

А. Ю. ПИКСАРВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ГИДРИРОВАНИЯ КРОТОНОВОЙ
КИСЛОТЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ
НА Pt-КАТАЛИЗАТОРЕ**

Er. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Серия А

№ 148

1958

А. Ю. ПИКСАРВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ГИДРИРОВАНИЯ КРОТОНОВОЙ
КИСЛОТЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ
НА Pt-КАТАЛИЗАТОРЕ

Er. 1582



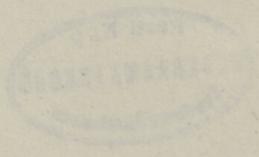
ТАЛЛИН, 1958

Ученый секретарь
Института химии
и физики
Академии наук
СССР
1988

А. И. ДИКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ПРОЦЕССОВ
РАСТВОРЕНИЯ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ
НА РАТАЛЕНАТОРЕ

Эр. 1582



ТАШКЕНТ

ВВЕДЕНИЕ

При гидрировании непредельных соединений в жидкой фазе мы имеем гетерогенную систему состоящую из трех фаз: газа, жидкости и твердого вещества (катализатора). Необходимый для реакции водород должен перейти из газовой фазы в раствор, затем продиффундировать к поверхности катализатора и адсорбироваться на поверхности последнего. Молекулы непредельных соединений должны также продиффундировать к поверхности катализатора и адсорбироваться на ней.

При реакциях в жидких системах нередко наблюдаются случаи, когда скорость сложного каталитического процесса в целом определяется диффузией одного из реагентов из объема жидкой фазы к поверхности катализатора. В таком случае в отношении этого реагента реакция пройдет в диффузионной области. В случае достаточно большой скорости диффузии реагирующих компонентов общая скорость реакции гидрирования зависит непосредственно от скорости процесса проходящего на поверхности катализатора [1].

Для разграничения диффузионной и кинетической областей реакции процесса гидрирования проведено много исследований. Елович и Жаброва [2] изучали кинетику гидрирования стирола в присутствии Pt-катализатора и нашли, что при малой интенсивности перемешивания реакция гидрирования стирола протекает по водороду в диффузионной и по непредельному соединению в кинетической области. В этом случае скорость гидрирования зависит не от концентрации стирола, а от давления водорода и интенсивности перемешивания. С увеличением интенсивности перемешивания скорость гидрирования стирола перестает зависеть от перемешивания, что говорит о переходе реакции из диффузионной области в кинетическую также

в части водорода. Таким образом зависимость скорости реакции от перемешивания реакционной смеси позволила разграничить в процессе гидрирования диффузионную в кинетическую области. К аналогичным результатам пришли Сокольский и Бувалькина [3], исследовавшие кинетику гидрирования диметилацетиленилкарбинола в присутствии Ni-катализатора. Как показано рядом исследователей [4—8], скорость гидрирования в жидкой фазе при небольших навесках катализатора пропорциональна его количеству, но при больших навесках приближается к некоторому предельному значению. Гольданский и Елович [9] показали, что скорость реакции пропорциональна количеству катализатора в случае, если реакция протекает в кинетической области и стремится к предельному значению при протекании реакции в диффузионной области.

Елович [5] вывел общее уравнение скорости гидрирования непредельных соединений в жидкой фазе в присутствии твердого катализатора в зависимости от условий опыта. При выводе этого уравнения Елович приравнял скорость растворения водорода скорости диффузии водорода через диффузионный слой на границе жидкость-катализатор, а также скорости реакции на поверхности катализатора. Это уравнение действительно для реакции гидрирования непредельных соединений при протекании реакции по водороду как в диффузионной, так и в кинетической области. Уатт и Уоллинг [6] вывели уравнение гидрирования непредельных соединений, гидрирующихся с постоянной скоростью, исходя из аналогичных соображений.

В настоящей работе исследовано влияние условий опыта на ход гидрирования кротоновой кислоты. Целью работы является выяснение факторов, определяющих характер процесса гидрирования и изменяющих, в зависимости от условий опыта, порядок реакции.

