ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXI, № 6, 1968

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.241.7+547.361+547.362

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г. В. МОВСИСЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН и А. А. АЛЕКСАНЯН

В статических условиях („в утке") с замером потенциала катализатора изучено влияние температуры и парциального давления водорода на скорость и селективность гидрирования диметилэтинилкарбинола (ДЭК) на палладиевом катализаторе. С увеличением парциального давления водорода в интервале 170—700 *мм* рт. ст. скорость реакции растет. В интервале температур 20—80° скорость реакции проходит через максимум при 40°. Во всех случаях скорость гидрирования тройной связи меньше, чем образовавшейся двойной связи. При гидрировании водного азеотропа ДЭК на проточной по водороду лабораторной установке скорость реакции и селективность процесса принимают оптимальное значение при 40°.

В предыдущих сообщениях нами было показано, что на палладиевом катализаторе, модифицированном ацетатом цинка, в щелочной среде при температуре 40°С диметилэтинилкарбинол (ДЭК) гидрируется в диметилвинилкарбинол (ДВК) с селективностью 98% [1, 2].

В настоящей статье изложены результаты работ по изучению влияния температуры и парциального давления водорода на скорость и селективность гидрирования ДЭК на палладиевом катализаторе.

Сокольский с сотрудниками [3] в статических условиях („в утке") изучали влияние температуры и давления водорода на скорость гидрирования ДЭК в 0,1 *н* NaOH на скелетном никеле, платиновой черни и $Pd/CaCO_3$. Показано, что на $Pd/CaCO_3$ при 0° скорость реакции сильно зависит от давления водорода, а при 20° почти не зависит от последнего. На скелетном никеле, наоборот, скорость реакции при 50° сильно зависит от давления, а при 0° очень мало зависит от него. Во всех случаях в указанных температурах с повышением температуры скорость реакции растет.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Гидрированию подвергались разбавленные водные растворы и водный азеотроп ДЭК. Исследование проводилось в температурном интервале 20—80° и парциальном давлении водорода до 700 *мм* рт.ст. Реактором служила каталитическая утка (объем 150 *мл*), конструкция которой позволяла, наряду с измерением кинетики процесса (по ско-

рости поглощения водорода), проводить также потенциометрические исследования состояния катализатора [4]. Катализатором служил палладий, нанесенный на карбонат кальция в количестве 5% от веса носителя.

Условия гидрирования были подобраны так, чтобы реакция протекала в кинетической области. Как показали наши исследования, скорость гидрирования ДЭК при 20° растет до 1000 односторонних качаний утки в минуту. Все последующие опыты проводились при 1000 качаниях в минуту. С другой стороны, из рисунка 1 видно, что при 1000 кач./мин. с увеличением количества катализатора в интервале 0,05—0,15 *г* скорость реакции увеличивается прямо пропорционально. Эти условия обеспечивают проведение реакции в кинетической области.

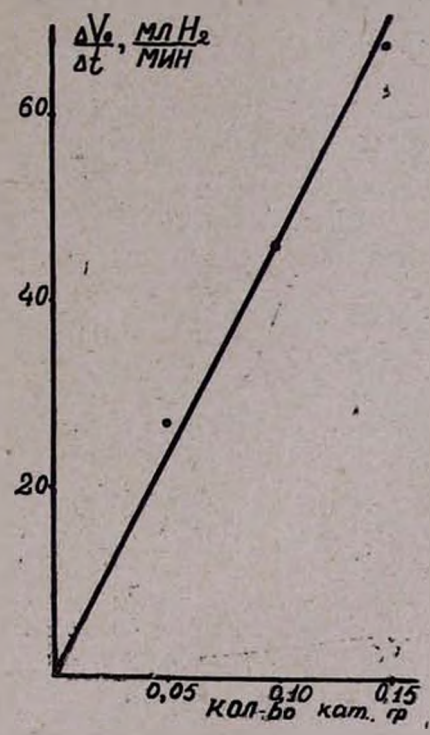

Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования диметилэтинилкарбинола от количества катализатора при 20°. Условия: вода—25 *мл*, ДЭК—0,343 *г* (А $2H_2$=182,5 *мл* H_2).

