

УДК 665.7:661.7:541.127:544.723:546.98

НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ СООБЩЕНИЕ 2. КИНЕТИКА И ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВОГО НАНОКАТАЛИЗАТОРА НА УГЛЕ

© 2015 г. А. С. Беренблум, Х. А. Аль-Вадхав¹, Е. А. Кацман

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

¹Университет Хаддэжи, Республика Йемен

E-mail: ayb@go.ru

Поступила в редакцию 15.07.2014 г.

Исследовано селективное гидрирование фенилацетилена (ФА) в стирол (СТ) в присутствии палладиевого нанокатализатора. Выявлены основные закономерности этой реакции: независимость скорости гидрирования ФА и СТ (после исчерпывания ФА) от их концентрации, близкая к первому порядку зависимость от давления водорода и первый порядок по загрузке катализатора. Полученные по специальному плану результаты экспериментов были обработаны с помощью компьютерных программ для различных механизмов реакции. Установлено, что адекватное описание достигается лишь для схемы, включающей адсорбцию на активном центре одной природы до 2 молекул ФА и/или СТ и до 2 молекул водорода. Наличие в активном центре одной молекулы водорода приводит к гидрированию ФА до СТ или СТ до этилбензола (ЭБ). В присутствии 2 молекул адсорбированного водорода ФА селективно гидрируется до СТ, а также неселективно – непосредственно до ЭБ. Показано, что природа селективности палладиевого катализатора связана с термодинамикой конкурентной адсорбции ФА и СТ. Определены энергии активации отдельных стадий процесса.

Ключевые слова: кинетика, механизм, селективное гидрирование, фенилацетилен, кинетическое моделирование, палладиевые нанокатализаторы.

DOI: 10.7868/S0028242115020045

В течение длительного времени каталитическая реакция селективного гидрирования ацетилена и его производных вызывает постоянный интерес исследователей [1–3]. Это, в основном, связано с тем, что качество этилена, получаемого при пиролизе и используемого для полимеризации, чрезвычайно зависит от концентрации микропримесей ацетилена. Поэтому последний, как правило, убирают каталитическим гидрированием в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на углеродные и оксидные носители, обеспечивая при этом минимальные потери этилена [4–5]. Практически важным является также процесс очистки стирола (СТ), одного из крупнотоннажных мономеров, от примеси фенилацетилена (ФА), содержащегося в СТ, путем селективного гидрирования [6]. Важное теоретическое значение эта реакция имеет и для понимания природы селективности процессов в присутствии палладиевых катализаторов [7].

В последнее время особый интерес вызывают исследования палладиевых нанокатализаторов на

традиционных носителях [8–9], а также на нановолокнах и нанотрубках [10–13]. Как показано в [14], важную роль в эффективности катализатора селективного гидрирования играет размер частиц палладия.

Разработка катализаторов нового поколения и совершенствование технологии селективного гидрирования ацетиленовых соединений, обеспечивающих при этом практическое отсутствие потерь этиленовых углеводородов, невозможны без знания кинетики и механизма их гидрирования. Имеется ряд публикаций по изучению кинетики гетерогенно-каталитического гидрирования ацетиленов в олефины, например [1, 2, 11, 15, 16, 17]. К сожалению, имеющихся в литературе данных по кинетике и механизму этой важной в практическом и теоретическом отношении реакции очевидно недостаточно для понимания общностей и различий для разнообразных катализаторов, субстратов и условий гидрирования.

Цель настоящей работы – создание полной кинетической модели, адекватно описывающей ки-

нетику гидрирования ФА и СТ в присутствии нанокатализатора палладий на угле при одновременном изменении условий реакции (концентрации ФА и СТ, давление водорода, загрузка катализатора, температура) в относительно широких интервалах. Это позволяет получить новую информацию о глубинных особенностях механизма реакции селективного гидрирования ацетиленовых и oleфиновых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. Диметилформамид (ДМФА) “хч” и этанол высшей очистки перегоняли перед опытами, диацет палладия $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ “ч” использовали без дополнительной очистки, HCl и NaOH — стандарт-титры 0.1 н. Газообразные водород марки А с чистотой 99.99% и азот марки ОСЧ (1 сорт) с чистотой 99.999% применяли без очистки. Газовые смеси водорода с азотом готовили путем напуска в баллон соответствующего количества водорода, затем азота. После этого газы перемешивали путем вращения баллона в течение нескольких часов, а затем оставляли баллон на ночь. Полученную газовую смесь анализировали хроматографическим методом.

В качестве носителя для катализатора применяли углерод марки Vulcan XC-72 фирмы Cabot, относящийся к группе саж, с удельной поверхностью ок. 250 м²/г, размером частиц менее 0.044 мкм [18]. Перед проведением синтеза носитель отжигали в атмосфере кислорода при температуре 450°C в течение 4 ч. [19].

Приготовление катализаторов. К 0.5 г углеродного носителя добавляли 50 мл ацетона. Полученную смесь тщательно перемешивали с помощью ультразвука в диспергаторе Ultrasonic Cleaner UD150SH-6L фирмы Eutech при комнатной температуре в течение 20 мин с образованием однородной суспензии. После этого приливали заранее приготовленный раствор расчетного количества диацетата Pd в 15 мл растворителя. Полученную смесь перемешивали 15 мин, затем при слабом нагревании (50–60°C) досуха упаривали растворитель в роторном испарителе.

