314.
54. Хорьков В. Ф., Любарский Г. Д., Гельбштейн А. И. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 2853.
55. Twigg G. H. // Discuss. Faraday Soc. 1950. V. 8. P. 152.
56. Апельбаум Л. О., Темкин М. И. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 34. С. 2060.
57. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520 с.
58. Киперман С. Л. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 3.
59. Simonikova J., Hillaire L., Pánek J., Kochlovič K. // Z. phys. Chem. Neue Folge Bd. 1973. V. 73. S. 287.
60. Tripolski A. I., Pavlenko N. V., Telbiz G. M., Golodets G. I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 22. P. 367.
61. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 108.
62. Голодец Г. И., Павленко Н. В., Трипольский А. И. // Там же. 1985. Т. 26. С. 637.
63. Трипольский А. И., Павленко Н. В., Голодец Г. И. // Там же. 1985. Т. 26. С. 1494.
64. Голодец Г. И., Павленко Н. В., Трипольский А. И. // Там же. 1986. Т. 27. С. 346.
65. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И. // IV Всесоюз. конф. по механизму каталитич. реакций: Тез. докл. Т. 1. М., 1986. С. 385. Препринт 84.
66. Темкин М. И. // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. С. 169.
67. Golodets G. I. Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen. Amsterdam: Elsevier, 1983. 880 с.
68. Boudart M., McDonald M. A. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2185.
69. Трипольский А. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев.: ИФХ АН УССР, 1986.
70. Павленко Н. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. С. 250.
71. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наук. думка, 1978. 374 с.

72. Одзаки А. Изотопные исследования гетерогенного катализа. М.: Атомиздат, 1979. 229 с.
73. Glebov L. S., Mikaya A. I., Smetanin V. I. et al.//J. Catal. 1985. V. 93. P. 75.
74. Микая А. И., Яценко А. Е., Глебов Л. С. и др.//IV Всесоюз. конф. по механизму каталитич. реакций: Тез. докл. Т. 1. М., 1986. С. 333. Препринт 73.
75. Баринов Н. С., Мушенко Д. В., Лебедева Э. Г., Баландин А. А.//Докл. АН СССР. 1967. Т. 172. С. 1109.
76. Серебряков Б. Р., Смирнова Н. А., Габузов В. Г.//Азерб. хим. журн. 1977. № 6. С. 135.
77. Глебов Л. С., Клигер Г. А., Башкиров А. Н.//Нефтехимия. 1978. Т. 18. С. 803.
78. Глебов Л. С., Клигер Г. А., Башкиров А. Н. и др.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 1339.
79. Любарский Г. Д., Скаговский Ю. С., Стрелец М. М.//Там же. 1975. Т. 16. С. 1191.
80. Стрелец М. М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
81. Скаговский Ю. С., Стрелец М. М., Борисов В. В., Любарский Г. Д.//Процессы с участием молекулярного водорода. Новосибирск: Наука, 1973. С. 73.
82. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводов из окиси углерода и водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 516 с.
83. Драй М. Катализ в промышленности. М.: Мир, 1986. Т. 2. С. 161.
84. Bloen P., Sachtler W. M. H.//Adv. Catal. 1981. V. 30. P. 165.
85. Липидус А. Л., Миначев Х. М.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. С. 407.
86. Vannice M. A.//J. Catal. 1975. V. 37. P. 449.
87. Vannice M. A.//Ibid. 1975. V. 37. P. 462.
88. Vannice M. A.//Ibid. 1977. V. 50. P. 228.
89. Golodets G. I., Pavlenko N. V., Tripolskii A. I.//React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 32. P. 481.
90. Golodets G. I., Pavlenko N. V., Tripolskii A. I.//Ibid. 1987. V. 34. P. 373.
91. Голодец Г. И., Павленко Н. В., Трипольский А. И.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 883.
92. Голодец Г. И.//Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. С. 549.
93. Наумов Ю. Б., Старцев Е. С., Березина Ю. И. и др.//Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1365.
94. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 288 с.
95. Boudart M.//Adv. Catal. 1969. V. 20. P. 153.
96. Ильченко Н. И.//Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 84.
97. van Mechelen C., Jungers J. C.//Bull. Soc. chim. belg. 1950. V. 59. P. 597.
98. Голодец Г. И., Павленко Н. В., Трипольский А. И.//Кинетика и катализ. 1987. т. 28. С. 888.
99. Каталитические свойства веществ. Т. 4./Под ред. Я. Б. Гороховатского. Киев: Наук. думка, 1977. С. 115.
100. Кузнецов В. Л., Лисицин А. С., Головин А. В., Ермаков Ю. И.//Всесоюз. совещ. «Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул»: Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 21.
101. Крылов О. В.//Физическая химия. Современные проблемы. 1986./Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1986. С. 41.
102. Третьяков Н. Е., Филимонов В. Н.//Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 803.
103. Пат. 150195 ГДР (1981)//РЖХим. 1982, 12Н7П.
104. Aika K., Sekiya H., Ozaki A.//Chem. Lett. 1983. P. 301.
105. Пат. 77554 ПНР (1975)//РЖХим. 1977. 12Н65.
106. Контактные реакции фурановых соединений./Под ред. М. В. Шиманской. Рига: Зинатне, 1985. 301 с.
107. Голодец Г. И.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 35.
108. Bond G. C.//Catalysis. 1983. V. 6. P. 27.
109. Слинкин А. А.//Кинетика и катализ: Структура и каталитические свойства нанесенных металлов. М.: ВИНТИ, 1982. Т. 10. С. 5 (Итоги науки и техники).
110. Роев Л. М.//Катализ и катализаторы/Под ред. В. А. Ройтер. Киев: Наук. думка, 1974. С. 98.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев