

УДК 544.43+544.47

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО в СО₂ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ PdBr₂–CuBr₂–ТГФ–Н₂О

© 2023 г. А. Ю. Путин^а, *, Е. А. Кацман^а, Л. Г. Брук^а

^аФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: putin@mirea.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Исследована кинетика реакции окисления СО в СО₂ в системе PdBr₂–CuBr₂–ТГФ–Н₂О вне сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена. Получена кинетическая модель и предложен механизм реакции. Установлено влияние реакции гидрокарбоксилирования алкенов на реакцию окисления СО в СО₂ в сопряженном процессе, который был изучен ранее.

Ключевые слова: сопряженный процесс, окисление СО в СО₂, кинетическая модель, гидридный комплекс палладия, бромидные комплексы палладия(II), бромидные комплексы меди, гидрокарбоксилирование циклогексена

DOI: 10.31857/S0453881123040135, EDN: RRZVAO

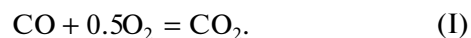
ВВЕДЕНИЕ

История изучения сопряженных процессов восходит ко второй половине XIX в., когда было замечено, что в некоторых случаях между протекающими реакциями существует не очевидная взаимосвязь — одна реакция не идет в отсутствие другой. Значительный вклад в развитие теории сопряженных реакций внес российский исследователь Н.А. Шилов, издавший в 1905 г. диссертацию “О сопряженных реакциях окисления” (М.: Типография Мамонтова, 1905 г., 304 с.). В этой работе были обобщены данные о взаимозависимости различных реакций окисления и сформулирован основной принцип такой взаимосвязи, определявшейся промежуточным продуктом, образующимся в первичной (базовой) реакции и участвующим во вторичной реакции. При этом новое стехиометрическое уравнение сопряженного процесса уже не имеет термодинамических и, как правило, кинетических ограничений [1, 2].

Теория сопряженных реакций может быть использована для разработки новых процессов и каталитических систем с целью синтеза нужных продуктов в мягких условиях с приемлемыми показателями [1, 2]. На основе данных о вероятных механизмах формирования целевых продуктов необходимо найти новый путь получения ключе-

вого интермедиата или катализатора, участвующего в последовательности стадий образования конечных продуктов из доступного сырья [3–6].

Одна из наиболее часто используемых базовых реакций — окисление монооксида углерода (реакция (I)), которая может служить источником различных интермедиатов, участвующих в процессах разного типа [2, 3]:



В частности, реакция (I) является базовой для сопряжения с реакцией гидрокарбоксилирования циклогексена (II), в ходе которой образуется циклогексанкарбоновая кислота:



Сопряженный процесс (реакции (I), (II)) протекает в каталитической системе PdBr₂–CuBr₂–ТГФ–Н₂О при атмосферном давлении и температуре 30°C [7, 8]. Исследована кинетика и предложен его механизм (схема 1) [8], основная идея которого заключается в том, что в результате реакции окисления СО образуется гидридный комплекс палладия, являющийся катализатором гидрокарбоксилирования циклогексена. Этот гидридный комплекс представляет собой ключевой интермедиат, ответственный за сопряжение окисления СО и гидрокарбоксилирования циклогексена. Целью настоящего исследования было уточнение механизма окисления СО в указанной выше системе.

Сокращения и обозначения: ТГФ — тетрагидрофур; TSA — толуолсульфокислота; НХ — галоидоводород.

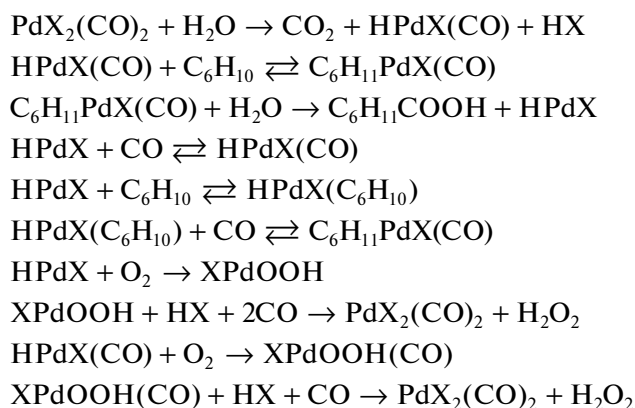


Схема 1. Механизм сопряженного процесса гидрокарбоксилирования [8].

Ранее кинетику и механизм гомогенного окисления монооксида углерода в каталитических системах на основе комплексов палладия исследовали в водных растворах [9–17] и в водно-органических системах [4, 5, 18, 19]. Практически общепринятыми ключевыми интермедиатами этого процесса считаются карбонильные комплексы палладия и гидросикарбонильные σ -металлоорганические соединения, содержащие группу $-\text{PdCOOH}$.

Для достижения указанной цели в каталитической системе $\text{PdBr}_2-\text{CuBr}_2-\text{TGF}-\text{H}_2\text{O}$ изучена кинетика реакции окисления монооксида углерода вне сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена (в отсутствие циклогексена). Результаты данного исследования позволяют сравнить кинетические закономерности реакции (I) вне сопряженного процесса с таковыми в сопряжении с реакцией (II) [8] и оценить влияние реакции гидрокарбоксилирования циклогексена (II) (и других алкенов) на реакцию окисления монооксида углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические эксперименты проводили в проточном по газу, термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием газовой и жидкой фаз. Варьирование объема каталитического раствора в отдельных экспериментах позволило подтвердить протекание процесса в кинетической области. Состав газовой фазы анализировали методом газовой хроматографии [5] на приборе ЛХМ-8МД (“Хроматограф”, Россия).