Восстановление диацетата Pd, нанесенного на углеродный носитель, проводили в токе молекулярного водорода на установке и в условиях, описанных в [20].

Методики проведения каталитических опытов. В стеклянный реактор типа “утка” с рубашкой загружали соответствующее количество катализатора и 10 мл растворителя (ДМФА). Затем при перемешивании в качающем реакторе обрабатывали катализатор водородом (температура 25°C, ток водорода 0.3 л/ч, время 30 мин). После этого вводили в ток водорода соответствующее количество ФА и начинали гидрирование при заданной температуре

(25°C или 50°C). Периодически отбирали пробы на анализ методом ГЖХ. Использовали хроматограф Кристалл 2000М с ПИД (температура термостата до 250°C, испарителя – 270°C) и кварцевой капиллярной колонкой HP-ultra2 длиной 50 м и внутренним диаметром 0.2 мм, содержащей полиметилсилоксан с 5% фенилсилоксана. Обработку результатов анализа проводили с помощью программы “Хроматэк-аналитик” методом нормализации. Погрешность экспериментальных данных (значений концентраций ФА, СТ и ЭБ) составляла ±7–8%.

Специальными опытами было показано, что при скорости качания реактора 180 циклов/мин и размерах частиц катализатора менее 0.044 мкм реакция гидрирования протекает без заметных диффузионных ограничений.

Кинетические опыты проводили в следующих условиях: парциальное давление водорода от 0.30 до 1.00 атм, загрузка катализатора в реактор от 0.05 до 0.2 г/л, начальные концентрации ФА от 0 до 0.64 мол/л, СТ от 0 до 0.42 мол/л.

Методика кинетического моделирования. Разработку кинетической модели проводили на основе подготовленного нами плана кинетического эксперимента (табл. 1). Известно, что ограниченный количеством и условиями опытов план кинетических экспериментов часто бывает источником неоднозначности оценок значений параметров кинетической модели, причем, с увеличением числа оцениваемых параметров требуется проведение большего количества различных экспериментов [21, 22]. Поэтому эффективность применяемого плана необходимо оценивать, вычисляя ранг соответствующей информационной матрицы и выявляя линейную зависимость ее столбцов. Это позволяет установить, какие параметры модели определяются однозначно, а какие только в виде так называемых “комплексов” параметров, а также вычислить их погрешности [23, 24, 25].

Наш план экспериментов включал измерения концентраций ФА, СТ и этилбензола (ЭБ) в пробах при 4–15 временах отбора. В опытах варьировали начальную концентрацию ФА, парциальное давление водорода, количество катализатора и температуру. Также план включал опыты по гидрированию СТ в отсутствие ФА, а также совместное гидрирование ФА и СТ. Таким образом, используемый план кинетических опытов практически исключил неоднозначность оценок параметров модели, которая могла возникнуть при некорректном планировании эксперимента.

Программы решения прямой и обратной кинетических задач, а также численного анализа идентифицируемости параметров и вычисления погрешности полученных оценок описаны в [23]. Математическая модель представляла собой набор автономных систем о.д.у. (уравнения скорости из-

Таблица 1. Условия кинетических опытов

Номер опыта	Температура, °С	Начальные концентрации			Катализатор, ммоль Pd/л	Давление водорода, атм.
		ФА, моль/л	СТ, моль/л	ЭБ, моль/л		
1	25	0.220	0	0	0.167	1.00
2	25	0.433	0	0	0.178	1.00
3	25	0.0045	0	0	0.169	1.00
4	25	0.635	0	0	0.164	1.00
5	25	0.433	0	0	0.0797	1.00
6	25	0.433	0	0	0.0428	1.00
7	25	0.433	0	0	0.195	0.505
8	25	0.433	0	0	0.163	0.309
9	25	0	0.436	0.396	0.155	1.00
10	25	0.433	0.416	0	0.0985	1.00
11	50	0.220	0	0	0.163	1.00
12	50	0.433	0	0	0.150	0.485
13	50	0.635	0	0	0.163	1.00
14	50	0.433	0	0	0.179	1.00
15	50	0.433	0	0	0.163	0.309

менения концентраций ФА, СТ и ЭБ для рассматриваемой гипотезы) с начальными условиями по числу экспериментов.

Обратную кинетическую задачу решали методом наименьших квадратов. Целевая функция представляла собой среднеквадратическое взвешенное отклонение “эксперимент–расчет”, причем за вес принята погрешность измерения соответствующей концентрации, и имела следующий вид $F = \{\sum[(C_{ei}-C_{ci})/\varepsilon_i]^2/N\}^{1/2} \times 100\%$, где C_e – экспериментально измеренное значение концентрации, C_c – соответствующее ему вычисленное по модели значение, ε – погрешность измерения, i –

номер измерения по всем опытам, измеряемым концентрациям и временам отбора проб, N – общее число измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для кинетических исследований использовали нанокатализатор 9.1% палладия на углероде, в котором по данным ПЭМ величина частиц металла составляет 2.8 ± 0.2 нм с узким распределением по размерам, при этом крупные частицы отсутствуют [25].