МЕТОДИКА ОПЫТА

Опыты гидрогенизации проводились при 20°C и обычном атмосферном давлении в «утке», помещенной во взбалтывателе, в которой поддерживалась постоянная температура. Конструкция аппарата для встряхивания позволяла осуществлять изменение числа качаний «утки»

в пределах от 350 до 600 качаний в минуту. Длина перемещения «утки» при качаниях во всех опытах равнялась 2 см. Емкость «утки» равнялась примерно 75 мл. Количество водорода, затрачиваемое при реакции, измерялось при помощи двух периодически действующих бюреток. Запорной жидкостью в бюретках служил этиловый спирт. Гидрирование производилось электролитическим водородом. В качестве растворителя применялся абсолютный этиловый спирт. Катализатором служила платина, полученная восстановлением хлороплатината калия формалином в щелочном растворе и нанесенная на уголь. Катализатор содержал 10% платины (по весу). Гидрированию подвергалась α -кротоновая кислота (чистая, т. пл. 72°C).

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ОТ УСЛОВИЙ ОПЫТА

В первой серии опытов одинаковые навески кротоновой кислоты растворили в 20 или 30 мл растворителя и гидрировались в присутствии различных количеств катализатора.

На рис. 1 приведена скорость реакции гидрирования кротоновой кислоты в начале процесса. Из этого видно,

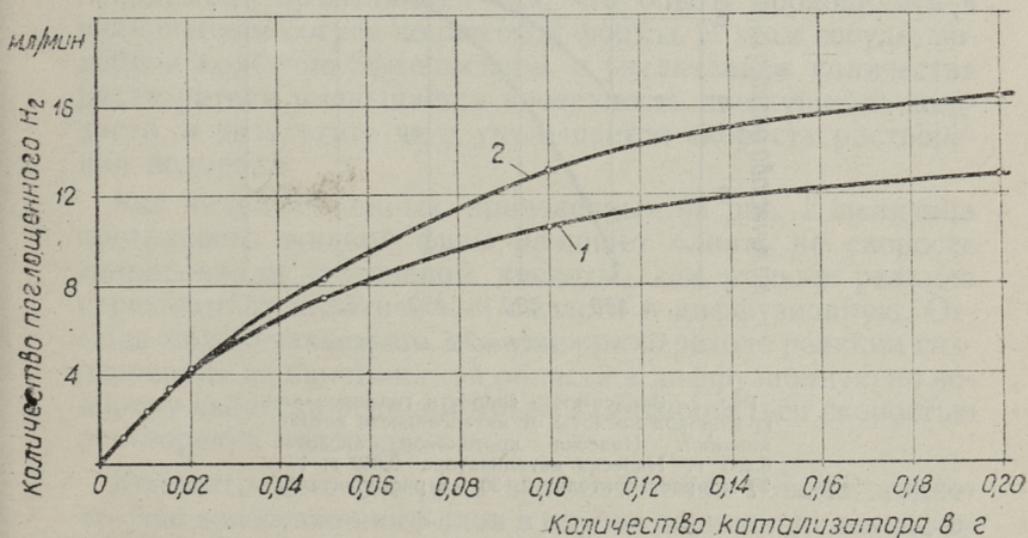


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования кротоновой кислоты от количества катализатора. Навеска кротоновой кислоты 0,400 г. Интенсивность встряхивания — 400 качаний в минуту. 1—20 мл растворителя; 2—30 мл растворителя.