Скорость образования диоксида углерода рассчитывали на основании результатов анализа состава газа на выходе из реактора после установления стационарного режима процесса по следующей формуле (1):

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{v C_{\text{CO}_2}}{22.4 V_{\text{кат}}}, \quad (1)$$

где v – объемный поток газа на выходе из реактора при н. у., л/ч; C_{CO_2} – объемная доля CO_2 в газе; 22.4 – молярный объем при н. у., л/моль; $V_{\text{кат}}$ – объем каталитического раствора, л; R_{CO_2} – скорость образования CO_2 , моль $\text{л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$.

Исследование зависимости скорости образования CO_2 от парциальных давлений CO и O_2 проводили, заменяя часть одного реагента в газовой смеси инертном (N_2) при постоянном парциальном давлении второго реагента.

Используя авторский пакет программ “Кинетика” Е.А. Кацмана и А.С. Беренблума [20], выполняли обработку кинетических данных с учетом парциальных давлений CO и O_2 в выходящей из реактора смеси после установления стационарного режима.

С применением указанного пакета программ рассчитывали среднеквадратичные относительные погрешности описания результатов экспериментов (2) для количественной оценки степени совпадения расчетных и экспериментальных данных для каждой модели:

$$\sigma = \sigma_3 \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_{i3} - R_{ip}}{R_{i3} \sigma_{i3}} \right)^2}, \quad (2)$$

где σ – среднеквадратичная погрешность описания результатов эксперимента моделью (%); σ_3 – погрешность результатов эксперимента (10%); R_{i3} , R_{ip} – экспериментальные и расчетные значения скоростей образования CO_2 соответственно; N – число опытов.

При $R_{i3} \leq 0.05$ абсолютная погрешность определения экспериментальной величины скорости образования $\text{CO}_2 - R_{i3} \sigma_{i3}$ – задается в виде постоянного значения ($0.05 \times 0.1 = 0.005$), т.е. $R_{i3} = \pm 0.005$. При $R_{i3} > 0.05$ погрешность рассчитывается как $0.1 R_{i3}$, т.е. как постоянная относительная погрешность 10%.

Если полученная среднеквадратичная относительная погрешность описания результатов эксперимента рассматриваемой моделью не превышает или равна погрешности измерений эксперимента (10%), считаем, что данная модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Выбор условий для исследования кинетики реакции окисления СО в СО₂

Изучение кинетики сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена проводили при концентрации бромид палладия(II) 0.005 моль/л, концентрации бромид меди(II) 0.015 моль/л, концентрации воды 0.6 моль/л [8]. Поэтому мы планировали исследовать законо-

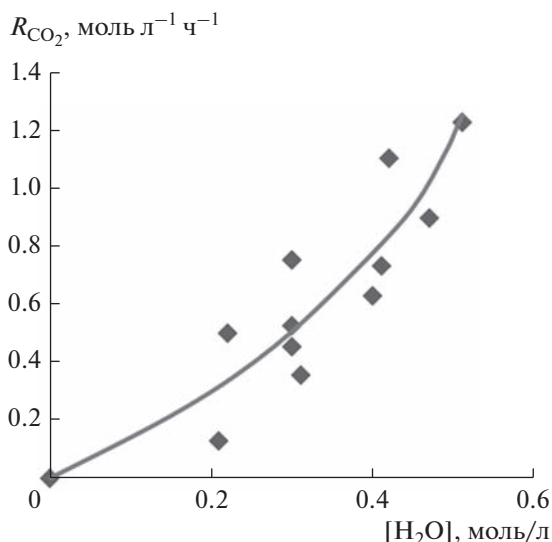


Рис. 1. Зависимость скорости образования CO_2 от концентрации H_2O . Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, исходное отношение $\text{CO} : \text{O}_2 \approx 1 : 1$.

мерности реакции окисления монооксида углерода в вышеприведенных условиях. Опыты по определению влияния концентрации воды на скорость образования CO_2 , выполненные в диапазоне $[\text{H}_2\text{O}] < 0.6$ моль/л, показали, что в этих условиях результаты плохо воспроизводились, а полученные величины R_{CO_2} имели большие значения (рис. 1), что неблагоприятно для исследования кинетики из-за большой вероятности воздействия диффузионных факторов. Поэтому эксперименты с использованием воды в концентрации $[\text{H}_2\text{O}] > 0.6$ моль/л не проводили.

Для улучшения воспроизводимости результатов следующим этапом было снижение $[\text{PdBr}_2]$ до 0.002 моль/л в каталитической системе. Так как в ходе предыдущих опытов наблюдали большой унос тетрагидрофурана, в исследуемую систему ввели γ -бутиролактон (10 об. %) для уменьшения летучести растворителя. При изучении влияния $[\text{H}_2\text{O}]$ на R_{CO_2} в системе $\text{PdBr}_2\text{--CuBr}_2\text{--ТГФ--H}_2\text{O}$ при $[\text{PdBr}_2] = 0.002$ моль/л, $[\text{CuBr}_2] = 0.015$ моль/л, добавлении γ -бутиролактона (10 об. %) обнаружено (рис. 2), что при концентрации воды свыше ~ 0.35 моль/л также получается довольно большой разброс экспериментальных точек. Поэтому исследование кинетики реакции в данной системе осуществляли при $[\text{H}_2\text{O}] \approx 0.3 \text{ M}$.

Таким образом, для изучения кинетических закономерностей реакции окисления CO в CO_2 были выбраны следующие условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.002 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] \approx 0.3 \text{ M}$. Объем каталитического раствора составлял 10 мл (9 мл тетрагидрофурана, 1 мл γ -бутиролактона).

