

Ю.Е. Романенко, А.А. Меркин, О.В. Лефедова

**КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТОНА И ОЦЕНКА ВКЛАДА ДЕГИДРИРОВАНИЯ 2-ПРОПАНОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В УСЛОВИЯХ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ**(Ивановский государственный химико-технологический университет)  
e-mail: physchem@isuct.ru*Обсужден вопрос о кинетике процесса насыщения образцов скелетного никеля водородом в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава. Рассчитаны значения констант скоростей дегидрирования 2-пропанола и гидрирования ацетона. Предложена кинетическая модель изучаемых процессов.***Ключевые слова:** скелетный никель, воспроизводство водорода на поверхности катализатора, дегидрирование 2-пропанола, гидрирование ацетона, моделирование кинетики, водные растворы 2-пропанола

## ВВЕДЕНИЕ

Гидрогенизация органических соединений на скелетном никеле в водно-спиртовых средах может сопровождаться протеканием параллельного дегидрирования растворителя [1]. Согласно мнению авторов работ [2, 3], водород, образующийся при дегидрировании алифатических спиртов в условиях гидрогенизации, обладает такой же реакционной способностью, что и связанный активными центрами поверхности гетерогенного катализатора. Можно с уверенностью говорить о том, что в гидрогенизационных процессах спирты являются дополнительным источником водорода. С этой точки зрения проведение реакций гидрогенизации в алифатических спиртах, в частности, метаноле, этаноле и, особенно, в 2-пропаноле, весьма предпочтительно. Дегидрирование растворителя способствует протеканию гидрогенизации органических соединений в более мягких условиях, так как это снижает вклад диффузионного торможения по восстановителю в общую скорость реакции. Поэтому именно спирты достаточно часто используют в качестве реакционных сред, в частности при гидрогенизации замещенных нитробензолов [2, 3]. Определение констант скоростей дегидрирования растворителя представляется актуальной задачей, так как при составлении общей кинетической модели гидрогенизации замещенных нитробензолов учет данной стадии крайне важен.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора в работе использовали скелетный никель, который получали обработкой никель-алюминиевого сплава состава Ni:Al:Fe = 46,3-53,6-0,1 масс. % со средними радиусами частиц 4,5-4,8 мкм водным раствором гид-

роксида натрия по стандартной методике [4]. Активный катализатор имел удельную поверхность и пористость, равные соответственно  $90 \pm 2$  м<sup>2</sup>/г и  $0,5 \pm 0,06$  см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> Ni [4].

Активный катализатор содержал адсорбированный водород, количество которого составляло 18-20 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/г катализатора в зависимости от состава растворителя.

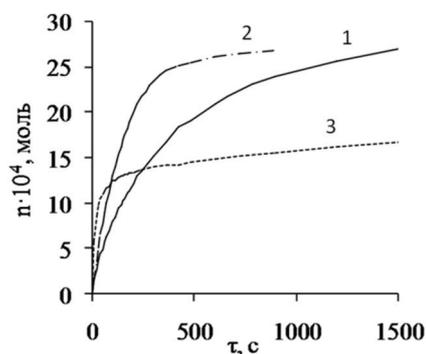
Исследования кинетических закономерностей реакций гидрогенизации на скелетном никеле проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода и температуре  $303 \pm 1$  К по методике [4]. В ходе эксперимента волюмометрическим методом измеряли объем поглощенного водорода во времени, который количественно отражал всю совокупность каталитических превращений.

Для оценки вклада дегидрирования 2-пропанола в общую скорость процесса и расчета соответствующей константы скорости изучалась кинетика гидрирования ацетона. Дополнительно изучалась кинетика насыщения поверхности скелетного никеля водородом для определения констант скорости адсорбции водорода в тех же условиях. Насыщение проводили после предварительного его удаления введением известного количества диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК). ДЭМК обладает высокой растворимостью в водно-спиртовых средах различного состава и не вызывает необратимого окисления поверхности катализатора. В дальнейшем проводился сравнительный анализ значений констант скоростей процессов дегидрирования 2-пропанола и насыщения поверхности катализатора водородом.