что скорость гидрирования кротоновой кислоты при небольших количествах катализатора, когда реакция протекает в кинетической области, практически не зависит от количества взятого растворителя. С увеличением количества катализатора скорость гидрирования кротоновой кислоты в большем количестве растворителя (30 мл) начинает возрастать быстрее. Разность скоростей тем больше, чем больше количество катализатора. Как видно из рис. 1, различия в скорости гидрирования при различных количествах растворителя начинаются в той точке, где прекращается линейная зависимость скорости от количества катализатора. Из литературных данных известно, что после того как прекращается линейная зависимость скорости реакции от количества катализатора, начинается диффузионная область по водороду [5, 9]. Отсюда можно заключить, что увеличение количества растворителя повышает скорость гидрирования кротоновой кислоты с момента перехода реакции из кинетической области в диффузионную, считая по водороду.

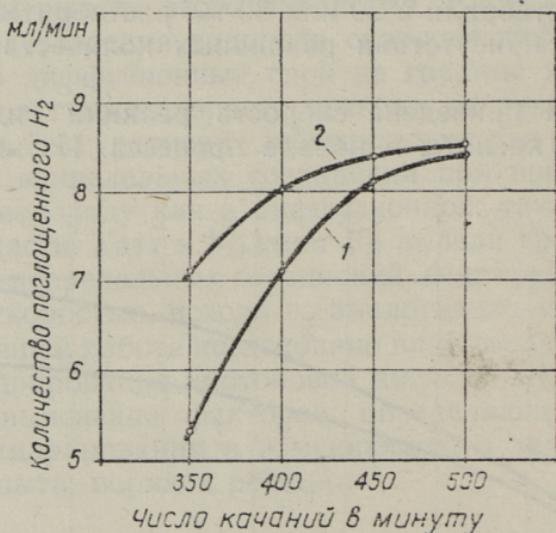


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования кротоновой кислоты от интенсивности встряхивания. Навеска кротоновой кислоты 0,200 г. Навеска катализатора 0,050 г. 1—20 мл растворителя; 2—30 мл растворителя.

На рис. 2 приведены результаты определения скорости гидрирования кротоновой кислоты при различных интенсивностях перемешивания в начале процесса. Как видно

из этих результатов, количество растворителя оказывает тем большее влияние на скорость гидрирования кротоновой кислоты, чем меньше интенсивность перемешивания. Аналогичные результаты были получены и при гидрировании диаллила.

Влияние количества растворителя на скорость гидрирования непредельных соединений исследовалось автором в работе, опубликованной ранее [10]. При этом было найдено, что увеличение количества растворителя может повысить скорость гидрирования непредельных соединений в том случае, если вместе с увеличением количества растворителя увеличивается и поверхность контакта между жидкостью и газом, что и имеет место при перемешивании жидкости. Увеличение поверхности вызывает ускорение растворения водорода в жидкой фазе, являясь причиной увеличения скорости гидрирования.

Мориц, Либер и Бернштейн [11] изучали скорость гидрирования кротоновой кислоты в присутствии Pt-катализатора и вывели на основании полученных экспериментальных данных уравнение скорости гидрирования кротоновой кислоты. Из полученного ими уравнения следует, что с увеличением количества растворителя скорость гидрирования кротоновой кислоты уменьшается. Эти результаты повидимому объясняются тем, что опыты проводились в реакционном сосуде конической формы. В этом сосуде, подобной колбочке Эрленмейера, с увеличением количества растворителя уменьшается поверхность движущейся жидкости, в результате чего уменьшается скорость растворения водорода.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, величина поверхности жидкой фазы начинает влиять на скорость гидрирования кротоновой кислоты, как только реакция переходит из кинетической области в диффузионную. Отсюда можно заключить, что уже при переходе реакции гидрирования из кинетической области в диффузионную по водороду скорость реакции будет лимитироваться скоростью растворения водорода.

Концентрацию водорода в любой точке объема жидкости вне диффузионного слоя в случае достаточно интенсивного перемешивания можно принять постоянной. Скорость движения жидкости у поверхности катализатора по отношению к последнему мала и уменьшается до полной непод-

вижности у самой поверхности контакта. Скорость диффузии водорода через слой, окружающий катализатор, можно выразить законом Фика:

$$v = \frac{D}{\delta} A_K (C_{H_2} - C'_{H_2}), \quad (1)$$

где v — количество водорода диффундирующего в единицу времени;

D — коэффициент диффузии водорода;

δ — толщина диффузионного слоя;

C_{H_2} — концентрация водорода в объеме жидкости;

C'_{H_2} — концентрация водорода у поверхности катализатора;

A_K — поверхность катализатора.