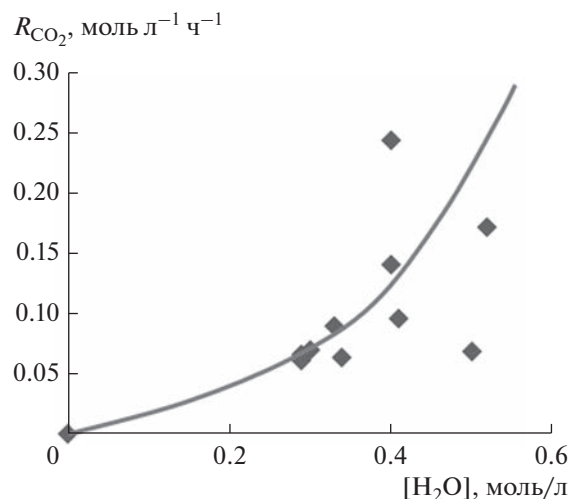


Рис. 2. Зависимость скорости образования CO_2 от концентрации H_2O . Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.002 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, исходное отношение объемов $\text{CO} : \text{O}_2 \approx 1 : 1$.

Изучение влияния концентрации кислоты на скорость образования CO_2

Так как рассматриваемые гипотезы о механизме окисления монооксида углерода обычно предполагают гетеролитическое расщепление молекулы H_2O с выделением H^+ , то возникает необходимость исследования влияния концентраций различных сильных протонных кислот. Изучение воздействия кислотности среды на протекание сопряженного процесса, которое проводили при помощи добавок серной кислоты и толуолсульфокислоты, показало, что скорости образования диоксида углерода и циклогексанкарбоновой кислоты в ходе сопряженного процесса гидрокарбокислирования циклогексена практически не зависят от добавки этих кислот [8].

Для решения вопроса о роли кислот в изучаемом процессе использовали добавки толуолсульфокислоты (TSA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности реакции окисления CO в CO_2

Скорость образования диоксида углерода возрастает с увеличением парциальных давлений и монооксида углерода, и кислорода (рис. 3, 4).

Добавление TSA в исследуемую систему (увеличение $[\text{H}^+]$) незначительно изменяет скорость образования CO_2 (рис. 5).

Выдвижение и дискриминация гипотез о механизме

Для построения адекватной кинетической модели и дискриминации гипотез о механизмах ре-

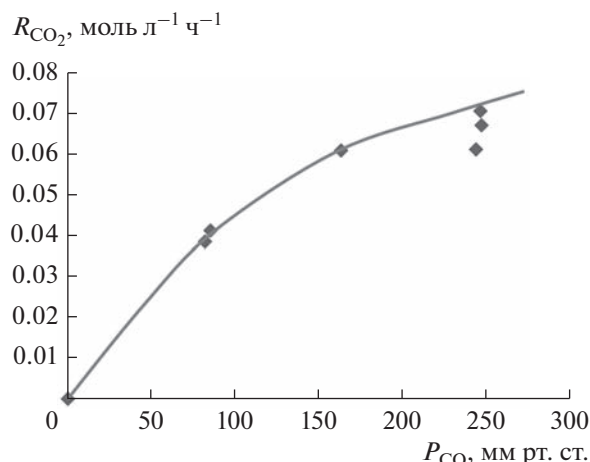


Рис. 3. Зависимость скорости образования СО₂ от парциального давления СО. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{O_2} ≈ 254 мм рт. ст.

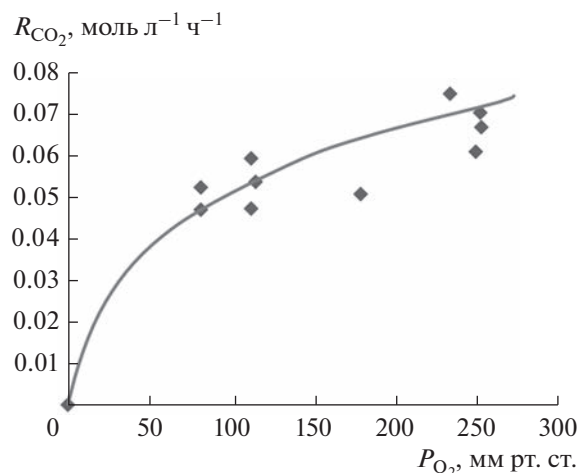


Рис. 4. Зависимость скорости образования СО₂ от парциального давления О₂. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{CO} ≈ 248 мм рт. ст.

акций использована информация о состоянии компонентов каталитической системы, полученная методами УФ- и ИК-спектроскопии. Ранее было показано, что в системе PdBr₂–LiBr–ТГФ при низкой концентрации бромида лития ([LiBr] ≈ 0.048 М) преобладают катионный комплекс PdBr⁺ и нейтральный комплекс PdBr₂ [21]. Данные об изменении распределения бромидных комплексов меди при варьировании концентрации бромида лития [7] указывают на то, что в системе CuBr₂–ТГФ преимущественно присутствует комплекс CuBr₂. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в исходной каталитической системе карбонилирования алкенов PdBr₂–CuBr₂–ТГФ в основном содержатся комплексы PdBr⁺, PdBr₂, CuBr₂. В реакционной системе в условиях сопряженного процесса гидрокарбосилирования алкенов присутствует карбонильный комплекс Pd(II), предположительно, координирующий и алкен [7, 8]. Медь в этих условиях находится главным образом в виде соединений меди(I) [7, 8]. На основании литературных данных о возможных механизмах окисления монооксида углерода [4, 5, 22] сформулированы две основные гипотезы о механизме превращения СО в СО₂:

- 1) “раздельный” механизм, в котором О₂ непосредственно не участвует в образовании СО₂;
- 2) “слитный” механизм, в котором О₂ принимает непосредственное участие в распаде гидроксикарбонильных комплексов палладия с образованием СО₂.