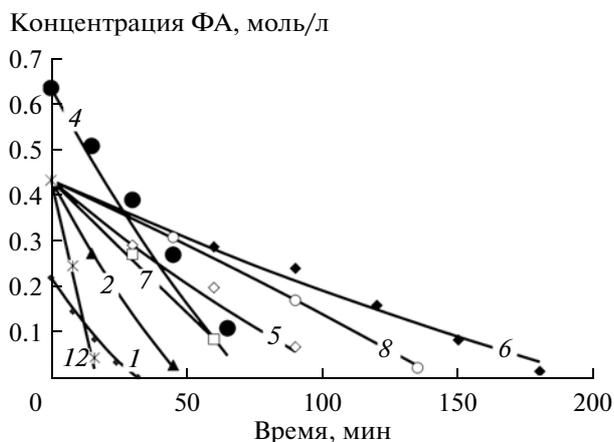


Рис. 1. Зависимость концентрации ФА от времени (точки – эксперимент, линии – расчет). Номера и условия опытов согласно табл. 1.

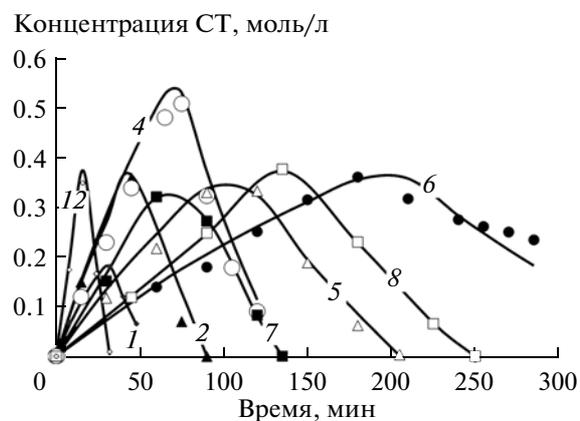


Рис. 2. Зависимость концентрации СТ от времени (точки – эксперимент, линии – расчет). Номера и условия опытов согласно табл. 1.

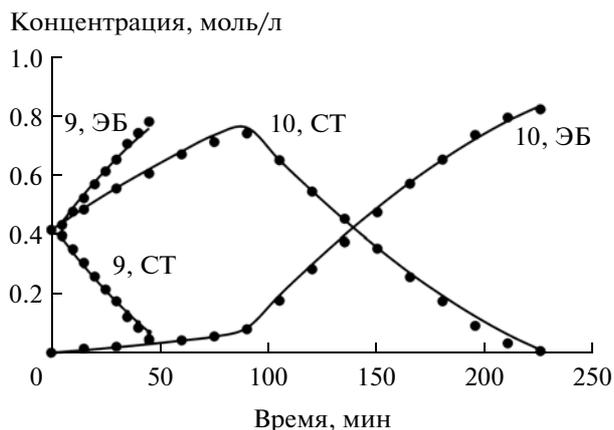


Рис. 3. Зависимость концентрации СТ и ЭБ от времени (точки — эксперимент, линии — расчет). Номера и условия опытов согласно табл. 1. Оп. 9 — гидрирование СТ после гидрирования ФА; оп. 10 — гидрирование смеси СТ и ФА.

Типичные результаты кинетических опытов приведены на рис. 1–3. Отметим, что в отсутствие катализатора ФА и СТ в условиях опытов не подвергаются превращениям. При каталитическом гидрировании другие соединения, кроме ФА, СТ и ЭБ, методом ГЖХ не наблюдаются.

Анализ полученных данных позволяет выявить некоторые закономерности. Скорость превращения ФА практически не зависит от его концентрации в исследованном диапазоне (рис. 1), что соответствует нулевому кинетическому порядку. Это отмечалось и в ряде работ, например [11, 15], однако встречаются и существенно иные значения кинетического порядка по ацетиленовым соединениям в диапазоне от минус второго до плюс первого [1, 2, 15]. Скорость реакции гидрирования ФА пропорциональна количеству загруженного катализатора, что показано также в [15, 26]. Отметим, что эта закономерность соблюдается во всем диапазоне изученных нами условий проведения реакции.

Пока в растворе присутствует ФА, накопление ЭБ идет очень медленно без индукционного периода. После практически полного исчерпания ФА скорость гидрирования СТ и образования ЭБ резко возрастает и имеет практически нулевой порядок по концентрации СТ (рис. 2–3). Аналогичная закономерность наблюдается при гидрировании заранее приготовленной смеси ФА и СТ. Интересно отметить, что образование ЭБ в начальном периоде реакции, когда концентрация стирола еще очень мала, вероятно, происходит непосредственно из ФА. Это согласуется с высказанным в [1, 3] предположением, что алканы в этой реакции могут получаться непосредственно из алкинов без выхода олефинов в реакционную среду.

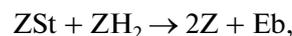
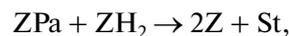
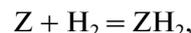
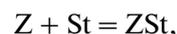
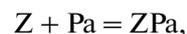
Наши данные также показывают, что скорость гидрирования ФА и СТ имеет близкий к первому порядок по давлению водорода, а также увеличивается с повышением температуры.

