

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.7+547.314

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ.

11. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ВОДНОГО
АЗЕОТРОПА ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА.

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

Изучено гидрирование водного азеотропа диметилэтинилкарбинола (ДЭК) в диметилвинилкарбинол (ДВК) на катализаторе $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с добавками триэтанолamina, триэтиламина, меламина и аммиака. Установлено, что указанные амины, введенные в количестве 1,0% от веса азеотропа, заметно снижают скорость гидрирования двойной связи.

В присутствии аммиака в количестве 0,4—0,6% селективность полугидрирования ДЭК в ДВК составляет 98%; гидрирование образовавшегося ДВК в этих условиях резко подавляется.

В предыдущем сообщении было показано [1], что палладиевые катализаторы, модифицированные ацетатом цинка, проявляют большую селективность в процессе полугидрирования тройной связи ДЭК. Водный азеотроп диметилэтинилкарбинола, в проточной по водороду системе, при наличии большого избытка водорода, превращался в диметилвинилкарбинол (ДВК) с содержанием 97% основного продукта наряду с 3% диметилэтилкарбинола; исходный карбинол — ДЭК, полностью отсутствовал в катализаторе.

В настоящей работе нами была предпринята попытка повысить селективность каталитической системы $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при гидрировании водного азеотропа ДЭК различными добавками основного характера.

В литературе имеются немногочисленные сведения об исследованиях по изучению влияния различных добавок щелочного характера на селективность как отравленных, так и неотравленных металлических катализаторов.

Сокольский с сотрудниками изучали влияние пиридина, хинолина и металлической ртути на скорость и селективность гидрирования ДЭК на скелетном никеле. При этом было показано, что в присутствии пиридина скорость гидрирования тройной связи остается прежней, а двойной связи — резко падает [2].

Описано гидрирование ДЭК в ДВК на Pd/CaCO_3 , отравленном $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в среде метанола, в присутствии хинолина, пиридина и меламмина [3].

В бельгийском патенте в качестве основного агента при гидрировании 87,7%-ного технического ДЭК в ДВК применяется водный аммиак [4]. Имеется также указание на применение едких щелочей (NaOH , KOH) в качестве добавок [5].

Перечисленные работы не носили систематического характера, в них отсутствуют сравнительные данные по эффективности влияния различных щелочных добавок на селективность действия металлических катализаторов. Кроме того, во всех упомянутых работах процесс велся периодически (в «утке») и прерывался после поглощения одного моля водорода; поэтому они не могут служить основой для разработки непрерывного способа селективного гидрирования ДЭК в ДВК, приемлемого для промышленности.

Экспериментальная часть

Исследование гидрирования водного азеотропа ДЭК производилось на лабораторной стендовой установке, проточной по водороду. Схема установки и методика проведения опытов подробно описаны в работе [1]. Принятая нами методика работы дает возможность следить за изменением концентраций компонентов реакции в течение всего процесса, что дает возможность четко фиксировать момент исчезновения тройной связи и скорость гидрирования образовавшегося ДВК при наличии в системе ДЭК и после его исчезновения.

Методика анализа. Исходя из высоких требований к чистоте изопрена (количество примесей 0,1%), основной задачей явилась разработка методики анализа, позволяющая с высокой точностью определить самые незначительные количества компонентов в основном продукте. Анализ производился на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, типа «Хром». Разделительная колонка длиной 2 м и диаметром 5 мм была заполнена диатомитовым кирпичом, пропитанным полиэтиленгликолем (10% от веса носителя). Режим работы колонки: температура 65°, расход водорода—50 мл/мин, расход гелия—17 мл/мин, давление 12 мм рт. ст. Количественный расчет пиков, не уместившихся полностью на хроматограмме, производился по методике, предложенной Руденко, Норовяном и Кучеровым (лаборатория ТОС ИОХ АН СССР), позволяющей без переключения масштабов достаточно точно ($\pm 3,0\%$) определять компоненты, содержания которых в смеси составляют 0,1% и менее.

Кроме хроматографического метода анализа проб момент исчезновения тройной связи карбинола определяли потенциометрически [1].

Гидрированию подвергался ректифицированный водный азеотроп ДЭК (т. кип. азеотропа 87° при 680 мм рт. ст., содержание ДЭК—75 вес. %).

Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что каталитические реакции с участием водорода осуществляются через стадию образования связи между поверхностью катализатора и водородом [2], причем, для каждой из реакций оптимальной является вполне определенная энергия связи катализатор—водород, поскольку как слишком слабая, так и слишком прочная адсорбция на катализаторе не способствуют протеканию процесса с большой скоростью.