Используя полученные спектральные данные [7, 8, 21], мы записали механизмы с участием соединений Pd(II). Так как скорость образования СО₂ практически не зависит от [Н⁺] (рис. 5), в

рассматриваемых механизмах предполагается, что галоидоводород (НХ) выделяется в необратимой стадии.

Роль бромида меди(II) заключается в улучшении растворимости бромида палладия в растворе, предотвращении образования палладиевой черни, уменьшении количества побочных продуктов [22]. Медь не включена в рассматриваемые механизмы, поскольку она, возможно, участвует в процессе, происходящем за лимитирующей стадией и в стадиях, не входящих в основной каталитический цикл.

“Раздельный” механизм. “Раздельный” механизм (схема 2) аналогичен хорошо изученному механизму окисления алкенов в близкой по со-

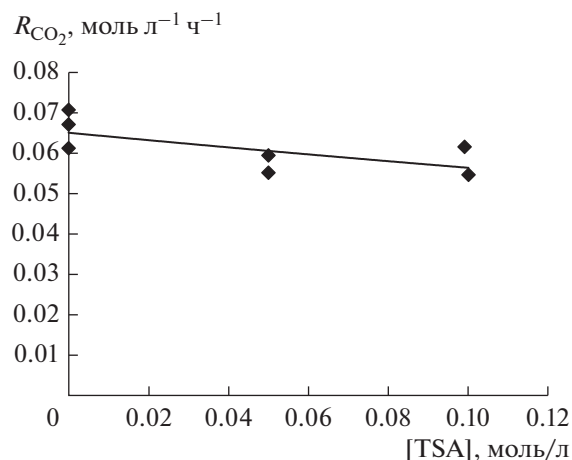


Рис. 5. Зависимость скорости образования СО₂ от [TSA]. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, исходное объемное соотношение СО : О₂ ≈ 1 : 1.

ставу полифункциональной системе [23, 24]. Функция палладия(II) заключается в окислении CO в CO₂, а функция меди(II) и кислорода – в регенерации активной формы палладия(II). В случае реализации этого механизма скорость процесса не должна зависеть от концентрации (парциального давления) кислорода (более сложные варианты этого механизма рассмотрены ниже).

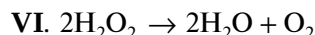
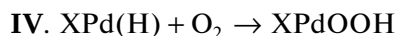
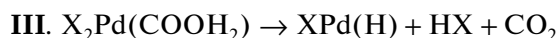
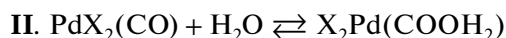
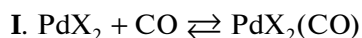


Схема 2. “Раздельный” механизм превращения CO в CO₂.

Введем следующие обозначения: $\text{PdX}_2(\text{CO}) \equiv \text{X}_1$, $\text{X}_2\text{Pd}(\text{COOH}_2) \equiv \text{X}_2$, $\text{XPd}(\text{H}) \equiv \text{X}_3$, $\text{XPdOOH} \equiv \text{X}_4$; K_1 , K_2 – константы равновесия стадий I и II соответственно; k_3 , k_4 , k_5 – константы скорости стадий III, IV, V соответственно.

Скорость образования CO₂ определяется скоростью лимитирующей стадии III (схема 2):

$$R_{\text{CO}_2} = w_3 = k_3 C_{\text{X}_2}. \quad (3)$$

С применением принципа квазистационарности по интермедиатам и принципа квазиравновесия для стадий I и II получены два кинетических уравнения.

Исходя из материального баланса по катализатору (уравнение (4)), в котором учтены свободная форма PdX₂ и все интермедиаты, кроме гидридного комплекса палладия (X₃),

$$[\text{PdX}_2]_{\Sigma} = [\text{PdX}_2] + C_{\text{X}_1} + C_{\text{X}_2} + C_{\text{X}_4}, \quad (4)$$

получено следующее выражение для скорости образования диоксида углерода (уравнение (5)):

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma} P_{\text{CO}}}{D}, \quad (5)$$

где

$$D = 1 + \left(K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_3 k_4}{k_5 C_{\text{HX}}} K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} \right) P_{\text{CO}}.$$

Уравнение (5) перепишем в следующем виде:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1^{\text{H}} P_{\text{CO}}}{1 + k_2^{\text{H}} P_{\text{CO}}}, \quad (6)$$

где

$$k_1^{\text{H}} = k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma};$$

$$k_2^{\text{H}} = K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_3 k_4}{k_5 C_{\text{HX}}} K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

k_1^{H} и k_2^{H} – эффективные (наблюдаемые) константы.

Исходя из материального баланса по палладию (уравнение (7)), в которое включены свободная форма PdX₂ и все интермедиаты (включая гидридный комплекс палладия (X₃)), получено второе кинетическое уравнение (8).

$$[\text{PdX}_2]_{\Sigma} = [\text{PdX}_2] + C_{\text{X}_1} + C_{\text{X}_2} + C_{\text{X}_3} + C_{\text{X}_4}, \quad (7)$$

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{D}, \quad (8)$$

где

$$D = P_{\text{O}_2} + \left(K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_3 k_4}{k_5 C_{\text{HX}}} K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} \right) \times \\ \times P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2} + k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 P_{\text{CO}}.$$

Уравнение (8) перепишем в следующем виде:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1^{\text{H}} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2} + k_2^{\text{H}} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2} + k_3^{\text{H}} P_{\text{CO}}}, \quad (9)$$

где

$$k_1^{\text{H}} = k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma};$$

$$k_2^{\text{H}} = K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_3 k_4}{k_5 C_{\text{HX}}} K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$k_3^{\text{H}} = k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1;$$

k_1^{H} , k_2^{H} , k_3^{H} – эффективные (наблюдаемые) константы.

