

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941/942+537.361+547.362

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА
В ДИМЕТИЛВИНИЛКАРБИНОЛ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ
ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г. В. МОВСИСЯН, Н. Ф. НОСКОВА, Г. А. ЧУХАДЖЯН и Н. Г. КАРАПЕТЯН

На лабораторной стендовой установке, проточной по водороду, при температуре 40°C изучено гидрирование водного азеотропа диметилэтинилкарбинола (ДЭК). В качестве катализатора использован палладий, нанесенный на карбонат кальция (5%, Pd), с добавкой и без добавки ацетата цинка. Показано, что добавка ацетата цинка к катализатору (атомное соотношение Zn/Pd от 0,73 до 5,84) значительно увеличивает селективность полугидрирования ДЭК; гидрирование полученного диметилвинилкарбинола при этом резко подавляется. Контроль за ходом гидрирования осуществлялся путем замера потенциала катализатора и хроматографическим анализом проб катализата.

Одной из стадий получения изопрена по методу Фаворского является избирательное гидрирование диметилэтинилкарбинола (ДЭК) в диметилвинилкарбинол (ДВК). Однако этот весьма перспективный метод получения изопрена до сих пор не внедрен в производство, в частности, из-за отсутствия катализатора селективного гидрирования ДЭК в ДВК, т. к. чистота изопрена в основном обусловлена этой стадией процесса.

Мерлинг [1] первый предпринял попытку подвергнуть селективному гидрированию диметилэтинилкарбинол, с целью дальнейшего перехода через метилбутенол к изопрену. Вуазен [2], после неудачной попытки произвести частичное гидрирование тройной связи диметилэтинилкарбинола Pt-чернью, применял восстановленный Ni-катализатор; выход винилкарбинола не превышал 70—75%. Фаворский и сотрудники [3] гидрирование ДЭК производили электрохимическим методом. Избирательность гидрирования в указанных работах была низкой.

Большинство последующих работ по селективному полугидрированию ДЭК были связаны с использованием палладиевого катализатора, как наиболее селективного среди известных. Назаров с сотрудниками [4], показал, что применение $Pd/CaCO_3$ при гидрировании ДЭК дает возможность достичь приемлемой избирательности гидрирования тройной связи до двойной, если процесс приостановить после поглощения одного моля водорода. Указание на гидрирование ДЭК на палладиевых катализаторах встречается и в ряде других работ [5]. Для повышения селективности гидрирования ДЭК был предложен метод частичного отравления этого катализатора различными добавками [6].

Процесс гидрирования ДЭК детально исследован в работах Сокольского и сотр. [7]. В частности, статическим методом (в „утке“) изучено гидрирование ДЭК в ДВК на Pt-, Ni- и Pd-катализаторах в водных, спиртовых, щелочных средах и в растворах солей цинка ($ZnSO_4$, $ZnCl_2$), кадмия, никеля и др. Опыты проводились с небольшими навесками ДЭК (0,5—1 г) в 50—100 мл раствора. На основании проведенных исследований авторы показали, что многие ионы обладают способностью специфически адсорбироваться на поверхности катализаторов, существенно изменяя их адсорбционные и каталитические свойства.

Во всех упомянутых работах процесс ведется периодически (в „утке“) и прерывается после поглощения одного моля водорода. Разумеется данный метод не мог служить основой для разработки непрерывного способа селективного гидрирования ДЭК в ДВК, приемлемого для промышленного внедрения.

По данным фирмы SNAM в Италии разработан непрерывный способ гидрирования ДЭК и ДВК на палладиевом катализаторе. Процесс проводится при температуре 50—60° и давлении порядка 5—10 атм [8]. Более подробные данные об условиях гидрирования и составе катализатора отсутствуют.

С целью разработки промышленного метода получения изопрена по методу Фаворского, нами исследовано гидрирование водного азеотропа ДЭК, образующегося из ацетона и ацетилен, на катализаторе Pd/CaCO₃ (5% Pd) при атмосферном давлении с добавкой и без добавки ацетата цинка.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось на лабораторной стендовой установке, схема которой изображена на рисунке 1. Основной частью установки является реактор — стеклянная трубка диаметром 30 мм, высотой 1500 мм, с фильтром Шотта (№ 1 или 2) снизу и с кожухом, через который циркулировала вода заданной температуры. Снизу реактор имеет 2 тубуса для отбора пробы и электродов для замера потенциала катализатора. Катализатор — 5% Pd/CaCO₃ был получен по методу [9].

Опыты проводились в следующей последовательности: навеску катализатора вносили в реактор, вливали 10 мл дистиллированной воды и катализатор восстанавливали в токе водорода в течение одного часа (до постоянного потенциала). Затем в реактор вводили добавку $Zn(CH_3COO)_2$ и продолжали восстановление 30 минут (до нового постоянного потенциала), после чего добавляли 200—300 мл азеотропа ДЭК. Количество поступающего в реактор водорода измеряли ротаметром типа РС-ЗА. В ходе процесса гидрирования измеряли потенциал катализатора и отбирали пробы продуктов реакции для хроматографического и химического анализов.