На величину энергии связи катализатор—водород сильно влияет рН среды [6—8]. На основании кривых заряжения Pd/BaSO₄ (5% Pd), снятых при рН 1,2 и 13,0, показано, что с ростом рН среды происходит увеличение энергии связи Pd-H. Увеличение энергии связи Pd-H приводит к уменьшению количества адсорбированного водорода и увеличению селективности катализатора [7].

Первоначально, влияние рН среды на селективность полугидрирования ДЭК изучалось на катализаторе Pd/CaCO₃ в стационарных условиях, в «утке», с целью проверить в дальнейшем полученные данные на укрупненных установках непрерывного действия. В качестве щелочных агентов были использованы органические основания—триэтаноламин, триэтиламин, меламин и аммиак, из которых при одинаковой их концентрации, наибольшее влияние на селективность Pd/CaCO₃ при гидрировании водного раствора ДЭК оказал аммиак.

Влияние аминов на селективность Pd/CaCO₃+Zn(CH₃COO)₂ проверялось непосредственно на лабораторной стендовой установке.

На рисунке 1 приведены кинетические и потенциальные кривые гидрирования водного азеотропа ДЭК на Pd/CaCO₃+Zn(OAc)₂+триэтаноламин при 40°. На оси ординат вверх отложены ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинол в весовых процентах, вниз—изменение потенциала катализатора в ходе процесса гидрирования (-Е, мв), а по оси абсцисс—время гидрирования (мин).

Как видно из рисунка 1, гидрирование ДВК, параллельно с гидрированием ДЭК, начинается уже при содержании в реакционной смеси 50% ДЭК. Однако, пока в системе имеется даже незначительное количество ДЭК, параллельное гидрирование ДВК происходит с очень небольшой скоростью, и несколько ускоряется лишь после полного гидрирования ДЭК. В момент полного исчезновения тройной связи в смеси, наряду с 97% ДВК, имеется около 3,0% диметилэтилкарбинола.

Из сравнения данных по гидрированию азеотропа ДЭК на Pd/CaCO₃+Zn(OAc)₂ с добавкой и без добавки триэтанолamina видно, что триэтаноламин значительно снижает скорость гидрирования ДВК, не влияя на скорость гидрирования ДЭК. Потенциальную кривую (кривая 4, рис. 1) можно разбить на 4 характерные участка: на первой же минуте после добавления азеотропа ДЭК потенциал катализатора смещается в анодную сторону на 180 мв (участок «а»), что вызвано как адсорбцией ДЭК на поверхности катализатора, так и реакцией, протекаю-

щей между адсорбированным водородом и ДЭК. Затем потенциал медленно (почти параллельно оси абсцисс) смещается в катодную сторону («б») — область гидрирования ДЭК в ДВК. На потенциальной кривой ясно виден резкий перелом при переходе от гидрирования тройной связи к гидрированию двойной («в»), конец перелома совпадает с моментом исчезновения тройной связи. Этот скачок составляет 100—110 мВ (то же самое — без добавки триэтанолamina). Затем потенциал медленно возвращается к исходному водородному («г»).

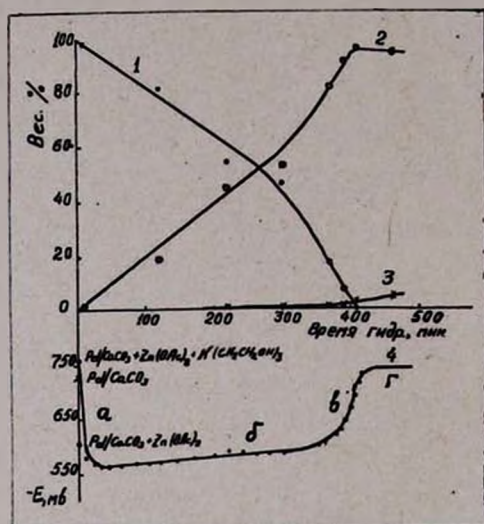


Рис. 1. Гидрирование водного азеотропа ДЭК, 1, 2, 3 — изменения концентраций ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинола, 4 — потенциальная кривая. Условия опытов: Pd/CaCO_3 — 2,0 г, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 1,0 г, триэтанолamin — 2,0 г, азеотроп — 200 мл, температура — 40°.