Выведенные на основе “раздельного” механизма кинетические уравнения (6) и (9) использованы для обработки экспериментальных данных, определения расчетных зависимостей скорости образования CO₂ от парциальных давлений CO и O₂. Вычисленные значения десятичных логарифмов эффективных констант и среднеквадратичной погрешности описания результатов эксперимента приведены в табл. 1.

Кинетическая модель № 1 (уравнение (6)) плохо соответствует экспериментальным данным. Результаты экспериментов свидетельствуют о существенном влиянии парциального давления кислорода на скорость образования диоксида углерода (рис. 4), но в соответствии с кинетической моделью (№ 1) скорость образования CO₂ не должна зависеть от указанного параметра, поэтому эту модель можно исключить из дальнейшего рассмотрения.

Кинетическая модель № 2 (уравнение (9)) удовлетворительно описывает экспериментальные данные, однако она получена при допущении о существенном вкладе гидридного комплекса палладия XPdH в материальный баланс по катализатору (7). Комплекс XPd(H) не содержит в исследуемой системе стабилизирующих лигандов и, по

Таблица 1. Значения десятичных логарифмов эффективных констант и среднеквадратичной погрешности описания результатов эксперимента в случае “раздельного” механизма

Кинетическая модель	Уравнение	Десятичные логарифмы эффективных констант	Среднеквадратичная погрешность описания результатов эксперимента
№ 1	(6)	$\lg(k_1^H) = -2.890 \pm 0.125$ $\lg(k_2^H) = -1.724 \pm 0.152$	14.2%
№ 2	(9)	$\lg(k_1^H) = -3.062 \pm 0.093$; $\lg(k_2^H) = -2.173 \pm 0.169$; $\lg(k_3^H) = -0.204 \pm 0.114$	9.43%

имеющимся данным, обладает высокой реакционной способностью. Невероятно, что в системе присутствует этот комплекс в таком количестве, которое способно внести существенный вклад в материальный баланс по палладию. Указанный комплекс не удавалось обнаружить в гомогенных системах гидрокарбоксилирования ацетилена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии даже в отсутствие кислорода [25]. Поэтому и эту модель можно исключить из числа реалистичных моделей изучаемой реакции.

“Слитный” механизм. Основанием для рассмотрения слитного механизма (схема 3) являются, в частности, данные, полученные при исследовании механизма низкотемпературного окисления СО на гетерогенном катализаторе PdCl₂–CuCl₂/Al₂O₃ [26, 27]. Было показано методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), что карбонильные комплексы палладия быстро распадаются с образованием СО₂ при контакте с кислородом. Медь(I), которая образуется в ходе процесса, возможно, активирует кислород [26, 27].

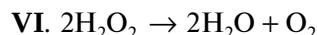
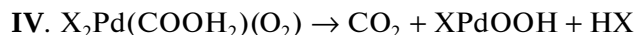
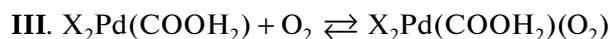
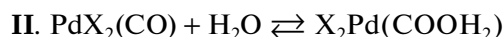
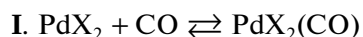


Схема 3. “Слитный” механизм превращения СО в СО₂.

Введем следующие обозначения: $\text{PdX}_2(\text{CO}) \equiv \text{X}_1$, $\text{X}_2\text{Pd}(\text{COOH}_2) \equiv \text{X}_2$, $\text{X}_2\text{Pd}(\text{COOH}_2)(\text{O}_2) \equiv \text{X}_3$; K_1 , K_2 , K_3 – константы равновесия стадий I, II, III соответственно; k_2 , k_{-2} , k_3 , k_{-3} , k_4 , k_5 – константы скорости соответствующих стадий.

Скорость образования СО₂ (уравнение (10)) определяется скоростью лимитирующей стадии IV (схема 3):

$$R_{\text{CO}_2} = w_4 = k_4 C_{\text{X}_3}. \quad (10)$$

Получены два кинетических уравнения с использованием принципа квазистационарности по интермедиатам и допущения о квазиравновесии стадий. Для вывода первого уравнения приняли квазиравновесной первую стадию (см. схема 3). Для вывода второго уравнения в рамках “слитного” механизма квазиравновесными приняты стадии I, II, III.

Уравнение материального баланса (11) выглядит следующим образом:

$$[\text{PdX}_2]_{\Sigma} = [\text{PdX}_2] + C_{\text{X}_1} + C_{\text{X}_2} + C_{\text{X}_3}. \quad (11)$$

Полученное при условии квазиравновесия первой стадии кинетическое уравнение (12) выглядит следующим образом:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_4 k_3 k_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{D}, \quad (12)$$

где

$$D = 1 + \left(\frac{k_4 k_3}{k_{-2}(k_{-3} + k_4)} \right) P_{\text{O}_2} + (K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}}) P_{\text{CO}} + \frac{K_1 k_3 k_4 + K_1 K_2 k_3 C_{\text{H}_2\text{O}}}{(k_{-3} + k_4)} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}.$$

Уравнение (12) перепишем в следующем виде:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{1 + k_2^H P_{\text{O}_2} + k_3^H P_{\text{CO}} + k_4^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}, \quad (13)$$

где

$$k_1^H = k_4 k_3 k_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma};$$

$$k_2^H = \frac{k_4 k_3}{k_{-2}(k_{-3} + k_4)};$$

$$k_3^H = K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$k_4^H = \frac{K_1 k_3 k_4 + K_1 K_2 k_3 C_{\text{H}_2\text{O}}}{(k_{-3} + k_4)};$$

Таблица 2. Значения десятичных логарифмов эффективных констант и среднеквадратичной погрешности описания результатов эксперимента в случае “слитного” механизма

Кинетическая модель	Уравнение	Десятичные логарифмы эффективных констант	Среднеквадратичная погрешность описания результатов эксперимента
№ 3	(13)	$\lg(k_1^H/k_3^H) = -2.859 \pm 0.100$ $\lg(k_2^H/k_3^H) = 0.204 \pm 0.114$ $\lg(k_4^H/k_3^H) = -1.969 \pm 0.172$	9.43%
№ 4	(15)	$\lg(k_1^H) = -5.350 \pm 0.078$; $\lg(k_2^H) = -10$; $\lg(k_3^H) = -4.284 \pm 0.115$	10.8%

$k_1^H, k_2^H, k_3^H, k_4^H$ — эффективные (наблюдаемые) константы.