Как было предположено нами ранее [1] в согласии с данными рентгенографии [27], взаимодействие частиц Pd с ацетиленовыми соединениями в присутствии H_2 приводит к образованию активных центров, содержащих связи Pd–C карбидного типа и достаточно стабильных в условиях реакции [28]. Образующиеся новые центры менее активны в реакции гидрирования стирола. Это подтверждается тем, что в наших опытах на свежем катализаторе, до обработки ФА и водородом, СТ гидрируется со вдвое большей скоростью, чем после такой обработки. За счет этого повышается селективность гидрирования ацетиленовых соединений, что важно для практических целей. Во время опыта по гидрированию ФА не наблюдается изменение скорости реакции. Это означает, что в нашем случае образование новых центров происходит быстрее, чем гидрирование, и оно протекает на этих вновь образовавшихся центрах. В пользу данного предположения также говорит постоянство скорости гидрирования ФА и СТ в нескольких последовательных циклах. Для других катализаторов и растворителей стабильная активность катализатора может устанавливаться не сразу, как у нас, а только после проведения нескольких циклов гидрирования [15].

Как показали наши опыты, замена ДМФА этанолом не приводит к существенным изменениям кинетических результатов.

Изложенные выше закономерности не выходят за рамки наблюдавшихся ранее другими авторами фактов. Исходя из этого, казалось целесообразным попытаться описать их с помощью опубликованных ранее моделей.

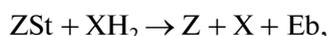
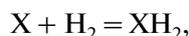
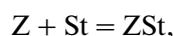
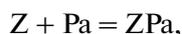
Одной из самых распространенных является следующая модель: молекулы гидрируемого субстрата и молекулярного водорода активируются на разных центрах одной природы (гипотеза I). При этом один центр адсорбирует одну молекулу субстрата или водорода. Образовавшиеся адсорбционные комплексы реагируют друг с другом [15, 7]:



где Z — активный центр, Pa — ФА, St — СТ, Eb — ЭБ. Знак “=” обозначает быстро устанавливаемое равновесие, а знак “→” — медленную неравновесную стадию.

Обработка полученных нами экспериментальных данных в рамках этой схемы показала, что полученные по модели зависимости текущих концентраций реагентов от времени, начальных концентраций ФА, СТ и давления водорода сильно отличаются от наблюдаемых. Особенно это касается концентрации ЭБ в начальной фазе реакции (см., например, данные, приведенные на рис. 4). При использовании такой модели среднее квадратическое отклонение “эксперимент–расчет” составляет 38%.

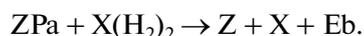
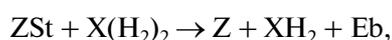
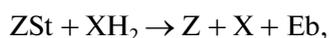
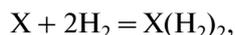
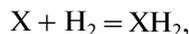
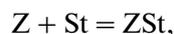
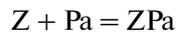
Другая использованная нами известная схема включает в себя два типа центров, из которых на одном адсорбируется одна молекула субстрата, а на втором – водорода (гипотеза II):



где X – активный центр второго типа. Хотя описание несколько улучшается, однако погрешность все еще составляет 18% (рис. 4).

Существенное улучшение результатов достигается при использовании предложенных нами ранее для различных реакций схем, в которых активный центр способен связывать более одной молекулы реагирующих веществ [1, 24]. Такое же предположение сделано и для каталитически активных металлокомплексных кластеров палладия в растворе [29]. Можно думать, что механизмы такого рода могут быть наиболее характерны для нанесенных гетерогенных нанокатализаторов и растворимых кластеров в силу специфики их строения [14]. В рамках этого подхода были опробованы следующие три модели, существенно улучшившие качество описания.

Прежде всего, рассмотрена модель, в которой одна молекула субстрата активируется на одном типе центров, а на другом могут активироваться до двух молекул водорода (гипотеза III):



В этом случае среднее квадратическое отклонение “эксперимент–расчет” составило 11% (рис. 4).

Концентрация ЭБ, моль/л

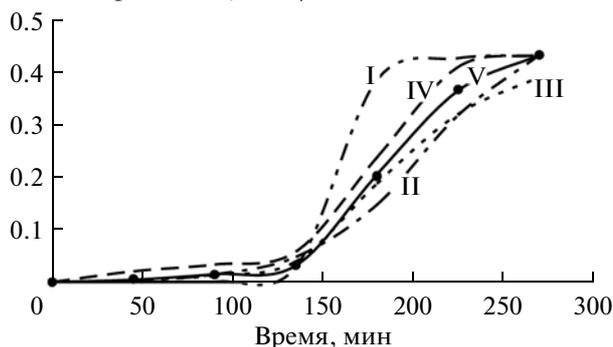


Рис. 4. Зависимость концентрации ЭБ от времени (точки – оп. 8, линии – расчет). Номер и условия опыта согласно табл. 1. Номера гипотез приведены в тексте.