Такой ход потенциальной кривой объясняется тем, что в условиях опыта ДВК не адсорбируется на катализаторе и, следовательно, гидрируется очень медленно.

Аналогичные данные были получены при добавлении к каталитической системе $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ меламина и смеси триэтиламина с едким кали (таблица 1).

Наиболее интересные результаты были получены при гидрировании азеотропа ДЭК на Pd/CaCO_3 , отравленном ацетатом цинка с добавкой аммиака. Опыты проводили при атомном соотношении Zn/Pd 1,46 и 2,92; количество аммиака варьировали в интервале 0,4—1,0% от веса азеотропа. Аммиак в реактор добавляли в виде 20%-ного водного раствора. Необходимо отметить, что часть введенного в реактор аммиака десорбировалась, уходя вместе с водородом, т. е. фактически его количество в реакторе было ниже заданного.

Таблица 1

Гидрирование водного азеотропа диметиэтинилкарбинола на $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с добавками щелочного характера. Условия опытов: температура 40° , $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 - 2,0$ г, расход водорода — 40 л/час, количество азеотропа — 200 мл

№ опыта	Соотношение Zn/Pd атомное	Д о б а в к а		Состав смеси после полного гидр. ДЭК, вес. %		Продолжительность гидрирования, мин
		наименование	вес. % от веса азеотропа	ДВК	диметиэтинилкарбинол	
1	—	—	—	93,0	7,0	230
2	2,92	—	—	96,5	3,5	250
3	5,84	—	—	97,0	340—400	
4	5,84	триэтианоламин	1,1	97,0	3,0	400
5	5,84	триэтиламин	1,1	97,0	3,0	430
6	2,92	меламин	1,1	97,3	2,7	—
7	2,92	аммиак	0,4	97—97,5	3—2,5	200—230
8	2,92	аммиак (периодически)	0,6	97,7—98	2,3—2,0	220

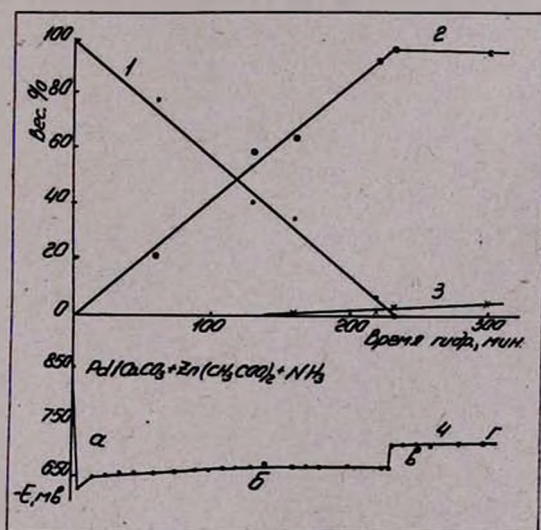


Рис. 2. Гидрирование водного азеотропа ДЭК. 1, 2, 3, 4 — тождественны с соответствующими кривыми рис. 1. Условия опытов: $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 - 2,0$ г, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - 0,5$ г, аммиак — 0,73 г, азеотроп — 200 мл, температура — 40° .

На рисунке 2 приведены результаты гидрирования водного азеотропа ДЭК на $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с добавкой 0,4% аммиака. Аммиак был добавлен одной порцией в начале опыта, до подачи ДЭК, при атомном соотношении Zn/Pd равном 2,92.

Из кривой 1 (рис. 2) видно, что добавка аммиака значительно увеличивает селективность действия катализатора, оставляя при этом скорость гидрирования по сравнению с системой $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ практически одинаковой. Если без добавки аммиака параллельное гидрирование образовавшегося ДВК начинается при содержании в смеси еще 50—60% ДЭК, то с добавкой аммиака оно начинается намного позже, при 35—45% ДЭК (кривая 3). С добавкой аммиака после полного гидрирования ДЭК в смеси имелось 2,0—2,5% диметилэтилкарбинола (при $\text{Zn}/\text{Pd}=2,92$), без его добавки—3,5—4,0%. В присутствии аммиака скорость гидрирования ДВК (после полного гидрирования ДЭК) значительно ниже, чем в его отсутствии.