Потенциометрический контроль процесса гидрирования ДЭК. Большие возможности для выяснения механизма реакции гидрирования ацетиленовых соединений дает метод потенциометрического изучения порошкообразных катализаторов, предложенный Сокольским и Друзь [10]. При интенсивном перемешивании частицы катализатора (Pd, Pt и др.) сообщают свой заряд контактной платиновой проволочке. Потенциал может быть замерен компенсационным методом с

электродом сравнения, помещенным в тот же раствор, что и Pt-проволочка. Измерение потенциала катализатора можно использовать для определения последовательности гидрирования различных видов связи и для оценки селективности гидрирования.

Все исследования реакции гидрирования потенциометрическим методом проводились в „утке“ со сравнительно большими навесками катализатора и незначительными количествами непредельных соединений (до 0,5—1 г) в 50—100 мл растворителя. Этот метод был применен нами для контроля процесса гидрирования азеотропа ДЭК в условиях проточного режима и, как будет показано ниже, благодаря замеру потенциала катализатора в ходе процесса, мы смогли четко уловить момент исчезновения тройной связи карбинола.

ЭДС системы замерялась с помощью потенциометра УПЛ-60-2, нуль-инструментом служил гальванометр М-122. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод с ключом, заполненным раствором хлористого калия в агар-агаре.

Гидрировали ректифицированный водный азеотроп ДЭК (т. кип. азеотропа 88—89°, при 680 мм, содержание ДЭК—75 вес. %). Азеотроп, как показал хроматографический анализ, не содержал органических примесей.

Результаты и обсуждение

Первую серию опытов проводили с целью выяснения возможности селективного гидрирования азеотропа ДЭК на катализаторе Pd/CaCO_3 без добавки $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. При этом количество катализатора варьировали в интервале от 1,1 до 2,7% от веса азеотропа. Результат одного из опытов представлен на рисунке 2, где на оси ординат вверх отложены количества ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинола в вес. %, вниз — изменение потенциала катализатора в ходе процесса гидрирования (мв), а по оси абсцисс — время гидрирования (мин.).

Как видно из рисунка 2, в течение 230 минут 200 мл азеотропа полностью превращаются в ДВК, после чего с большой скоростью начинается гидрирование полученного ДВК до полного насыщения непредельной связи. Необходимо отметить, что начиная со 120 минуты опыта (50% прореагировавшего ДЭК), наряду с гидрированием

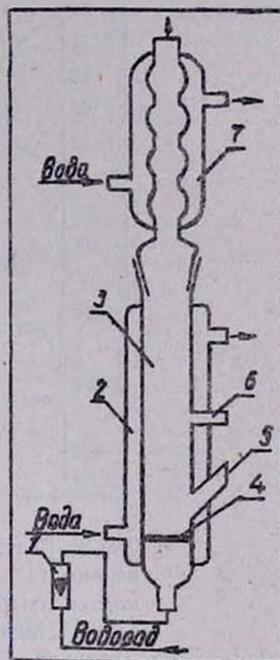


Рис. 1. Схема лабораторной стеновой установки. 1 — ротаметр, 2 — кожух реактора, 3 — реактор, 4 — фильтр Шотта, 5 — штуцер для замера потенциала, 6 — штуцер для отбора пробы, 7 — холодильник.

ДЭК, параллельно, с небольшой скоростью, гидрируется образовавшийся ДВК. В момент полного исчезновения тройной связи в смеси имеется 7% диметилэтилкарбинола и 93% ДВК, т. е. селективность составляет всего лишь 93%.

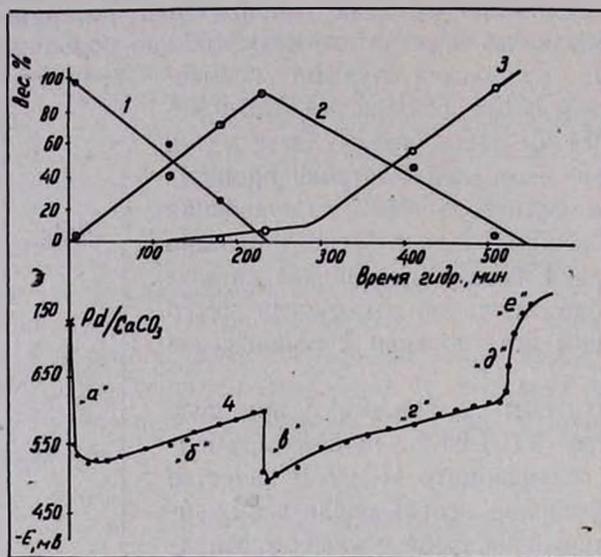


Рис. 2

Рис. 2. Гидрирование водного азеотропа диметилэтилкарбинола на Pd/CaCO_3 . Кривые 1; 2; 3 — изменения концентраций ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинола, соответственно. Условия: температура -40° , диметилэтилкарбинол — 200 мл (183 г), катализатор — 2 г.