Следующая модель предполагает один тип центров, который может связывать до двух молекул реагирующих веществ, включая водород, всего 9 адсорбционных комплексов разного состава. Кроме того, предусматривается взаимодействие молекулы адсорбированного субстрата с водородом, активированным на том же (или на другом) центре, а также с водородом из газовой фазы (механизм Или–Ридила [7], гипотеза IV). В этом случае среднее квадратическое отклонение “эксперимент–расчет” понизилось до 8.3%. (рис. 4).

Наилучшие результаты обеспечила модель, в которой на активный центр одной природы могут адсорбироваться до 2 молекул ФА и/или СТ и до 2 молекул водорода (рис. 4, гипотеза V). Отметим, что в этой модели использован вариант “неконкурентной адсорбции” водорода [16], т.е. величины констант адсорбции H_2 не зависят от количества и вида адсорбированных на активном центре молекул субстратов и наоборот. В реакции гидрирования участвует только водород, адсорбированный на том же центре, что и молекулы субстратов. Это описание является адекватным.

Данная модель будет детально рассмотрена ниже. Она включает следующие стадии.

Уравнение стадии ¹	Номер ²	Вклад стадии
$Z + Pa = ZPa$	(1)	сильный
$ZPaH_2 \rightarrow St + Z$	(11)	слабый
$ZPa(H_2)_2 \rightarrow St + ZH_2$	(17)	слабый
$ZPa(H_2)_2 \rightarrow Eb + Z$	(18)	сильный
$Z + St = ZSt$	(2)	средний
$ZStH_2 \rightarrow Eb + Z$	(12)	сильный

¹ Z – активный центр с адсорбированными на нем молекулами непредельных субстратов; ² номер соответствует программе, по которой велись расчеты модели, и носит формальный характер.

Таблица 2. Значения констант равновесия стадий адсорбции (25°C)*

Номер стадии	Уравнение	Константа равновесия	Размерность	Погрешность, $\pm \lg K$
1	$Z + Pa = ZPa$	9.88×10^8	л/моль	0.38
2	$Z + St = ZSt$	7.00×10^2	л/моль	
3	$Z^* + H_2 = Z^*H_2$	1.01×10^0	1/атм.	
6	$Z + 2Pa = ZPa_2$	8.04×10^9	л ² /моль ²	0.24
7	$Z^* + 2H_2 = Z^*(H_2)_2$	5.80×10^{-1}	1/атм. ²	
8	$Z + 2St = ZSt_2$	7.80×10^2	л ² /моль ²	
9	$Z + Pa + St = ZPaSt$	8.59×10^9	л ² /моль ²	

Таблица 3. Значения констант равновесия стадий адсорбции (50°C)*

Номер стадии	Уравнение	Константа равновесия	Размерность	Погрешность, $\pm \lg K$
1	$Z + Pa = ZPa$	1.07×10^8	л/моль	0.23
2	$Z + St = ZSt$	7.00×10^0	л/моль	
3	$Z^* + H_2 = Z^*H_2$	3.84×10^{-1}	1/атм.	
6	$Z + 2Pa = ZPa_2$	1.30×10^{10}	л ² /моль ²	0.28
7	$Z^* + 2H_2 = Z^*(H_2)_2$	1.80×10^{-1}	1/атм. ²	
8	$Z + 2St = ZSt_2$	1.41×10^2	л ² /моль ²	
9	$Z + Pa + St = ZPaSt$	2.96×10^{10}	л ² /моль ²	

* В размерность параметров входят концентрации реагентов (моль/л), кроме водорода, для которого использовано парциальное давление (атм.). Пропуск означает, что параметр определяется только в составе "комплекса".

Уравнение стадии ¹	Номер ²	Вклад стадии
$ZSt(H_2)_2 \rightarrow Eb + ZH_2$	(19)	средний
$Z^* + H_2 = Z^*H_2$	(3)	сильный
$Z + 2Pa = ZPa_2$	(6)	сильный
$ZPa_2H_2 \rightarrow St + ZPa$	(13)	сильный
$ZPa_2(H_2)_2 \rightarrow St + ZPaH_2$	(20)	сильный
$ZPa_2(H_2)_2 \rightarrow Eb + ZPa$	(21)	слабый
$Z^* + 2H_2 = Z^*(H_2)_2$	(7)	сильный
$Z + 2St = ZSt_2$	(8)	средний
$ZSt_2H_2 \rightarrow Eb + ZSt$	(14)	сильный
$ZSt_2(H_2)_2 \rightarrow Eb + ZStH_2$	(23)	средний
$Z + Pa + St = ZPaSt$	(9)	сильный
$ZPaStH_2 \rightarrow St + ZSt$	(15)	сильный
$ZPaStH_2 \rightarrow Eb + ZPa$	(16)	сильный
$ZPaSt(H_2)_2 \rightarrow St + ZStH_2$	(25)	слабый
$ZPaSt(H_2)_2 \rightarrow Eb + ZSt$	(26)	сильный
$ZPaSt(H_2)_2 \rightarrow Eb + ZPaH_2$	(28)	слабый

¹ Z – активный центр с адсорбированными на нем молекулами непредельных субстратов; ² номер соответствует программе, по которой велись расчеты модели, и носит формальный характер.