На потенциальной кривой (кривая 4) видны 4 ясно выраженных участка, значения которых тождественны с соответствующими участками рисунка 2. Потенциал катализатора на первой же минуте после добавления азеотропа смещается в анодную сторону на 200—230 мВ, в то время как без добавки аммиака это смещение составляет 115—130 мВ. Из этой же кривой видно, что гидрирование азеотропа ДЭК происходит в интервале потенциала 650—675 мВ в то время как без аммиака—при 540—600 мВ. Разница в смещениях потенциалов на 100 мВ с добавкой и без добавки аммиака по всей вероятности объясняется повышением энергии связи Pd-H в присутствии аммиака. Резкое снижение скорости гидрирования двойной связи карбинола и повышение селективности процесса в присутствии аммиака является подтверждением высказанного предположения.

Из рисунка 2 (кривая 3) видно, что за 70 минут после гидрирования ДЭК, содержание диметилэтилкарбинола увеличилось всего лишь на 1,0% (от 3,0 до 4,0%).

В следующей серии опытов аммиак вводился в реакцию периодически, через определенные промежутки времени, для создания его постоянной концентрации в течение всего процесса. На рисунке 3 приведены результаты одного из характерных опытов (количество аммиака 0,60% от веса азеотропа). Следует отметить, что даже при таком способе подачи аммиака, часть его десорбируется из реакционной смеси.

Из кривых 1 и 3 видно, что аммиак, не влияя на скорость гидрирования, повышает селективность действия катализатора. При окончании процесса в смеси имеется (в разных опытах) 1,8—2,0% диметилэтилкарбинола, т. е. селективность достигает 98% и выше.

Скорость гидрирования ДВК очень мала; за 50 минут после гидрирования ДЭК содержание диметилэтилкарбинола увеличилось на 1%. На потенциальной кривой имеются 4 участка, значения которых совпадают с соответствующими значениями рисунка 2. Имеются также четыре вертикальных участка (кроме «в»), начинающихся на 50, 85, 150 и 240 минутах. Эти переломы на потенциальной кривой соответствуют времени ввода аммиака в реактор. Из этой же кривой видно, что при периодическом добавлении аммиака гидрирование происходит при более высо-

ком катодном потенциале (560—700 мв). Уже после добавления первой порции аммиака потенциал достигает 620 мв.

Повышение селективности с периодическим добавлением аммиака объясняется повышением рН среды (что видно из кривой 4), вследствие чего увеличивается энергия связи Pd-H и уменьшается количество адсорбированного водорода.

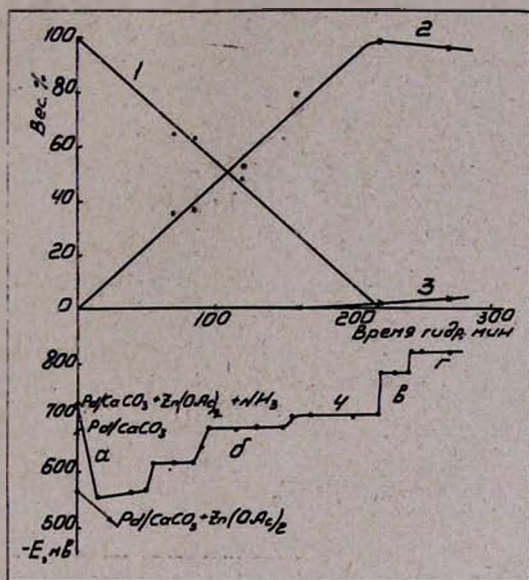


Рис. 3. Гидрирование водного азеотропа ДЭК. 1, 2, 3, 4 — тождественны с соответствующими кривыми рис. 1. Условия опытов: Pd/CaCO₃ — 2,0 г, Zn(CH₃COO)₂ — 0,5 г, аммиак — 1,0 г (периодически), азеотроп — 200 мл, температура — 40°.

Каталитическая система Pd/CaCO₃ + Zn(CH₃COO)₂ с добавкой аммиака была испытана в более жестких условиях — при гидрировании ДЭК в смеси с ДВК. Результаты одного из опытов, при исходном содержании в смеси ДЭК — 56%, ДВК — 43,5% и диметилэтилкарбинола — 0,5%, приведены на рисунке 4. Из кривой 3 видно, что в момент полного гидрирования ДЭК в катализате имеется 3,5% диметилэтилкарбинола, содержание которого за последующие 80 минут увеличилось всего лишь на 1,5%, т. е. катализатор селективно гидрирует тройную связь в присутствии двойной.