Потенциальную кривую рисунка 2 можно разбить на шесть характерных участков: на первой же минуте после добавления ДЭК происходит очень быстрое смещение потенциала в анодную сторону на 210 мВ (участок „а“), обусловленное как снятием водорода за счет протекающей реакции, так и адсорбцией ДЭК. Затем начинается область медленного смещения потенциала („б“) — область гидрирования ДЭК в ДВК; этот участок продолжается до полного гидрирования ДЭК. После исчезновения соединения с тройной связью в течение 2 минут происходит резкий скачок потенциала на 110 мВ в анодную сторону (участок „в“), связанный, вероятно, с адсорбцией ДВК на поверхности катализатора. Затем начинается новый, медленный рост потенциала в катодную область, при котором происходит гидрирование ДВК („г“). При полном исчезновении двойной связи карбинола потенциал катализатора медленно возвращается к исходному водородному. Из рисунка 2 видно, что переход от гидрирования ДЭК к гидрированию ДВК можно точно уловить по резкому изменению значения ЭДС системы.

С целью увеличения селективности катализатора Pd/CaCO_3 , т. е. по возможности полного подавления гидрирования ДВК в диметил-

этилкарбинол, дальнейшее исследование проводили на катализаторе, модифицированном ацетатом цинка. Количество $Zn(CH_3COO)_2$ варьировали из расчета от 0,75 до 5,84 атомов Zn на атом Pd. Данные одного из характерных опытов приведены на рисунке 3. В отличие от рисунка 2, в этом случае на потенциальной кривой имеется четыре четких участка, причем, значения участков „а“ и „б“ тождественны с соответствующими участками рисунка 2. Как следует из рисунка 3,

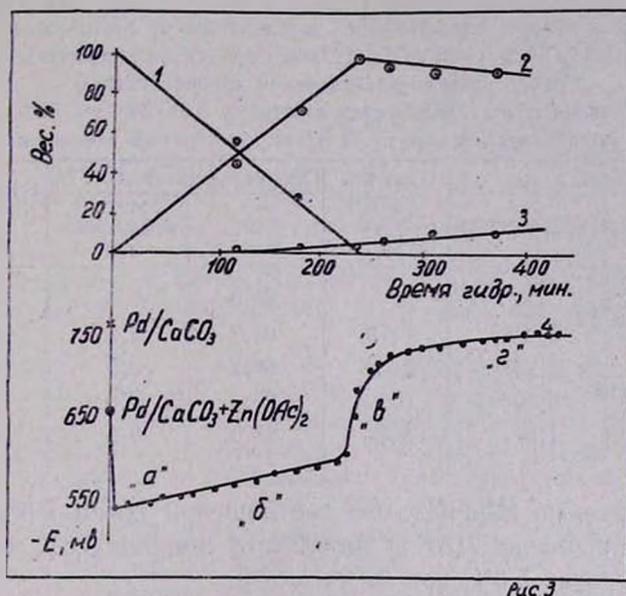


Рис. 3. Гидрирование водного азеотропа диметилацетилендикарбинола на $Pd/CaCO_3 + Zn(CH_3COO)_2$. Кривые 1, 2, 3 — изменение концентраций ДЭК, ДВК и диметилацетилендикарбинола, соответственно. Условия: температура -40° , диметилацетилендикарбинол — 200 мл (183 г), катализатор — 2 г $Pd/CaCO_3 + 0,5$ г $Zn(CH_3COO)_2$.

после полного гидрирования ДЭК на потенциальной кривой наблюдается резкий перелом в катодную область („в“), точка начала перелома точно совпадает по времени с полным исчезновением карбинола с тройной связью. Скачок потенциала на участке „в“ составляет 100 мВ, т. е. после полного гидрирования тройной связи потенциал катализатора возвращается к исходному. Это свидетельствует о том, что полученный в ходе реакции ДВК в присутствии ионов цинка практически не адсорбируется на поверхности катализатора.

Как видно из кривой 3 (рис. 3) количество образовавшегося диметилацетилендикарбинола после полного гидрирования ДЭК изменяется очень незначительно. В момент полного гидрирования тройной связи в катализате имеется 3,5% диметилацетилендикарбинола, в течение последующих 140 минут его содержание доходит до 10%. За такое же время без добавки Zn^{2+} в системе уже имелось 40% диметилацетилен-

карбинола, т. е. добавка ацетата цинка сильно подавляет гидрирование полученного винилкарбинола до предельного спирта.