Видно, что эта схема базируется на подходе Ленгмюра–Хиншеллуда, включающем адсорбцию исходных и конечных [7], а также промежуточных соединений [24]. Адсорбция описывается быстры-

ми обратимыми стадиями 1–3, 6–9, а остальные – необратимые взаимодействия адсорбированных молекул субстратов с водородом.

В этой схеме не предусмотрены стадии, в которых две адсорбированные на одном центре молекулы непредельных соединений гидрируются синхронно двумя адсорбированными на том же центре молекулами водорода, как маловероятные. Они кинетически эквивалентны включенным в схему стадиям 20, 23, 26, в которых только одна молекула субстрата гидрируется одной молекулой водорода. Важно отметить, что ограничение числа адсорбированных на одном центре молекул водорода одной молекулой H₂ приводит к неадекватности описания экспериментальных данных, а увеличение этого числа более 2 не улучшает описания.

Образование ЭБ в начальной стадии реакции в рамках схемы объясняется синхронным гидрированием адсорбированной молекулы ФА двумя связанными молекулами водорода (стадии 18, 21, 26). Среднеквадратическое отклонение рассчитанных по модели величин концентраций от экспериментально измеренных значений (всего 170 измерений в 10 опытах при 25°C и 64 измерения в 5 опытах при 50°C) составляет 7.8 и 6.7% при 25 и 50°C, соответственно. В табл. 2–5 приведены значения констант равновесия и скорости, рассчитанные для этой модели.

Таблица 4. Величины значимых констант скорости и энергий активации стадий (25°C)**

Номер стадии	Уравнение	Константа скорости, мин ⁻¹	Погрешность, ±lgk	E _a , кДж/моль
12	ZStH ₂ → Eb + Z	5.69 × 10 ¹	0.36	124
13	ZPa ₂ H ₂ → St + ZPa	4.28 × 10 ¹	0.52	54.6
14	ZSt ₂ H ₂ → Eb + ZSt	2.79 × 10 ²	0.53	~0
15	ZPaStH ₂ → St + ZSt	1.09 × 10 ²	0.26	52.0
16	ZPaStH ₂ → Eb + ZPa	9.24 × 10 ⁰	0.40	33.0
18	ZPa(H ₂) ₂ → Eb + Z	2.62 × 10 ¹	0.19	148
19	ZSt(H ₂) ₂ → Eb + ZH ₂	5.16 × 10 ¹	0.54	~0
20	ZPa ₂ (H ₂) ₂ → St + ZPaH ₂	2.80 × 10 ²	0.23	29.7
23	ZSt ₂ (H ₂) ₂ → Eb + ZStH ₂	8.30 × 10 ¹	1.04	~0
26	ZPaSt(H ₂) ₂ → Eb + ZSt	3.10 × 10 ¹	0.23	30.0

Таблица 5. Величины значимых констант скорости стадий (50°C)**

Номер стадии	Уравнение	Константа скорости, мин ⁻¹	Погрешность, ±lgK
12	ZStH ₂ → Eb + Z	2.76 × 10 ³	0.22
13	ZPa ₂ H ₂ → St + ZPa	2.35 × 10 ²	0.28
14	ZSt ₂ H ₂ → Eb + ZSt	2.79 × 10 ²	0.27
15	ZPaStH ₂ → St + ZSt	5.52 × 10 ²	0.22
16	ZPaStH ₂ → Eb + ZPa	2.59 × 10 ¹	0.23
18	ZPa(H ₂) ₂ → Eb + Z	2.62 × 10 ³	0.52
19	ZSt(H ₂) ₂ → Eb + ZH ₂	5.16 × 10 ¹	—
20	ZPa ₂ (H ₂) ₂ → St + ZPaH ₂	7.07 × 10 ²	0.30
23	ZSt ₂ (H ₂) ₂ → Eb + ZStH ₂	8.30 × 10 ¹	—
26	ZPaSt(H ₂) ₂ → Eb + ZSt	7.90 × 10 ¹	0.28

** Прочерк означает, что погрешность слишком велика в силу малого вклада стадии.

Анализ идентифицируемости показал, что константы равновесия быстрых обратимых стадий адсорбции ФА и СТ (стадии 1, 2, 6, 8, 9) не определяются однозначно. В этой группе параметров однозначно определено только их соотношение, например K₁/K₂, K₆/K₈, K₁/K₉ и т.д., что вызвано большими значениями их величин. Из этого следует, что в присутствии ФА и/или СТ на поверхности почти полностью отсутствуют свободные активные центры.

Константы равновесия адсорбции водорода активными центрами (стадий 3 и 7) определяются однозначно, хотя и со значительной погрешностью (табл. 2–3). Их величина указывает на сравнимые количества свободных и занятых одной или двумя молекулами водорода центров. Константы скорости стадий гидрирования определены однозначно, исключая две при 50°C (табл. 5) из-за их относительно малой скорости.