В кинетической области реакции, где скорость диффузии значительно больше скорости реакции на поверхности катализатора, градиент концентрации водорода у поверхности катализатора очень мал т. е.

$$C_{H_2} \approx C'_{H_2}.$$

Пропорционально увеличению количества катализатора увеличивается и поверхность, через которую идет диффузия. Если интенсивность перемешивания остается неизменной, то толщина диффузионного слоя практически не изменяется. Таким образом, согласно уравнению (1) в области, где имеет место линейная зависимость скорости реакции от количества катализатора, разность концентрации водорода в объеме жидкости и у поверхности катализатора остается неизменной. В диффузионной области реакции, где скорость реакции при увеличении количества катализатора приближается к предельной величине, разность концентрации водорода в объеме жидкости и у поверхности катализатора с увеличением количества катализатора должна уменьшаться.

Отсюда можно заключить, что при переходе реакции гидрирования из кинетической области в диффузионную по водороду скорость реакции не будет лимитирована скоростью диффузии водорода через жидкость к поверхности катализатора.

Если не рассматривать случая, когда скорость гидрирования лимитируется скоростью диффузии неопредельного соединения, что практически встречается редко, то реакцию гидрирования можно подразделить на три области:

1. Кинетическая область, где скорость гидрирования зависит только от скорости реакции на поверхности катализатора [1].

2. Диффузионная область по водороду (переходная область из кинетической в область, где преобладает процесс растворения водорода). Здесь скорость процесса гидрирования зависит от скорости растворения водорода в жидкость и скорости реакции на поверхности катализатора.

3. Область растворения водорода, где скорость реакции зависит только от скорости растворения водорода в жидкость [5].

Исходя из имеющихся в литературе данных [5], скорость реакции на поверхности катализатора можно выразить следующим образом:

$$v_1 = k \Theta_{H_2} \Theta_B A_k, \quad (2)$$

где v_1 — количество прореагировавшего водорода в единицу времени;

k — константа скорости реакции;

Θ_{H_2} — степень заполнения поверхности катализатора водородом;

Θ_B — степень заполнения поверхности катализатора непредельным соединением;

A_k — суммарная поверхность катализатора.

Скорость растворения водорода в жидкости выражается следующим образом [5]:

$$v_2 = k_D (C^{\circ}_{H_2} - C_{H_2}) A_v, \quad (3)$$

где v_2 — количество растворенного водорода в единицу времени;

k_D — константа скорости диффузии водорода;

$C^{\circ}_{H_2}$ — концентрация водорода в поверхностной пленке жидкости;

C_{H_2} — концентрация водорода в остальном объеме жидкости;

A_v — поверхность раздела водород-жидкость.

Если интенсивность перемешивания жидкости остается неизменным, величину k_D можно рассматривать постоянной,

В стационарных условиях

$$v = v_1 = v_2,$$

где v — скорость процесса гидрирования.

Приравнивая уравнения (2) и (3), получим

$$k \Theta_{H_2} \Theta_B A_k = k_D (C_{H_2}^0 - C_{H_2}) A_v. \quad (4)$$

Степень заполнения поверхности катализатора водородом можно выразить с помощью изотермы Лангмюра следующим образом:

$$\Theta_{H_2} = \frac{b_{H_2} C_{H_2}}{1 + b_{H_2} C_{H_2} + b_V C_V + b_L C_L + b_C C_C}, \quad (5)$$

где C_V — концентрация непредельного соединения;

C_L — концентрация растворителя;

C_C — концентрация предельного соединения;

b_{H_2}, b_V, b_L, b_C — соответствующие адсорбционные коэффициенты.

