

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙVII. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И КОЛИЧЕСТВО
АДСОРБИРОВАННОГО ЦИНКА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pd/CaCO₃ ПРИ
ГИДРИРОВАНИИ ВОДНОГО АЗЕОТРОПА ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛАГ. А. ЧУХАДЖЯН, Г. В. МОВСИСЯН, Л. Г. ДАГЛЯН,
Дж. А. МАРГАРЯН и Я. М. ПОГОСЯНВсесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов

Поступило 18 VII 1969

Изучено гидрирование водного азеотропа диметилэтинилкарбинола (ДЭК) на Pd/CaCO₃. При модификации Pd/CaCO₃ ацетатом цинка и добавке аммиака выход диметилвинилкарбинола (ДВК) составляет 98%. Методом эмиссионного спектрального анализа определено количество цинка, адсорбированного на поверхности катализатора. Повышение температуры в интервале 20—60°, концентрации ацетата цинка в азеотропе и добавление аммиака приводит к увеличению адсорбции цинка на палладии. Высказано предположение о роли аммиака в повышении селективности Pd/CaCO₃+Zn(CH₃COO)₂ катализатора.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 19.

После открытия Линдлара [1] способ модификации Pd-катализаторов различными солями стал одним из основных методов повышения селективности их действия при гидрировании тройной связи.

В качестве модификаторов, кроме ацетата свинца, были предложены соли Cu [2,3], Cd, Zn [4—7] и другие [8—10].

Было установлено, что Pd/CaCO₃ (5% Pd), модифицированный ацетатом цинка, проявляет большую селективность (96% и выше) при гидрировании диметилэтинилкарбинола (ДЭК), бутиндиола и других ацетиленовых соединений [11, 12].

В дальнейшем нами было найдено, что селективность Pd/CaCO₃ катализатора, модифицированного ацетатом цинка, еще более повышается, если процесс вести в аммиачном растворе. В проточных по водороду условиях после полного исчезновения тройной связи ДЭК количество перегидрированного продукта не превышало 1,5—2,0% [13].

Несмотря на очевидный успех в подборе катализатора селективного гидрирования ацетиленовой связи, природа действия как ацетата цинка, так и аммиака остается невыясненной.

Сокольский с сотрудниками методом кривых заряжения показали, что роль катионов Cd, Zn, Pb заключается в том, что, специфически адсорбируясь на поверхности Pd-черни (или Pd/CaCO₃), они уменьшают количество адсорбированного водорода, связанное с его ионизацией [14, 15]. Непосредственное аналитическое определение адсорбированных на поверхности катализатора ионов металла не производилось.

В настоящей работе нами предпринята попытка определить количество цинка, осажденного на поверхности палладия и роль аммиака в повышении селективности катализатора, а также найти связь между

условиями реакции, количеством адсорбированного цинка и селективностью действия Pd/CaCO₃. Для решения этих вопросов производилось непосредственное аналитическое определение количества адсорбированного на катализаторе цинка в зависимости от условий реакции. Соотношение атомных концентраций Zn/Pd определялось методом эмиссионного спектрального анализа.

Исследование производилось на примере гидрирования водного азеотропа ДЭК в водном и водноаммиачном растворах ацетата цинка в проточных по водороду условиях с одновременным замером потенциала катализатора.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Гидрирование ДЭК производилось на установке и по методике, описанными ранее [11]. По окончании опыта катализатор отфильтровывался от жидкости и после высушивания анализировался.

Соотношение атомных концентраций Zn и Pd оценивается в единице массы исследуемого вещества. Известно, что с целью повышения точности при количественном анализе пользуются методом сравнения [16], сущность которого заключается в том, что наряду с линией анализируемого элемента подбирается еще спектральная линия, принадлежащая основе исследуемого вещества. Последняя характеризуется таким же потенциалом возбуждения, что и линия исследуемого элемента. Тогда справедливо соотношение:

$$\lg \frac{I_{ан}}{I_{осн}} = K \lg C_{ан},$$

где $I_{ан}$ — интенсивность линии анализируемого элемента; $I_{осн}$ — интенсивность линии основы; K — постоянная величина; $C_{ан}$ — концентрация анализируемого элемента. Заменяв интенсивность основы интенсивностью линии второго компонента бинарной смеси, получим:

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (\text{где } C_1 + C_2 = 100\%).$$

Эталонные образцы были изготовлены путем смешивания порошков химически чистых Zn(CH₃COO)₂ и Pd/CaCO₃ в различных пропорциях. Общая навеска во всех эталонных образцах была одинакова — 40 мг. Эталонный образец смешивался со спектрально чистым графитовым порошком, в котором отсутствовали следы этих элементов и общий вес смеси доводился до 90 мг. Все эталонные образцы переносились в специально приготовленные графитовые тигли и сжигались в дуге.