Влияние давления на скорость гидрирования ДЭК изучалось при парциальном давлении водорода от 170 до 700 *мм* рт. ст. Для проведения реакции ниже атмосферного давления водород был разбавлен освобожденным от следов кислорода гелием. Как будет показано ниже, замер потенциала катализатора позволил судить о влиянии парциального давления водорода на его концентрацию на поверхности катализатора во время реакции.

Полученные данные по гидрированию ДЭК и ДВК при 20° приведены в таблице 1.

Из полученных данных хорошо видно, что с увеличением парциального давления водорода в газовой смеси водород—гелий скорость реакции сильно растет. Так, если при P_{H_2}=170 *мм* рт. ст. скорость гидрирования ДЭК в ДВК составляет 12, то при 685 *мм* рт. ст. достигает 45,6 *мл* H_2/мин. При этом скорость гидрирования ДВК изменяется от 10 до 50 *мл* H_2/мин.

Из этих данных видно, что реакции гидрирования ДЭК и ДВК имеют первый порядок по водороду. В таблице 1 приведены также результаты исследований по влиянию парциального давления водорода на потенциал катализатора. Данные показывают, что при уменьшении P_{H_2} в газовой смеси H_2—He значение обратимого водородного

потенциала перемещается в анодную сторону всего на 20—30 *мв*. При этом максимальное смещение потенциала в первой половине процесса составляет 190—220 *мв* и не зависит от парциального давления водорода. Это свидетельствует о том, что в исследованном интервале давлений водорода диметилэтинилкарбинол одинаково адсорбируется на поверхности катализатора и гидрирование проходит при отсутствии адсорбированного водорода, т. к. для палладиевого электрода такое смещение потенциала отвечает поверхности, практически лишенной водорода [5]. Потенциал катализатора после гидрирования тройной связи карбинола сначала быстро, а затем медленно возвращается к обратимому водородному.

Таблица 1

Влияние парциального давления водорода на скорость реакции гидрирования ДЭК, ДВК и на потенциал катализатора

Условия: температура—20°, $Pd/CaCO_3$—0,10 *г*, вода—25 *мл*, A* $2H_2$=182,5 *мл* H_2

Парциальное давление водорода (P_{H_2}), *мм* рт. ст.	Содержание водорода в смеси H_2—He, об. %	Потенциал катализатора (E), *мв*	Смещение потенциала (ΔE), *мв* (C≡C-связь)	Скорость гидрирования к моменту поглощения 45 *мл* H_2, *мл* H_2/мин	
				ДЭК	ДВК
685	100	730	220	45,6	50,0
514	75	700	200	34	35,6
343	50	705	190	20,0	26,0
171	55	710	220	12,0	10,0

* Количество водорода, которое стехиометрически отвечает гидрированию двух связей взятого количества диметилэтинилкарбинола.

Диметилвинилкарбинол в воде гидрируется по нулевому порядку со смещением потенциала катализатора в положительную сторону на 125 *мв*. Такое же смещение наблюдается при гидрировании водного азеотропа ДВК. Отсюда следует, что при одинаковых условиях гидрирования ДВК, по сравнению с ДЭК, почти в два раза меньше адсорбируется на $Pd/CaCO_3$. Следовательно, большую скорость гидрирования ДВК, по сравнению с ДЭК, можно объяснить тем, что при гидрировании ДВК средняя энергия связи Pd—H меньше, чем при гидрировании тройной связи карбинола.

Однако, несмотря на независимость смещения потенциала катализатора от парциального давления водорода в интервале 171—685 *мм* рт. ст., скорость гидрирования как тройной, так и двойной связи карбинола с увеличением P_{H_2} растет.

По всей вероятности, с ростом парциального давления водорода растет скорость его проникновения через границу раздела газ—жидкость, растворимость в воде и скорость диффузии к поверхности катализатора. Это приводит к увеличению скорости возобновления водорода на поверхности катализатора, обеспечивая высокую скорость реакции.

С другой стороны, из таблицы 1 видно, что с уменьшением P_{H_2} отношение скоростей гидрирования тройной связи к двойной увеличивается. Это, по-видимому, связано с тем, что с уменьшением P_{H_2} увеличивается средняя энергия связи Pd—H. При этом уменьшается способность двойной связи вытягивать растворенный водород, и она гидрируется за счет адсорбированного водорода.