Уравнение (5) можно привести к более простому виду на основании следующих соображений:

Ввиду того, что концентрация растворителя по сравнению с концентрациями других соединений велика и практически неизменна, можно положить

$$b_L C_L \approx \text{const.}$$

Вследствие того, что концентрация водорода в растворе мала, равно как и его способность адсорбироваться при обычном давлении даже при низких температурах [5], можно считать, что

$$b_{H_2} C_{H_2} \ll b_V C_V.$$

Кроме того [12]

$$b_C C_C \ll b_V C_V.$$

Поэтому, заменив постоянные члены $(1 + b_L C_L)$ новой константой a и отбросив малые величины, уравнение (5) можно привести к следующему виду:

$$\Theta_{H_2} = \frac{b_{H_2} C_{H_2}}{a + b_V C_V}. \quad (6)$$

На основании уравнений (4) и (6) концентрацию водорода в объеме жидкости можно выразить следующим образом:

$$C_{H_2} = \frac{k}{\frac{k}{k_D} b_{H_2} \Theta_B A_k + A_v (a + b_V C_V)} C_{H_2}^0 A_v (a + b_V C_V). \quad (7)$$

Согласно закону Генри концентрация водорода в пленке жидкости пропорциональна его давлению над жидкой фазой:

$$C_{\text{H}_2}^{\circ} = \gamma P_{\text{H}_2}, \quad (8)$$

где γ — коэффициент пропорциональности;

P_{H_2} — парциальное давление водорода над жидкостью.

На основании уравнений (2), (6), (7) и (8) скорость выразится следующей формулой:

$$v = \frac{k b_{\text{H}_2} \gamma P_{\text{H}_2} \Theta_{\text{B}} A_{\text{k}} A_{\text{v}}}{\frac{k}{k_{\text{D}}} b_{\text{H}_2} \Theta_{\text{B}} A_{\text{k}} + A_{\text{v}} (a + b_{\text{B}} C_{\text{B}})}. \quad (9)$$

При достаточном увеличении поверхности движущейся жидкости или уменьшении количества катализатора можно считать

$$\frac{k}{k_{\text{D}}} b_{\text{H}_2} \Theta_{\text{B}} A_{\text{k}} \ll A_{\text{v}} (a + b_{\text{B}} C_{\text{B}}),$$

вследствие чего уравнение (9) примет следующий вид:

$$v = \frac{k b_{\text{H}_2} \gamma P_{\text{H}_2} \Theta_{\text{B}} A_{\text{k}}}{a + b_{\text{B}} C_{\text{B}}}. \quad (10)$$

В этом случае скорость реакции гидрирования определяется только скоростью реакции на поверхности катализатора и реакция проходит в кинетической области.

При соответственном увеличении количества катализатора или уменьшении поверхности жидкости можно принять

$$\frac{k}{k_{\text{D}}} b_{\text{H}_2} \Theta_{\text{B}} A_{\text{k}} \gg A_{\text{v}} (a + b_{\text{B}} C_{\text{B}}),$$

вследствие чего уравнение (9) приводится к следующему:

$$v = k_{\text{D}} \gamma P_{\text{H}_2} A_{\text{v}}. \quad (11)$$

В этом случае скорость реакции определяется только скоростью растворения водорода и реакция протекает в области, где доминирующим является процесс растворения водорода. Уравнение (11) совпадает с уравнением (3), при условии, если в последнем

$$C_{\text{H}_2} \approx 0.$$

Сокольский и Бувалькина [3] установили, что с увеличением навески гидрируемого вещества переход границы диффузионной области в кинетическую совершается при

больших интенсивностях перемешивания. Указанный результат целиком подтверждается уравнением (9). С увеличением концентрации непредельного соединения степень заполнения катализатора непредельным соединением (Θ^B) увеличивается, пока не будет достигнуто насыщение. Это увеличение оказывает такое же влияние на переход реакции из кинетической области в диффузионную, как увеличение количества катализатора или уменьшение поверхности жидкости.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОПЫТА НА ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

Порядок реакции по непредельному соединению по мнению Еловича [5] зависит от степени заполнения поверхности непредельным соединением и может изменяться от нуля до единицы. Порядок реакции по водороду, — как это видно и из уравнения (9), — первый.