Выведенное при условии квазиравновесия первых трех стадий кинетическое уравнение (14) выглядит следующим образом:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 C_{\text{H}_2\text{O}} [\text{PdX}_2]_{\Sigma} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{D}, \quad (14)$$

где

$$D = 1 + (K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}}) P_{\text{CO}} + K_1 K_2 K_3 C_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}.$$

Уравнение (14) перепишем в следующем виде:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{1 + k_2^H P_{\text{CO}} + k_3^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}, \quad (15)$$

где

$$k_1^H = k_4 K_1 K_2 K_3 C_{\text{H}_2\text{O}} [\text{PdX}_2]_{\Sigma};$$

$$k_2^H = K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$k_3^H = K_1 K_2 K_3 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

k_1^H, k_2^H, k_3^H — эффективные (наблюдаемые) константы.

Выведенные на основе “слитного” механизма кинетические уравнения (13 и 15) использованы для обработки экспериментальных данных, определения расчетных зависимостей скорости образования CO_2 от парциальных давлений CO и O_2 . Вычисленные значения десятичных логарифмов эффективных констант и среднеквадратичной погрешности описания результатов эксперимента указаны в табл. 2.

По кинетическому уравнению (13) (кинетическая модель № 3) получены расчетные зависимости скорости образования CO_2 от парциальных давлений CO и O_2 , которые представлены на рис. 6, 7. Точность определения эффективных

констант в указанной модели непосредственно оценить не удалось. Вычислены десятичные логарифмы отношений констант (табл. 2). Эта модель (кинетическая модель № 3) удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

По кинетическому уравнению (15) (кинетическая модель № 4) установлены расчетные зависимости скорости образования CO_2 от парциальных давлений CO и O_2 , которые приведены на рис. 8, 9. Среднеквадратичная погрешность описания результатов эксперимента этой моделью составляет 10.8% (табл. 2), что немного превышает погрешность эксперимента (10%). Эффективная константа k_2^H — незначимая величина (табл. 2).

Таким образом, в рамках “слитного” механизма из кинетических моделей № 3 и № 4 экспериментальные данные лучше описывает кинетическая модель № 3 (уравнение (13)). Поскольку мы

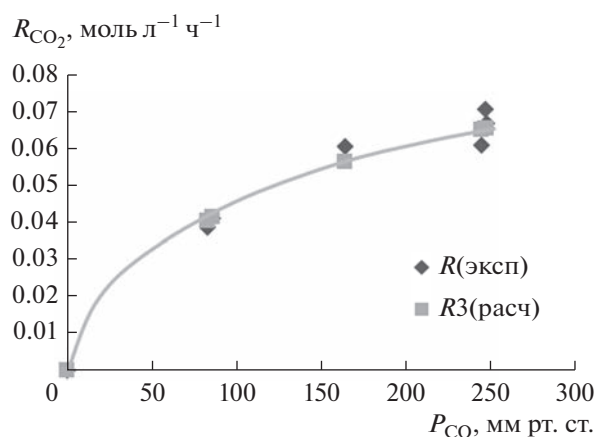


Рис. 6. Экспериментальная и расчетная зависимости скорости образования CO_2 от парциального давления CO . Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.002 \text{ М}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}] \approx 0.3 \text{ М}$, $P_{\text{O}_2} \approx 254 \text{ мм рт. ст.}$ Кинетическая модель № 3.

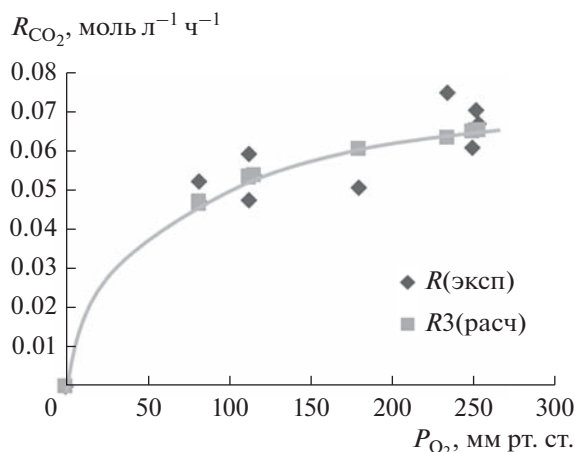


Рис. 7. Экспериментальная и расчетная зависимости скорости образования СО₂ от парциального давления О₂. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{CO} ≈ 248 мм рт. ст. Кинетическая модель № 3.

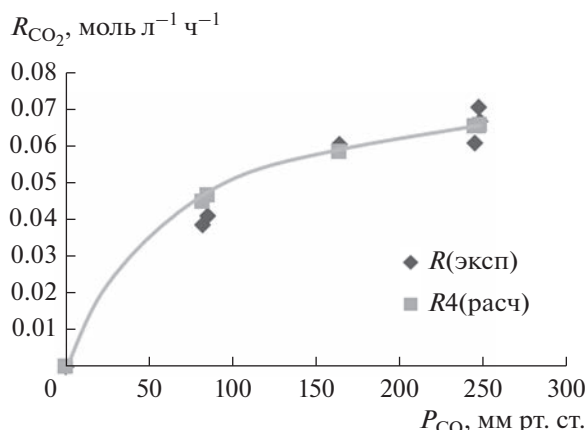


Рис. 8. Экспериментальная и расчетная зависимости скорости образования СО₂ от парциального давления СО. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{O₂} ≈ 254 мм рт. ст. Кинетическая модель № 4.