Таким образом, первый порядок скорости реакции по водороду, нулевой порядок по непредельному соединению, зависимость скорости от интенсивности перемешивания и независимость смещения потенциала катализатора от парциального давления водорода не оставляют сомнений в том, что лимитирующей стадией гидрирования ДЭК на $Pd/CaCO_3$ является активация водорода на поверхности катализатора.

Второй серией опытов было изучено влияние температуры на скорость и селективность гидрирования диметилэтинилкарбинола. Опыты проводились как в статических условиях („в утке"), а так и на проточной по водороду лабораторной стендовой установке [1]. Температуру варьировали в интервале 20—80°. Полученные результаты приведены в таблице 2. Одновременно изучалось влияние температуры формирования катализатора (т. е. восстановления палладия из $Pd(OH)_2$ и насыщения его водородом) на его активность и селективность действия.

Таблица 2

Влияние температуры на скорость гидрирования разбавленных водных растворов диметилэтинилкарбинола.

Условия: $Pd/CaCO_3$ — 0,10 *г*, вода — 25 *мл*, А $2H_2$=182,5 *мл* H_2

Температура восстановления катализатора, °C	Температура гидрирования, °C	Скорость гидрирования, *мл* H_2/мин		Соотношение	Потенциал катализатора при температуре восстановления, *мв*	Потенциал катализатора при 20°, *мв*	Смещение потенциала от 20°, *мв*
		—C≡C—	—C=C—	—C≡C— / —C=C—			
20	20	43,8	54,8	0,80			
20	40	50,9	66,5	0,76	730	730	220
20	60	48,0	61,7	0,78			
40	20	34,0	44,3	0,76			
40	40	47,0	60,9	0,77	730	710	210
40	60	47,5	61,4	0,77			
60	20	28,0	39,0	0,72			
60	40	43,3	51,1	0,85	720	695	142
60	60	49,2	61,4	0,80			
80	20	14,0	22,5	0,62			
80	40	24,0	32,0	0,75	740	680	125
80	60	45,5	58,0	0,78			

Из таблицы 2 видно, что с повышением температуры формирования катализатора резко снижается скорость гидрирования ДЭК при 20°. Так, при восстановлении катализатора при 20° скорость гидрирования тройной связи карбинола составляет 43,8 *мл* H_2/мин, а при 80°

—14 *мл* H_2/мин. При этом скорость гидрирования двойной связи карбинола снижается от 54,8 до 22,5 *мл* H_2/мин. Однако, с повышением температуры восстановления катализатора отношение скорости гидрирования тройной связи к двойной уменьшается от 0,80 до 0,62. Это указывает на то, что с повышением температуры формирования катализатора ухудшается селективность гидрирования ДЭК в ДВК при 20°.

Другая зависимость от температуры реакции и формирования катализатора получается при гидрировании при 40 и 60°. Из таблицы 2 видно, что скорость гидрирования при 40° мало зависит от температуры формирования катализатора в интервале 20—60°. Повышение температуры приготовления катализатора до 80° приводит к резкому снижению скорости реакции. Полученные данные показывают, что при гидрировании ДЭК при 60° скорость реакции очень незначительно зависит от температуры восстановления катализатора.

Замер потенциала катализатора показывает, что, несмотря на постоянство исходного водородного потенциала (в интервале 20—80°), с повышением температуры формирования катализатора уменьшается смещение потенциала от 220 до 125 *мв* и исходный потенциал перемещается в анодную сторону (при 20°). Это указывает на то, что с повышением температуры формирования катализатора значительно увеличивается средняя энергия связи палладий—водород, что и приводит к резкому снижению скорости гидрирования ДЭК.

Из таблицы 2 видно, что сочетание всех вариаций позволяет получить исчерпывающие сведения о влиянии температуры на скорость и селективность гидрирования ДЭК в ДВК. Из данных (опыт 3) видно, что для селективного гидрирования ДЭК оптимальным условием является проведение реакции при 40°, при температуре восстановления катализатора 60°, т. е. температура формирования на 20° превышает температуру реакции. При этом отношение скорости гидрирования тройной связи к двойной принимает максимальное значение—0,85.

Особенно интересные данные были получены при изучении влияния температуры на скорость и селективность гидрирования водного азеотропа ДЭК в ДВК на лабораторной установке проточной по водороду с замером потенциала катализатора. Опыты проводились на установке и по методике, описанной ранее [1—2]. Полученные результаты представлены в таблице 3. Из данных видно, что скорость гидрирования водного азеотропа ДЭК в интервале температур 20—60°, при одинаковых условиях, принимает максимальное значение при 40°.