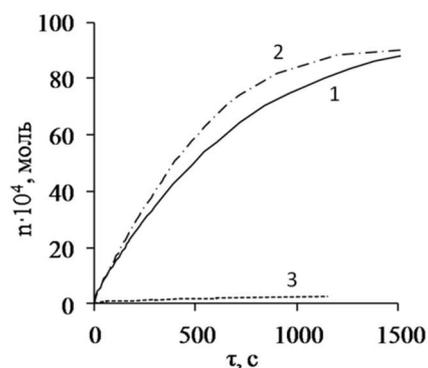
При взаимодействии известного количества ДЭМК с адсорбированным водородом с по-

верхности скелетного никеля предварительно удаляли  $85 \pm 5\%$  адсорбированного водорода. Данную операцию проводили в атмосфере аргона. Затем насыщали поверхность катализатора водородом из газовой фазы с контролем его количества во времени. Исследования проводили в трех составах растворителя: в водном растворе 2-пропанола, соответствующем азеотропной смеси ( $x_2 = 0,68$ ), в этом же растворителе, содержащем гидроксид натрия (0,02M NaOH) или уксусную кислоту (0,02M CH<sub>3</sub>COOH).

На рис. 1 приведены зависимости, иллюстрирующие процессы насыщения поверхности катализатора и гидрирования ацетона в водных растворах 2-пропанола выше указанных составов.



а



б

Рис. 1. Кинетика гидрирования ацетона (а) и кинетика насыщения поверхности катализатора водородом (б) на скелетном никеле ( $m_{\text{cat}} = 5$  г) в водном растворе 2-пропанола с мольной долей спирта  $x_2 = 0,68$  ( $V = 10^{-4}$  м<sup>3</sup>): сплошная линия – без введения добавок (1), штрих-пунктир – с добавкой 0,01 М NaOH (2), пунктир – с добавкой 0,01 М CH<sub>3</sub>COOH (3). Условия проведения опыта: температура 303 К, давление водорода – 1 атм

Fig. 1. Kinetics of acetone hydrogenation (a) and the catalyst surface saturation with hydrogen (б) on Raney nickel ( $m_{\text{cat}} = 5$  g) in an aqueous 2-propanol with the alcohol mole fraction of  $x_2 = 0,68$  ( $V = 10^{-4}$  м<sup>3</sup>): solid line – without introducing additives (1), dash-dot line – with addition of 0,01 М NaOH (2), dotted line – with addition of 0,01 М CH<sub>3</sub>COOH (3). Experimental conditions: temperature – 303 K, hydrogen pressure – 1 bar

По оси ординат отложены значения числа моль водорода, пошедшего на насыщение поверх-

ности катализатора (а), а на рис. 1 (б) – число моль водорода, пошедшее на гидрирование ацетона для различных составов растворителя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка зависимостей, приведенных на рис. 1, в линейных координатах реакций различных порядков, показала, что насыщение поверхности катализатора водородом и гидрирование ацетона с высокими значениями величин достоверности аппроксимации –  $R^2 > 0,95$  – описывались кинетическими уравнениями первого порядка. Следует отметить, что для значений констант гидрирования ацетона в водном растворе 2-пропанола, содержащем кислоту, достоверность аппроксимации была существенно ниже –  $R^2 = 0,55$ .

По полученным данным при 303 К рассчитаны соответствующие константы скорости, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сопоставление наблюдаемых констант скоростей реакций насыщения поверхности катализатора водородом и гидрирования ацетона

Table 1. Observed rate constants comparison of catalyst surface saturation with hydrogen and acetone hydrogenation

Растворитель	$k_{\text{H}_2}^0 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{H}_2}^{\text{H}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{Ac}}^{\text{H}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
2-пропанол-вода	$25 \pm 5$	$14 \pm 1$	$9 \pm 1$
2-пропанол-вода + 0,02M NaOH	$42 \pm 3$	$30 \pm 2$	$13 \pm 1$
2-пропанол-вода + 0,02M CH <sub>3</sub> COOH	$55 \pm 11$	$0,7 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,3$

$k_{\text{H}_2}^0$  – константа скорости процесса насыщения поверхности катализатора водородом, отвечающая начальному участку,  $k_{\text{H}_2}^{\text{H}}$  – наблюдаемая константа скорости насыщения поверхности катализатора водородом,  $k_{\text{Ac}}^{\text{H}}$  – наблюдаемая константа скорости гидрирования ацетона. Константа скорости реакции гидрирования ацетона в присутствии кислоты на начальном участке кинетической кривой отвечала значениям  $2,0 \pm 0,8 \text{с}^{-1}$

$k_{\text{H}_2}^0$  – rate constant of saturation process of catalyst surface with hydrogen corresponding to initial part,  $k_{\text{H}_2}^{\text{H}}$  – observed rate constant of saturation of catalyst surface with hydrogen,  $k_{\text{Ac}}^{\text{H}}$  – observed rate constant of acetone hydration. Rate constant of reaction of acetone hydration at the presence of acid on initial part of kinetic curve corresponded to value of  $2,0 \pm 0,8 \text{с}^{-1}$

Несмотря на то, что кривые, приведенные на рис.1, описываются в рамках кинетического уравнения 1-го порядка, на приведенных зависимостях можно выделить несколько характерных участков, иллюстрирующих процесс насыщения поверхности катализатора водородом. Обработка начального участка кинетической кривой (7-10 точек,  $R_2 > 0,99$ ) в координатах уравнения первого порядка позволяет оценить константу скорости насыщения поверхности катализатора при мини-

мальном вкладе побочных процессов, которая обозначена как  $k^0_{H_2}$ .