отклонили модели, полученные на основе раздельного механизма по причинам, указанным выше, то можно сделать вывод о том, что реакция окисления СО в СО₂ вне сопряженного процесса гидрокарбоксилирования алкенов в основном протекает по “слитному” механизму (схема 3).

Влияние реакции гидрокарбоксилирования алкенов на реакцию окисления СО в СО₂

Добавление алкенов в реакционную систему сильно снижает скорость образования СО₂ (рис. 10, 11). Рассмотрим детально зависимость скорости образования СО₂ от времени при введении в реакционную систему этилена (рис. 11). Через 30 мин после начала подачи С₂Н₄ скорость образования СО₂ снизилась примерно в 5 раз. После прекращения подачи С₂Н₄ этот показатель увеличился и достиг практически того же значения, которое было до добавления алкена в систему. Следовательно, уменьшение скорости образования СО₂ при введении алкенов обусловлено появлением цикла гидрокарбоксилирования алкена и связыванием палладия в интермедиаты этого маршрута, а СО₂ преимущественно получается по другому маршруту, в котором О₂ непосредственно не участвует (схема 1) [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение кинетических закономерностей реакции окисления СО в СО₂ в каталитической системе PdBr₂–CuBr₂–ТГФ–Н₂О в отсутствие алкенов показало, что скорость образования диоксида углерода зависит и от парциального давления мо-

ноксида углерода, и от парциального давления кислорода (рис. 3, 4). Установлено, что наиболее вероятным механизмом реакции окисления СО в СО₂ (вне сопряженного процесса) является “слитный” механизм (схема 3), в котором кислород непосредственно принимает участие в образовании диоксида углерода, т.е. при воздействии кислорода на гидроксикарбонильные комплексы палладия происходит их быстрый распад с выделением СО₂ (III и IV стадия слитного механизма). Этот вариант механизма предполагает переход кислорода, входящего в молекулу О₂, в гидропероксид палладия.

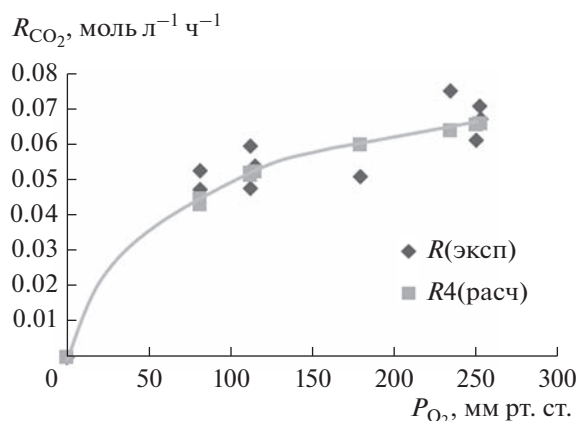


Рис. 9. Экспериментальная и расчетная зависимости скорости образования СО₂ от парциального давления О₂. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{CO} ≈ 248 мм рт. ст. Кинетическая модель № 4.

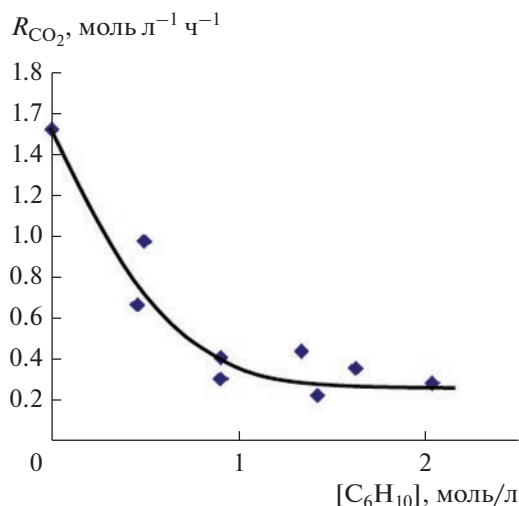


Рис. 10. Зависимость скорости образования CO_2 от концентрации циклогексена [8]. Условия: ТГФ, 30°C , $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.6 \text{ M}$, исходное соотношение $\text{CO} : \text{O}_2 \approx 1 : 1$.

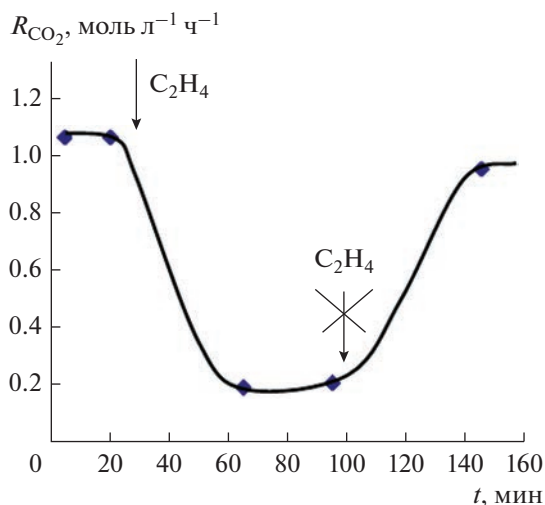


Рис. 11. Зависимость скорости образования CO_2 от концентрации этилена. Условия: ТГФ, 30°C , $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = \text{M}$, исходное соотношение $\text{CO} : \text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 \approx 1 : 1 : 1$.