С учетом вышеизложенных данных, включая загрузку катализатора (C_{Pd}), выраженную через концентрацию палладия на единицу реакционно-

го объема (моль/л), были получены следующие кинетические уравнения:

$$w_{Pa} = (-k_{13}K_1\theta_I - k_{15}K_9\theta_I - k_{18}K_1\theta_{II} - k_{20}K_6\theta_{II} - k_{26}K_9\theta_{II})C_{Pd}/Den,$$

$$w_{St} = (-k_{12}K_2\theta_I + k_{13}K_1\theta_I - k_{14}K_8\theta_I + k_{15}K_9\theta_I - k_{16}K_9\theta_I - k_{19}K_2\theta_{II} + k_{20}K_6\theta_{II} - k_{23}K_8\theta_{II})C_{Pd}/Den,$$

$$w_{Eb} = (k_{12}K_2\theta_I + k_{14}K_8\theta_I + k_{16}K_9\theta_I + k_{18}K_1\theta_{II} + k_{19}K_2\theta_{II} + k_{23}K_8\theta_{II} + k_{26}K_9\theta_{II})C_{Pd}/Den,$$

где w_i – скорости накопления соответствующих веществ, θ_I = K₃P_{H₂}/D – степень покрытия активных центров одной молекулой водорода, θ_{II} = K₇P_{H₂}²/D – степень покрытия активных центров двумя молекулами водорода, Den = 1 + K₁C_{Pa} + K₂C_{St} + K₆C_{Pa}² + K₈C_{St}² + K₉C_{Pa}C_{St}, D = (1 + K₃P_{H₂} + K₇P_{H₂}²).}}}}

В кинетических уравнениях концентрации жидких реагентов выражены в моль/л, а для водорода, которого очень мало в жидкой фазе, использовали в соответствии с законом Генри давление в газовой фазе.

Напомним, что полученные кинетические уравнения соответствует представлениям Ленгмюра–Хиншеллуда, включающим конкурентную адсорбцию непредельных веществ и неконкурентную адсорбцию водорода.

Гидрирование ФА в СТ преобладающим образом протекает с участием активных центров, содержащего 2 молекулы адсорбированного ФА, доля которых в сумме активных центров близка к 100% вплоть до высокой конверсии ФА. Кроме того, константы скорости превращения таких адсорбционных комплексов, содержащих также 1 или 2 молекулы водорода, имеют наибольшие значения среди других констант скорости. Таким образом, пока в системе присутствует ФА гидрирование СТ в ЭБ идет медленно, а главный вклад в скорость неселективного прямого превращения ФА в ЭБ вносит активный центр, содержащий по одной молекуле ФА и СТ и две молекулы водорода.

После исчерпывания ФА, как и в опытах по гидрированию чистого стирола, наблюдается картина, аналогичная вышеописанной, только для СТ: главный вклад в скорость превращения СТ вносят активные центры, содержащие 2 молекулы адсорбированного СТ, концентрация которых и константы скорости превращения в ЭБ наибольшие. Это объясняет практически нулевой порядок скорости гидрирования ФА, а также СТ в отсутствие ФА.

Анализ величин вычисленных параметров модели показывает, что константа адсорбции первой молекулы ФА на много порядков выше, чем соответствующая для СТ*. В то же время величины констант скорости гидрирования адсорбированных ФА и СТ различаются существенно меньше (табл. 2–3). Следовательно, высокая селективность гидрирования ФА в СТ в присутствии палладиевого катализатора имеет термодинамическую природу. Отметим, что селективность гидрирования ФА в СТ снижается при повышении степени превращения ФА, температуры, давления водорода, а также уменьшении начальной концентрации ФА.

Интересны также зависимости от давления водорода. Так, константы адсорбции для одной и двух молекул водорода имеют один порядок величины и малы по сравнению с ФА и СТ (табл. 2–3). По мере увеличения давления водорода возрастает доля адсорбционного комплекса с двумя молекулами водорода. При этом доля центров, не занятых водородом, во всем исследованном интервале его

парциального давления остается достаточно высокой. Отметим, что константа скорости превращения адсорбционного комплекса с двумя молекулами водорода в продукты реакции выше, чем с одной молекулой водорода (табл. 4–5). Ответственным за неселективное гидрирование ФА в ЭБ в начальный момент реакции (пока нет СТ) является адсорбционный комплекс $ZPa(H_2)_2$.

Как уже отмечалось выше, зависимость скорости гидрирования от парциального давления водорода близка к первому порядку, но не соответствует ему. Очевидно, это связано со следующими обстоятельствами. При повышении давления растет доля адсорбционных комплексов, содержащих водород, однако H_2 полностью не заполняет все активные центры. В нашем случае смешение различных зависимостей степеней заполнения центров одной и двумя молекулами водорода, учитывая разные скорости их превращения, приводит к суммарной зависимости, близкой к линейной. Приведенное в работе [16] уравнение скорости гидрирования как функции давления водорода позволяет в различных случаях получать разные зависимости скорости реакции от P_{H_2} , например, нулевую, линейную, квадратичную, а также линейную, переходящую в нулевую.

Как показывают наши оценки, энергии активации стадий 13, 15, 20 гидрирования ФА до СТ лежат в интервале ~30–55 кДж/моль, а стирола до ЭБ (стадии 12, 14, 16, 19, 23) – в интервале 0–124 кДж/моль (табл. 4).