Сравнение значений константы скорости процесса насыщения поверхности катализатора водородом, полученной обработкой начального участка кинетической кривой, со средним значением константы скорости, найденной обработкой всей кинетической кривой в координатах уравнения первого порядка, показало, что порядок величины, равный разнице между значениями  $k^0$  и  $k^H$ , формально может отвечать области изменения значений констант скорости воспроизводства водорода на поверхности катализатора или восстановления окисленных центров поверхности в отсутствие протекания параллельного процесса дегидрирования растворителя.

Не исключено, что наличие нескольких участков на кинетических кривых может быть связано также с нестационарностью процесса и с протеканием параллельного процесса обратимого окисления поверхности [5]. Известно [6-8], что адсорбированный водород на поверхности скелетного никеля присутствует в виде трех адсорбционных форм, проявляющих различную активность в гидрогенизации ненасыщенных связей, что также может отразиться на виде кинетической кривой. Вероятно, именно с указанными выше причинами не достигаются высокие значения коэффициентов корреляции и степеней аппроксимации при обработке полученных кинетических кривых.

Известно, что энергия связи слабосвязанной молекулярной формы с поверхностью катализатора существенно ниже, чем прочносвязанных атомарных форм водорода, причем скорости адсорбции слабосвязанной формы выше скоростей адсорбции прочносвязанных форм [6]. Об этом свидетельствуют и полученные результаты. Наиболее высокие значения констант процесса насыщения поверхности катализатора водородом в начальной фазе реакции характерны для растворителя с добавкой кислоты, низкие – в присутствии гидроксида натрия. Введение кислоты в растворитель способствует снижению энергии связи водорода с поверхностью и увеличению содержания молекулярных форм адсорбированного водорода. Напротив, введение гидроксида натрия или других сильных оснований приводит к резкому росту энергии связи и увеличению доли прочносвязанных атомарных форм адсорбированного водорода [7, 8].

В табл. 2 приведены значения, иллюстрирующие увеличение доли прочносвязанных атомарных форм адсорбированного водорода с повышением pH растворителя.

Таблица 2

Соотношение форм водорода в зависимости от pH [9]  
Table 2. Hydrogen forms ratio depending on pH [9]

pH	5,45	6,7	7,8	10	12	13
Соотношение форм $n_a / n_{\beta+\gamma}$ , %	1,7	1	0,29	0,32	0,22	0,21

$n_a$  – количество слабосвязанного молекулярного водорода, моль,  $n_{\beta+\gamma}$  – суммарное количество атомарных прочносвязанных форм водорода, моль

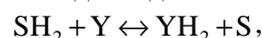
$n_a$  – amount of light bonded molecular hydrogen,  $n_{\beta+\gamma}$  – total amount of atomic strongly bonded forms of hydrogen, mole

Характер изменения полученных значений констант в зависимости от состава растворителя хорошо согласуется с изменением отношения адсорбционных форм водорода в зависимости от pH растворителя.

Наиболее высокое значение константы скорости гидрирования карбонильной группы в ацетоне характерно для водного раствора 2-пропанола с добавкой гидроксида натрия, аналогично как и в случае гидрогенизации других кислородсодержащих групп, а именно, нитро-, нитрозо-, азоксибензолов. Экспериментально доказано, что введение гидроксида натрия в водные растворы 2-пропанола приводит к увеличению наблюдаемых скоростей гидрогенизации указанных соединений [10, 11].

#### Кинетическое описание процесса

Взаимодействие растворителя с активными центрами поверхности катализатора, сопровождающееся дегидрированием растворителя, можно записать в виде стадии:

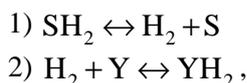


где  $SH_2$  – 2-пропанол, адсорбированный на центре  $Y$  или диффундирующий из объема жидкой фазы, а  $S$  – ацетон – продукт дегидрирования 2-пропанола.