По данным Лебедева [13] реакция гидрирования кротоновой кислоты при давлении водорода, равном атмосферному давлению при Pt-катализаторе является реакцией ну-

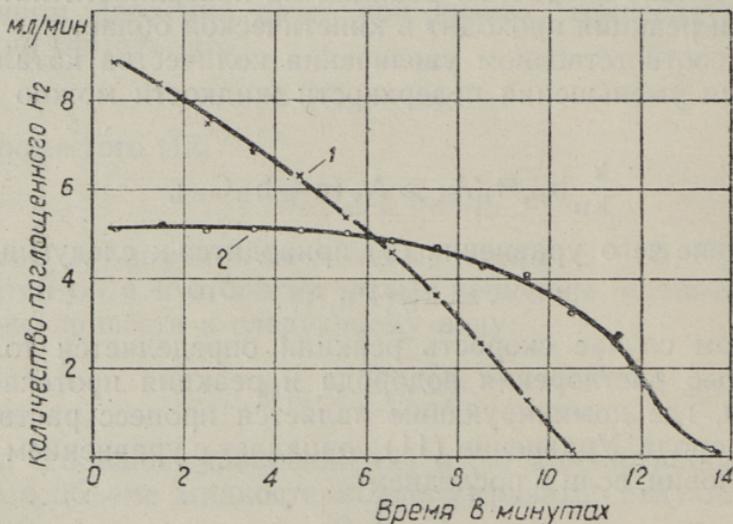


Рис. 3. Гидрирование кротоновой кислоты при различных интенсивностях перемешивания. Навеска кротоновой кислоты 0,200 г. Навеска катализатора 0,050 г. Количество растворителя 20 мл. 1—600 качаний в минуту; 2—350 качаний в минуту.

левого порядка. Из данных, опубликованных нами ранее [10], видно, что кротоновая кислота гидрируется на Pt с понижающейся скоростью. Такое противоречие в результатах опытов объясняется тем, что порядок реакции гидрирования кротоновой кислоты зависит от условий опыта.

На рис. 3 приводятся данные о процессе гидрирования кротоновой кислоты при различных интенсивностях перемешивания. В случае интенсивного перемешивания (кривая 1), кротоновая кислота гидрируется с понижающейся скоростью. При этом реакция протекает в кинетической области. Уменьшение интенсивности перемешивания переводит реакцию в диффузионную область по водороду. В этом случае скорость реакции почти постоянна (кривая 2).

Изменение порядка реакции гидрирования кротоновой кислоты в зависимости от изменения условий опыта объясняется уравнениями (9, 10). При постоянном давлении водорода ($P_{H_2} = \text{const.}$) и при условии, что $b_V C_V \ll a$, реакция гидрирования протекает в кинетической области с уменьшающейся скоростью по уравнению (10), если степень заполнения поверхности катализатора непредельным соединением в течение реакции уменьшается. При переходе реакции из кинетической области в диффузионную по водороду, где действительно уравнение (9), значение члена $A_V (a + b_V C_V)$ по сравнению с $\frac{k}{k_D} b_{H_2} \Theta_V A_k$ уменьшается по мере того, насколько условия реакции удаляются от кинетической области. С уменьшением значения указанного члена уменьшается и влияние степени заполнения поверхности катализатора на порядок реакции. Процесс гидрирования протекает с тем более постоянной скоростью, чем дальше условия протекания реакции отстоят от границы раздела кинетической и диффузионной областей. На основании уравнения (9) можно также заключить, что непредельное соединение гидрируется в диффузионной области с тем более постоянной скоростью, чем больше его концентрация в растворе. Как видно из рис. 3, все эти выводы хорошо совпадают с результатами, полученными при гидрировании кротоновой кислоты. Мориц, Либер и Бернштейн [11] нашли, что кротоновая кислота гидрируется в первой половине опыта с постоянной, а во второй половине с понижающейся скоростью.