Резюмируя вышеизложенное, можно констатировать, что для получения адекватной кинетической модели селективного гидрирования ФА в присутствии палладиевого нанокатализатора на угле целесообразно использовать расширенный план экспериментов, содержащий достаточно большой массив экспериментальных данных при различных условиях проведения опытов. Кроме того, при выборе различных схем механизма изучаемой реакции лучшими оказались схемы, отличающиеся от классических представлений Ленгмюра–Хиншеллуда возможностью адсорбции на одном активном центре более одной молекулы ФА и СТ, а также водорода. Отметим, что имеющиеся в литературе описания кинетики селективного гидрирования в рамках классической схемы были удовлетворительны лишь при ограниченном варьировании условий экспериментов [11, 15], когда надежность и однозначность математического описания результатов становятся сомнительными.

Полученные нами результаты позволили сформулировать некоторые новые представления о механизме гидрирования ацетиленовых и олефиновых соединений. Это, прежде всего, касается определяющей роли активных центров, содержащих две молекулы алкина (или алкина и алкена, или двух молекул алкена), а также одну или две молеку-

* Отметим, что константы адсорбции второй молекулы ФА или СТ по сравнению с первой молекулой меньше (табл. 2–3).

лы водорода. В активном центре с одной молекулой H_2 происходит селективное гидрирование ФА до СТ, а с двумя – также и неселективное до ЭБ.

Кроме того, несмотря на большое разнообразие палладиевых контактов (нанесенные металлические и нанокатализаторы, гомогенные металлокомплексные системы) и условия реакции (газофазное и жидкофазное гидрирование, применяемый растворитель), причина их высокой селективности связана с термодинамикой стадии адсорбции ацетиленовых и олефиновых соединений [1, 30].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жванецкий И.М., Клебанова Ф.Д., Кацман Е.А., Беренблум А.С. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 893.
2. Jackson S.D., Shaw L.A. // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 134. P. 91.
3. Molnar A., Sarkany A., Varga M. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. V. 173. № 1–2. P. 185.
4. New organic synthesis processes (Ed. Chernykh S.P.). Moscow. "Mir Publishers". 1991. 415 p.
5. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248.
6. ЛИ Сицинь, ЛЮ Юньтао, СУН Фэнся, ВАН Ваньмин, ЧЭН Юаньлинь. Способ селективного гидрирования фенилацетилена в присутствии стирола. Патент РФ № 2505519. 2009.
7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
8. Nadgeri J.M., Telkar M.M., Rode C.V. // Catalysis Communications. 2008. V. 9. P. 441.
9. Jiawei Hu, Zhiming Zhou, Rui Zhang, Li Li, Zhenmin Cheng // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. V. 381. P. 61.
10. Tribolet P., Kiwi-Minsker L. // Catalysis Today. 2005. V. 105. № 3–4. P. 337.
11. Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. // Chem. Engineering Science. 2007. V. 62. P. 5344.
12. Jin H., Park S.E., Lee J.M., Ryu S.K. // Carbon. 1996. V. 34. № 3. P. 429.
13. Dominguez-Dominguez S., Berenguer-Murcia A., Pradhan B.K., Linares-Solano A., Cazorla-Amorós D. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 10. P. 3827.
14. Stakheev A.Yu., Mashkovskii I.S., Baeva G.N., Telegina N.S. // Russian Journal of General Chemistry. 2010. V. 80. № 3. P. 618.
15. Chaudhari R.V., Jaganathan R., Kolhe D.S., Emig G., Hofmann H. // Chem. Engineering Science. 1986. V. 41. № 12. P. 3073.
16. Shakoor Z.M., Zabloudk M.A., Shuhaib A.A. // Eng. & Tech. J. 2009. V. 72. № 7. P. 1301.
17. Wilhite B.A., McCready M.J., Varma A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 14. P. 3345.
18. Su F., Li X., Lv L., Zhao X.S. // Carbon. 2006. V. 44. P. 801.
19. Antolini E. // Applied Catalysis B: Environmental. 2009. V. 88. № 1–2. P. 1.
20. Беренблум А.С., Аль-Вадхав Х.А. // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 43.
21. Горский В.Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984. 241 с.
22. Горский В.Г., Кацман Е.А., Клебанова Ф.Д., Григорьев А.А. // Теор. эксп. химия. 1987. Т. 23. С. 191.
23. Беренблум А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 305.
24. Беренблум А.С., Подоплелова Т.А., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Данюшевский В.Я. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 634.
25. Беренблум А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Королева А.А. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 106 // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 105.
26. Chaudhari R.V., Jaganathan R., Kolhe D.S., Emig G., Hofmann H. // Applied Catalysis. 1987. V. 29. № 1. P. 141.
27. Франкиевич А., Янко А., Стачурски Д. // Гетерогенный катализ. Тр. 4 Междунар. симпоз. Варна. 1979. Ч. I. С. 135.
28. Min Wei Tew, Nachtegaal M., Janousch M., Huthwelker T., van Bokhoven J.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 5761.
29. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: Академкнига, 2008. 918 с.
30. Беренблум А.С. // Журн. Всесоюзн. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 1. С. 82.