Равновесные концентрации ацетона и 2-пропанола рассчитывали по данным работы [1]. Расчеты показали, что концентрация 2-пропанола отвечала значению  $11,85 \pm 0,01$  моль/м<sup>3</sup> и была на четыре порядка выше равновесной концентрации ацетона –  $(6,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>3</sup>. В связи с таким различием в значениях концентраций изменение концентрации 2-пропанола будет незначительным и концентрация спирта может быть включена в концентрационную константу равновесия –  $K'_C$ . Таким образом, уравнения для расчета  $K_C$  и  $K'_C$  можно записать как:

$$K_C = \frac{a_{H_2} \cdot c_S}{c_{SH_2} \cdot (a_\infty - a_{H_2})}; \quad K'_C = K_C \cdot c_{SH_2} = \frac{a_{H_2} \cdot c_S}{a_\infty - a_{H_2}}$$

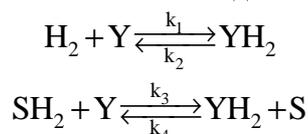
Аналогичное значение концентрационной константы равновесия также можно получить произведением констант равновесия стадий 1 и 2:



где  $\text{SH}_2$  – растворитель, а  $\text{S}$  – продукт его дегидрирования.

Значение константы стадии 1 приведено для газовой фазы в работе [12], а для стадии 2 рассчитано с учетом растворимости и константы адсорбционного равновесия водорода [5].

Кинетическая схема, описывающая процесс насыщения поверхности катализатора как за счет водорода, поглощаемого из газовой фазы, так и образующегося при дегидрировании растворителя, может быть записана в виде:



Данной схеме будет отвечать следующий вид кинетической модели:

$$\frac{da_Y}{d\tau} = -k_1 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot a_Y + k_2 \cdot a_{\text{H}_2} - k_3 \cdot a_Y + k_4 \cdot a_{\text{H}_2} \cdot c_S$$

$$\frac{da_{\text{H}_2}}{d\tau} = k_1 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot a_Y - k_2 \cdot a_{\text{H}_2} + k_3 \cdot a_Y - k_4 \cdot a_{\text{H}_2} \cdot c_S$$

$$\frac{dc_S}{d\tau} = (k_3 \cdot a_Y - k_4 \cdot a_{\text{H}_2} \cdot c_S) \cdot \frac{m_{\text{cat}}}{V}$$

$$\frac{dN}{d\tau} = (k_1 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot a_Y - k_2 \cdot a_{\text{H}_2}) \cdot \frac{m_{\text{cat}}}{V},$$

где:  $c_{\text{H}_2}$  и  $c_S$  – концентрации, соответственно, водорода и продукта дегидрирования растворителя в жидкой фазе,  $a_{\text{H}_2}$  – поверхностная концентрация водорода,  $a_Y$  – количество незанятых или занятых растворителем активных центров на одном грамме катализатора,  $N$  – величина, учитывающая поглощение водорода в ходе реакции, необходимая для сопоставления экспериментальных и расчетных значений. Концентрация 2-пропанола была включена в константу  $k_3$  по причине малых изменений в ходе процесса.

Система дифференциальных уравнений решалась численными методами в программном пакете Microsoft Office.

Константы  $k_1$  и  $k_2$  получены ранее и приведены в работе [5], а константы  $k_4$  и  $k_3$  связаны соотношением:  $k_4 = k_3/K'$ . Таким образом, при расчетах варьировали только одну из них, а именно –  $k_3$ . Оптимальное соответствие между экспериментальными и расчетными данными наблюдалось при значениях  $k_3 = (2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  и  $k_4 = (3,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  для растворителя I,  $k_3 = (3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  и  $k_4 = (4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  для растворителя II. Соответствие расчетных значений экспериментальным данным для данных растворителей иллюстрируют зависимости на рис. 2.

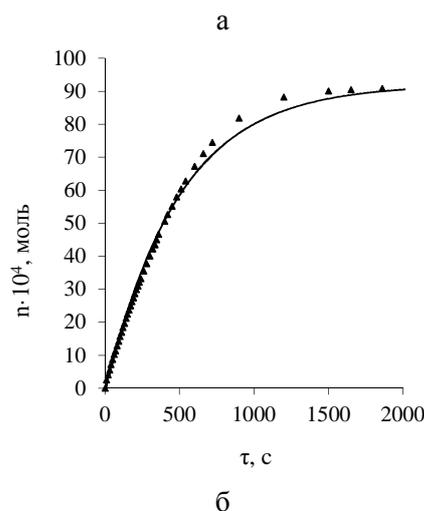
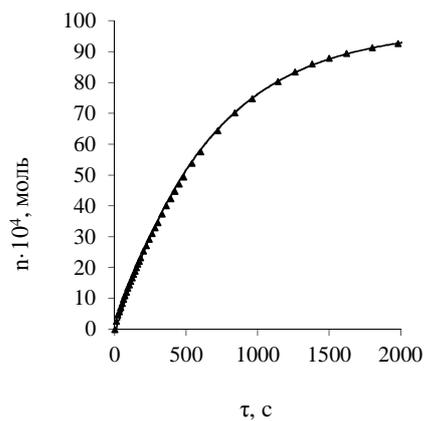