В следующей серии опытов исследовалось влияние соотношения Zn/Pd на селективность процесса гидрирования ДЭК в ДВК. Из результатов исследований видно, что селективность процесса гидрирования ДЭК в ДВК сильно зависит от атомного соотношения Zn/Pd (см. табл. 1).

Таблица 1

Зависимость селективности катализатора от соотношения $Zn(CH_3COO)_2 \cdot Pd/CaCO_3$. (Состав продуктов гидрирования после полного исчезновения тройной связи).

Условия опыта: Количество азеотропа ДЭК 200 мл (183 г), скорость пропускания водорода 40 л/час, температура гидрирования 40°C

К-во, г		Соотношение Zn/Pd , атомное	Состав продукта, вес. %		Время гидрирования, мин.
$Pd/CaCO_3$	$Zn(CH_3COO)_2$		ДВК	диметил-этилкарбинол	
2	—	—	93,0	7,0	230
2	0,125	0,73	94,7	5,3	240
2	0,250	1,46	96,1	3,9	246
2	0,50	2,92	96,5	3,5	253
2	1,0	5,84	97,0	3,0	360

Как видно, из таблицы, при соотношении $Zn/Pd = 5,84$ в момент полного гидрирования ДЭК в катализате имеется 3,0% диметилэтилкарбинола, против 5,3% при $Zn/Pd = 0,73$.

Таким образом, из проведенных исследований вытекает, что применяя в качестве добавки $Zn(CH_3COO)_2$, можно значительно увеличить селективность гидрирования ДЭК за счет резкого замедления гидрирования ДВК. С увеличением соотношения Zn/Pd несколько снижается скорость гидрирования ДЭК.

Работа по подбору и исследованию избирательных катализаторов гидрирования ДЭК в ДВК продолжается.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 15 VII 1966

ԱՅՅՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՌՄԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԴԻՄԵԹԻԼԵՏԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԸՆՏՐՈՎԱԿԱՆ ՀԻԴՐՈՒՄԻ ԴԻՄԵԹԻԼԿԵՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ

Հ. Հ. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ, Ն. Ֆ. ՆՈՍԿՈՎԱ, Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ և Ն. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլէթիլկարբինոլի (ԴԵԿ) ջրալին ազեոտրոպի հիդրոլմը 40°-ում լաբորատորիական տեղակալանքում, ջրածնի հոսանքում:

Որպես կատալիզատոր օգտագործված է կալցիումի կարբոնատի վրա նստեցրած պալադիումը (5^0/Pd ըստ կշռի)՝ ցինկի ացետատի ներկալուծվածք և բացակալուծվածք: Ցույց է տրված, որ կատալիզատորին ցինկի ացետատի ավելացումը (Zn/Pd ատոմային հարաբերությունը $0,73$ -ից մինչև $5,94$) զգալիորեն ավելացնում է γ -Կ-ի հիդրման ընտրողականությունը: Ստացվող դիմեթիլվինիլկարբինոլի (γ -Կ) հիդրումն արդ դեպքում խստորեն ճնշվում է:

Հիդրման ընթացքն ուսումնասիրվել է կատալիզատորի պոտենցիալի չափումով և կատալիզատի նմուշների քրոմատոգրաֆիական անալիզով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Герм. пат. 286271 (1915); С. II, 1223 (1915).
2. S. Wouseng. Ann. chim., 1, 2, 342 (1924).
3. „Синтез и полимеризация изопрена“, сб. статей Москва, 1938 г. Бюро тех. информации.
4. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 1950.
5. Брит. пат. 868,599, [(РЖХим 9Н10П (1963)]; Брит. пат. 938,849 [(РЖХим 6Н23П (1965))].
6. И. Н. Назаров, В. И. Ракчеева, В. Я. Райгородская, И. Н. Азербает, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 305; X. В. Бальян, Н.А. Боровикова, ЖОХ, 29, 2553 (1959); X. В. Бальян, Тр. Ленингр. технолог. ин-та имени Ленсовета, 11, 5 (1953).
7. Д. В. Сокольский, Л. А. Бувакина, ДАН СССР, 73, 503 (1950); Н. А. Закарина, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский, ДАН СССР, 153, 133 (1963); Д. В. Сокольский, Н. А. Гоголь, ДАН СССР, 166, 1140 (1966); А. М. Сокольская, С. А. Рябинина, Д. В. Сокольский, Электрохимия, 1, 1098 (1965).
8. M. Malde, Chem. Eng., 71, № 20, 78 (1964).
9. R. Adams, R. L. Shriner. J. Am. Chem. Soc., 45, 1071 (1925).
10. Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ЖФХ, 26, 364 (1952); ДАН СССР, 73, 949 (1950).