Приведенные уравнения (9, 10, 11) дают возможность

выяснить ход процесса гидрирования в жидкой фазе также и в случае многих других непредельных соединений. Рассмотрим, например, случай, когда непредельное соединение гидрируется при постоянном давлении водорода и одинаковой интенсивности встряхивания. В этом случае в уравнении (9) переменными величинами в течение реакции могут быть только концентрация непредельного соединения в растворе C_B и степень заполнения поверхности катализатора непредельным соединением Θ_B . Если непредельное соединение адсорбируется на катализаторе в соответствии с изотермой Лангмюра, то при условии, если

$$\Theta_B = \text{const.}$$

и если также

$$b_B C_B \ll a,$$

реакция протекает с постоянной скоростью.

Если же величина $b_B C_B$ по сравнению с a достаточно велика, то реакция может проходить с возрастающей скоростью, причем увеличение скорости становится особенно заметным к концу опыта. Подобное изменение скорости гидрирования наблюдается при гидрировании диаллила [13, 10].

ВЫВОДЫ

1. Увеличение количества растворителя увеличивает скорость гидрирования кротоновой кислоты в том случае, если оно сопровождается увеличением поверхности жидкости и реакция протекает в кинетической области по кротоновой кислоте и в диффузионной области по водороду.

2. При переходе реакции гидрирования из кинетической области в диффузионную область по водороду скорость процесса гидрирования будет лимитироваться скоростью растворения водорода в жидкость, а не скоростью диффузии водорода через диффузионный слой на границе жидкость-катализатор.

3. Выводится общее уравнение скорости гидрирования в жидкой фазе в присутствии твердого катализатора. Это уравнение справедливо для кинетической области реакции и диффузионной области по водороду.

4. Выведенное уравнение дает возможность объяснить влияние условий опыта на порядок реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, ЖФХ, 13, 163 (1939).
2. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, ЖФХ, 19, 239 (1945).
3. Д. В. Сокольский, Л. А. Бувалькина, ЖФХ, 25, 495 (1951).
4. H. S. Davis, G. Thomson, G. S. Grandall, J. Am. Chem. Soc., 54, 2340 (1932).
5. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, М.-Л., 1948.
6. G. W. Watt, M. T. Walling, J. Phys. Chem., 59, 7 (1955).
7. Д. В. Сокольский, А. Б. Фасман, Вестн. АН КазССР, № 9, 70 (1955).
8. Д. В. Сокольский, А. Б. Фасман, ДАН СССР, т. 117, № 5 (1957).
9. В. И. Кольданский, С. Ю. Елович, ЖФХ, 20, 1085 (1946).
10. А. Ю. Пиксарв, О применении избирательной гидрогенизации для определения структуры олефинов сланцевой смолы, Труды ТПИ, Серия А, № 97, 1958, стр. 129.
11. F. L. Morritz, E. Lieber, R. V. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., 75, 3116 (1953).
12. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 339 (1945).
13. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, А. И. Якубчик, ЖРФХО, 56, 265 (1924).



А. Ю. Пиксарв
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ
КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ
НА Pt-КАТАЛИЗАТОРЕ

Таллинский Политехнический Институт

*

Редактор Л. Шмидт
Технический редактор А. Тамм
Корректор Э. Талтс

Сдано в набор 14 VIII 1958. Подписано к печати 4 IX 1958. Бумага 54×84¹/₁₆. Печатных листов 1. По формату 60×92 печатных листов 0,82. Учетно-издательских листов 0,71. Тираж 800. МВ-06649.

Заказ № 2510.

Типография «Юхисэлу», Таллин, ул. Пикк 40/42.

Цена 50 коп.

Цена 50 коп.