Если при 20° 200 *мл* азеотропа ДЭК гидрируется в ДВК за 700 минут (Zn : Pd (ат) = 4,85), а при 60° за 490 минут, то при 40° за 400 минут. Эта закономерность соблюдается и при других соотношениях цинк : палладий (или без добавки ацетата цинка) и с добавкой аммиака. В последнем случае скорость гидрирования при 20° в три раза меньше, чем при 40°.

С другой стороны, из таблицы 3 видно, что температура реакции сильно влияет не только на скорость реакции, но и на селектив-

Таблица 3

Влияние температуры на скорость и селективность гидрирования водного азеотропа диметилэтинилкарбинола
Условия: Pd/$CaCO_3$ (5% Pd) — 2 *г*, азеотроп ДЭК — 200 *мл*, расход водорода — 40 *л*/час

Температура, °C	Соотношение Zn/Pd ат.	Добавка и количество, *г*	Состав смеси в момент полного гидрирования ДЭК, вес. %		Время гидрирования ДЭК в ДВК, мин	Средняя скорость реакции *мл*/азеот.·мин	Смещение потенциала катализатора ΔE, *мв*
			ДВК	диметилэтилкарбинол			
20	4,85	—	91,8	8,2	700	0,29	215
20	2,42	аммиак (периодически) 2,0	96,5	3,5	535	0,37	205
40	4,85	—	96,4	3,6	400	0,50	220
40	2,42	аммиак (периодически) 1,0	97,3	2,7	180	1,11	200
60	4,85	—	93,9	6,1	490	0,41	220
60	2,42	аммиак (периодически) 1,0	95,0	5,0	215	0,930	210

ность гидрирования ДЭК в ДВК. Если при 20° с добавкой ацетата цинка и аммиака в момент полного исчезновения тройной связи карбинола в катализате имеется 3,5% *трет*-амилового спирта (ТАС) (побочный продукт), а при 60° его количество достигает 5,0%, то при 40° в катализате имеется всего лишь 2,7% метилбутанола. Следовательно, полученные данные указывают на то, что оптимальной температуре скорости гидрирования ДЭК соответствует оптимальная селективность. Это, по всей вероятности, объясняется тем, что при 40° энергия связи Pd—H соответствует оптимальному значению для селективного гидрирования ДЭК. С другой стороны, из полученных данных вытекает, что как слишком слабая, так и слишком прочная связь водорода с Pd приводит к снижению селективности гидрирования ДЭК.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 3 VI 1967

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

III. ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԵՎ ՋՐԱԾՆԻ ՊԱՐՑԻԱԼ ՃՆՇՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼԷԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ Pd/$CaCO_3$ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՁՈՒԽԱՋՅԱՆ և Ա. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Ամփոփում

Ստատիկ պայմաններում, կատալիզատորի պոտենցիալի չափումով ուսումնասիրվել է ջերմաստիճանի և ջրածնի պարցիալ ճնշման ազդեցու-

թյունը դիմեթիլեթինիլկարբինոլի հիդրման արագության և սելեկտիվության վրա, պալադիումային կատալիզատորի առկայությամբ։ Ցույց է տրված, որ ջրածնի պարցիալ ճնշման բարձրացումը 170—700 մմ ճնշման սահմաններում բարձրացնում է ռեակցիայի արագությունը։ 20—80° սահմանում ռեակցիան մաքսիմալ արագություն ունի 40°-ում։ Բոլոր դեպքերում եռակի կապի հիդրման արագությունը ցածր է, քան առաջացած կրկնակի կապինը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян*, Арм. хим. ж., 20, 613 (1967).
2. *Н. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, Г. В. Мовсисян*, Арм. хим. ж., 21, 241 (1968).
3. *Д. В. Сокольский*, Гидрирование в растворах. Изд.-во АН КазССР, Алма-Ата, 1962 г.
4. *Д. В. Сокольский, В. А. Друзь*, ДАН СССР, 73, 949 (1950). ЖФХ, 26, 364 (1952).
5. *А. И. Шлыгин*, Уч. зап. Казахского Гос. ун-та, химия, 13, 24 (1951).