Влияние реакции гидрокарбоксилирования алкенов на окисление CO обусловлено связыванием палладия алкеном в цикле гидрокарбоксилирования. Поэтому в сопряженном процессе образование CO_2 преимущественно протекает по другому маршруту, в котором O_2 непосредственно не участвует (схема 1) [8].

Необходимо отметить сходство механизма окисления CO в гомогенной системе с ранее изученным механизмом того же процесса в газовой фазе на катализаторе $\text{PdCl}_2\text{--CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [26, 27].

И в том, и в другом случае ключевую роль играют гидроксикарбонильные комплексы палладия, наблюдается высокий порядок по концентрации (парциальному давлению) воды и участие кислорода в распаде гидроксикарбонильных комплексов палладия. По нашему мнению, это свидетельствует о реализации аналогичных стадий и механизмов в случае гомогенного и гетерогенного катализа окисления CO с участием систем $\text{PdX}_2\text{--CuX}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: Академкнига, 2008. 918 с.
2. Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 275. (Brook L.G., Temkin O.N. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 3. P. 277.)
3. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 103.
4. Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Вестн. МИТХТ. 2008. Т. 3. № 4. С. 63.
5. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702. (Brook L.G., Temkin O.N., Abdullaeva A.S., Timashova E.A., Bukina E.Yu., Odintsov K.Yu., Oshanina I.V. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. № 5. P. 678.)
6. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С. // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 1. С. 29. (Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. // Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol. 2023. V. 18. № 1. P. 29. (Russ., Eng.))
7. Путин А.Ю., Букина Е.Ю., Кацман Е.А., Трунилина К.В., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 480. (Putin A.Yu., Bukina E.Yu., Katsman E.A., Trunilina K.V., Oshanina I.V., Brook L.G., Temkin O.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 3. P. 465.)
8. Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Трунилина К.В., Закейм А.Ю., Кацман Е.А., Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 373. (Putin A.Yu., Bychkova E.Yu., Trunilina K.V., Zakgeim A.Y., Katsman E.A., Shishilov O.N., Oshanina I.V., Temkin O.N., Brook L.G., Akhmadullina N.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 3. P. 359.)
9. Golodov V.A., Sheludiyakov Yu.L., Di R.I., Fokanov V.K. // Kinet. Catal. 1977. V. 18. № 1. P. 193.
10. Sheludiyakov Yu.L., Golodov V.A. // J. Mol. Catal. 1980. V. 7. № 3. P. 383.
11. Голодов В.А., Куksenko Е.Л., Танеева Г.В. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 248.

12. Голодов В.А., Куксенко Е.Л., Танеева Г.В., Алексеев А.М., Геминова М.В. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 2. С. 268.
13. Грузинская Н.Г., Джумакаева Б.С., Голодов В.А. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 2. С. 211.
14. Шестакова В.С., Куперман А.Ф., Брайловский С.М., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 370.
15. Golodov V.A., Glubokovskikh N.G., Taneeva G.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 22. № 1–2. P. 101.
16. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Шестакова В.С., Куперман А.Ф. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1146.
17. Golodov V.A., Jumaikava B.S. // J. Mol. Catal. 1986. V. 35. № 3. P. 309.
18. Ошанина И.В., Голобородько С.И., Робинова Е.А., Руснак И.Н., Никифоров С.А., Прохоров С.А., Темкин О.Н., Калия О.Л. // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 6. С. 76. (Oshanina I.V., Goloborod'ko S.I., Robinova E.A., Rusnak I.N., Nikiforov S.A., Prokhorov S.A., Temkin O.N., Kaliya O.L. // Fine Chem. Technol. 2019. V. 14. № 6. P. 76.)
19. Шамсиев Р.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 4. С. 647. (Shamsiev R.S. // Russ. Chem. Bull. V. 69. № 4. P. 647.)
20. Кацман Е.А., Беренблум А.С. Пакет программ для построения и анализа кинетических моделей и его применение. Москва: МИТХТ им. Ломоносова, 2010.
21. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 654. (Putin A.Yu., Katsman E.A., Temkin O.N., Bruk L.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 4. P. 697.)
22. Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В. // Вестн. МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 57.
23. Моисеев И.И. π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 242 с.
24. Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 595. (Temkin O.N. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 5. P. 663.)
25. Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V., Bruk L.G., Temkin O.N. // J. Mol. Catal. 1995. V. 104. P. 9.
26. Брук Л.Г., Устюгов А.В., Кацман Е.А., Исхакова Л.Д., Ошанина И.В., Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 196. (Bruk L.G., Ustyugov A.V., Katsman E.A., Oshanina I.V., Temkin O.N., Iskhakova L.D., Tkachenko O.P., Kustov L.M. // Kinet. Catal. 2017. V. 58. № 2. P. 179.)
27. Bruk L., Titov D., Ustyugov A., Zubavichus Y., Chernikova V., Tkachenko O., Kustov L., Murzin V., Oshanina I., Temkin O. // Nanomaterials. 2018. V. 8. № 4. 217.

Kinetics and Mechanism of the CO Oxidation to CO₂ in the PdBr₂–CuBr₂–THF–H₂O Catalytic System

A. Yu. Putin¹*, E. A. Katsman¹, and L. G. Bruk¹

¹MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies),
86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571 Russia

*e-mail: putin@mirea.ru

The kinetics of the CO oxidation to CO₂ in the PdBr₂–CuBr₂–THF–H₂O system was studied outside the coupled process of cyclohexene hydrocarboxylation. The kinetic model was obtained and the reaction mechanism was proposed. The influence of the hydrocarboxylation reaction of alkenes on the CO oxidation to CO₂ was established in the coupled process which has been previously studied.

Keywords: coupled process, CO oxidation to CO₂, kinetic model, palladium hydride complex, palladium(II) bromide complexes, copper bromide complexes, cyclohexene hydrocarboxylation