Таким образом, из результатов проведенного исследования вытекает, что аммиак и ионы цинка действуют в одном направлении — повышают энергию связи адсорбированного водорода, в результате чего на поверхности катализатора остаются наиболее крепко связанные атомы водорода мало активные в реакциях гидрирования двойной связи карбинола. В результате проведенной работы нам удалось подобрать усло-

вия, позволяющие гидрировать ДЭК в ДВК с селективностью 98% на укрупненных лабораторных установках.

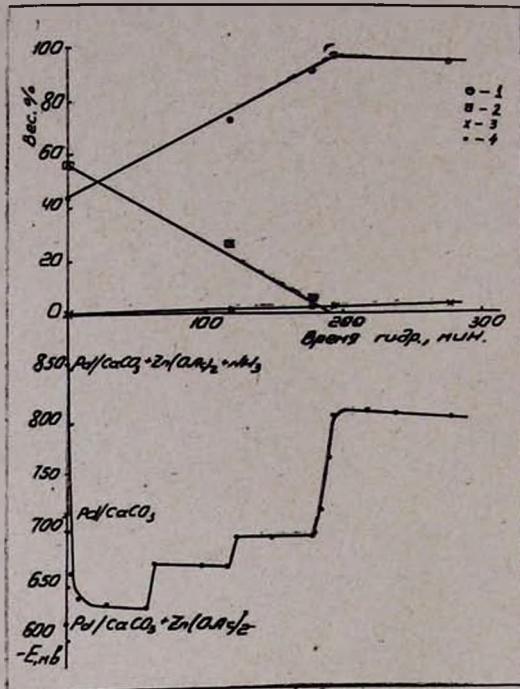


Рис. 4. Гидрирование водного азеотропа ДЭК в присутствии ДВК. 1, 2, 3, 4 — тождественны с соответствующими кривыми рис. 1. Условия опытов: Pd/CaCO_3 — 2,0 г, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 0,5 г, аммиак — 1,0 г, смесь карбинолов — 200 мл, температура — 40°.

Работа по подбору и исследованию избирательных катализаторов гидрирования водного азеотропа ДЭК продолжается.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 9 XII 1966

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

II. ԴԻՄԵԹԻԼԵՔՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈՒԼԻ ՋՐԱՑԻՆ ԱՋԵՈՏՐՈՊԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ
 $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՄԻՍՏԵՄԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ
 ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՎԵԼՈՒԹՆԵՐԻ ԱՋԴԵՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Գ. ԿԱՐԱԳԵՏՅԱՆ, Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ և Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլէթիլնիլկարբինոլի (ԴԷԿ) ջրային ազեոտրոպի հիդրումը 40°-ում, լաբորատորիական ստենդային տեղակայանքում ջրածնի

անընդհատ հոսանքում: Որպես կատալիզատոր օգտագործվել է կալցիումի կարբոնատի վրա նստեցրած պալադիումը (5% Pd) մոդիֆիկացված ցինկի աջևատով, հիմնալին ընուլթի հավելուցքների ներկալութլամբ: Որպես հիմնալին ազենտներ օգտագործել ենք տրիէթանոլամինը, տրիէթիլամինը, մելամինը և ամոնիակը: Ցուլց է տրված, որ նշված միացութլունները ԴէԿ-ի հիդրման ժամանակ բարձրացնում են Pd/CaCO₃+Zn(CH₃COO)₂ ընտրողականութլունը: Ամոնիակի ավելացման դեպքում հնարավոր եղավ ԴէԿ-ի հիդրումն իրագործել 98% ընտրողականութլամբ, ընդ որում ազեոտրոպի կշռի 0,4—1,0%-ի չափով ամոնիակի ավելացումը չի ազդում եռակի կապի հիդրման արագութլւան վրա, իսկ կրկնակի կապի հիդրման արագութլունը կտրոկ գցում է:

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 613 (1967).
2. Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1962.
3. S. Kambara, S. Tajima, N. Sato, T. Suminoe, H. Ishida, Kogyo Kagaku Zasshi, 62, 1932 (1959), [С. А., 58, 4409 (1963)].
4. Бельг. пат. 647708 от 9. 11. 1964 г. [С. А. 63, 9806 (1965)].
5. R. G. T. Tedeschi, G. T. Clark, J. Org. Chem., 27, 4323 (1962).
6. С. М. Решетников, А. М. Сокольская, Д. В. Сокольский, ДАН СССР, 168, 629 (1966).
7. С. М. Решетников, А. М. Сокольская, Кин. и кат., 7, 279 (1966).
8. B. Foresti, Gazz. chim. Ital., 66, 455 (1936).