Рис. 2. Зависимости количеств поглощенного водорода от времени гидрирования ацетона на скелетном никеле ( $m_{\text{cat}} = 0,5\text{г}$ ) в водном растворе 2-пропанола ( $V = 10^{-4} \text{ м}^3$ ) с мольной долей спирта  $x_2 = 0,68$  (I) (а) и с 0,02 М содержанием гидроксида натрия (II) (б); точки – эксперимент, линии – расчет  
Fig. 2. Consumed hydrogen amount dependence on the time of acetone hydrogenation on Raney nickel ( $m_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g}$ ) in the aqueous 2-propanol ( $V = 10^{-4} \text{ m}^3$ ) with the alcohol mole fraction of  $x_2 = 0,68$  (I) (a) and with 0.02 M sodium hydroxide (II) (б) addition; points – experiment, line – calculation

Полученные значения констант использовали в аналогичных кинетических моделях при описании гидрогенизации нитробензола и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы на скелетном никеле в водно-спиртовых растворителях тех же составов. Как и в случае описания гидрирования ацетона на скелетном никеле это обеспечило высокие степени приближения расчетных значений экспериментальным данным.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект 1800).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Виноградов С.В., Улитин М.В., Лефедова О.В.** // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 11. С. 1937-1942;  
**Vinogradov S.V., Ulitin M.V., Lefedova O.V.** // Zhurn. Fizich. Khim. A. 1999. V. 73. N 11. P. 1937-1942 (in Russian).

2. **Gelder E.A.** The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts. PhD Thesis. The University of Glasgow. 2005. 311 p.
3. **Manisha J. Vaidya, Shrikant M. Kulkarni, Raghunath V. Chaudhari** // Org. Proc. Res. Develop. 2003. V. 7. N 2. P. 202-208.
4. **Барбов А.В., Улитин М.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.** // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-505;  
**Barbov A.V., Ulitin M.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 497-505 (in Russian).
5. **Меркин А.А., Романенко Ю.Е., Лефедова О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 93-95;  
**Merkin A.A., Romanenko Yu.E., Lefedova O.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 8. P. 93-95. (in Russian)
6. **Барбов А.В., Меркин А.А., Шепелев М.В., Улитин М.В.** // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 12. С. 1992-1998;  
**Barbov A.V., Merkin A.A., Shepelev M.V., Ulitin M.V.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 2014. V. 88. N 12. P. 1992-1998. (in Russian).
7. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757-1763;  
**Barbov A.V., Shepelev M.V., Filippov D.V., Ulitin M.V.** // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 9. P. 1605-1610.
8. **Улитин М.В., Барбов А.В., Лукин М.В.** Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново. ИГХТУ. 2005. 147 с;
9. **Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д., Логинов С.А.** // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 2. С. 329-333;  
**Barbov A.V., Ulitin M.V., Pankratev Yu.D., Loginov S.A.** // Russ. J. Phys. Chem. A. 1997. V. 71. N 2. P. 270-273.
10. **Лефедова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха, Буданов М.А., Комаров А.А.** // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 1. С. 37-41;  
**Lefedova O.V., Kha N.T.T., Budanov M.A., Komarov A.A.** // Zhurn. Fizich. Khimii. A. 2012. V. 86. N 1. P. 37-41 (in Russian).
11. **Нгуен Тхи Тху Ха, Лефедова О.В., Меркин А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 79-81;  
**Kha N.T.T., Lefedova O.V., Merkin A.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 79-81. (in Russian)
12. **Виноградов С.В.** Закономерности параллельного дегидрирования растворителя в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации. Дис. ... к.х.н. Иваново: ИГХТУ. 1998. 153 с.;  
**Vinogradov S.V.** Regularities of solvent parallel dehydrogenation under conditions of liquid phase hydrogenation. Candidate dissertation on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 1998. 153 p. (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,  
лаборатория адсорбционных процессов и гетерогенного катализа