Подготовка анализируемых проб проводилась таким же образом, что и для эталонов (т. е. бралось по 40 мг для каждой пробы). Спектрограммы были получены на кварцевом спектрографе ИСП—28 при следующих условиях: ширина щели — 0,016 мм, ток дуги — 16 а, межэлектродное расстояние — 1,5 мм, время экспозиции — 30 секунд, фотолампы типа СП-1. Аналитической парой служили линии с длиной волны для цинка — 3282, для палладия — 3114,04 Å.

Зависимость логарифма отношения концентраций цинка и палладия $\lg \frac{C_{Zn}}{C_{Pd}}$ (атомное) от разности почернений $\left(\Delta S \frac{Zn}{Pd}\right)$ приводится на рисунке 1, где хорошо видно, что наклон прямой (в определенной степени характеризующий концентрационную чувствительность метода) больше 45° , что и понятно, так как здесь линии Zn и Pd, являются одновременно и аналитической парой и исследуемыми элементами. Концентрации соответствующих элементов от образца к образцу меняются в разные стороны, что в конечном счете придает высокую концентрационную чувствительность предложенному методу.

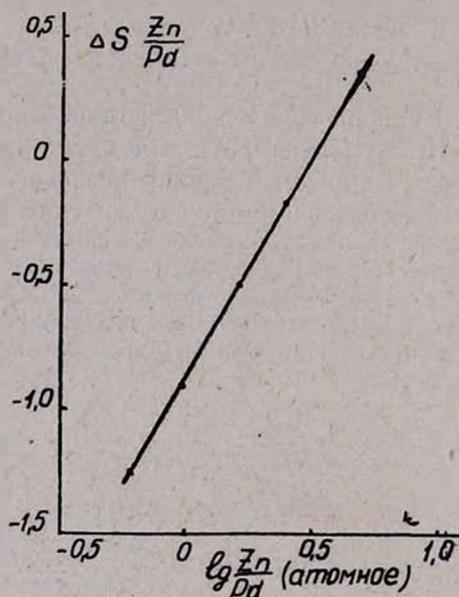


Рис. 1. Зависимость логарифма отношения концентрации цинка к палладию от разности почернений.

Результаты анализов приведены в таблице. Они свидетельствуют о том, что при гидрировании водного азеотропа ДЭК на $Pd/CaCO_3$ при 40° с увеличением концентрации ацетата цинка количество адсорбированного цинка на палладию резко увеличивается, и что при первоначальной концентрации $Zn(CH_3COO)_2$ в растворе от $2,26 \cdot 10^{-2}$ до $4,52 \cdot 10^{-2}$ не все количество цинка, введенное в раствор, адсорбируется на палладию. Однако дальнейшее уменьшение количества цинка приводит к полной адсорбции всего цинка. Это доказывает отсутствие цинка в растворе (качественный анализ).

Из таблицы видно, что при гидрировании ДЭК в аммиачном растворе ацетата цинка наблюдается увеличение количества адсорбированного цинка на поверхности катализатора. Так, например, при 40° и исходном соотношении Zn/Pd в растворе, равном 2,425, в присутствии аммиака на катализаторе найдено отношение $Zn/Pd = 1,75$, в то время как в от-

сутствии аммиака оно равно 1,41. Таким образом, в аммиачном растворе ацетата цинка осаждение на поверхности катализатора сравнительно больше, чем в водном растворе. Увеличение адсорбции цинка на поверхности Pd/CaCO₃ катализатора в 1*н* растворе аммиака было показано также снятием кривых заряжения [15].

Таблица

Влияние температуры и аммиака на количество адсорбированного цинка на Pd/CaCO₃ (5% Pd) при гидрировании водного азеотропа ДЭК.
Условия: Pd/CaCO₃ — 2,0 г, азеотроп — 200 мл, расход водорода — 40 л/час

Т. гидрирования, °С	Растворитель и его концентрация	Атомное отношение $\frac{Zn}{Pd}$	
		введенное в реакционную среду	на катализаторе
40	$4,52 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> Zn(CH ₃ COO) ₂	4,850	3,47
40	$2,26 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> .	2,425	1,41
40	$1,13 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> .	1,212	1,20
40	$0,56 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> .	0,606	0,60
20	$2,26 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> . + 1 <i>н</i> аммиак	2,425	0,81
40	$2,26 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> . + 1 <i>н</i> .	2,425	1,75
60	$2,26 \cdot 10^{-2}$ <i>н</i> . + 1 <i>н</i> .	2,425	2,16

В среде аммиака с повышением температуры количество адсорбированного цинка резко растет; при одинаковой концентрации Zn(CH₃COO)₂ при 20° атомное отношение Zn/Pd составляет 0,81, а при 60° — 2,16. Этим частично и объясняется тот факт, что при обыкновенных условиях скорость гидрирования азеотропа ДЭК при 60° значительно меньше, чем при 40° [17].

Как отмечалось выше, добавление аммиака к системе Pd/CaCO₃ + Zn(OAc)₂ резко повышает селективность действия указанного катализатора.

Результаты одного из опытов гидрирования азеотропа ДЭК приведены на рисунке 2. Катализатор, в отличие от предыдущих опытов, был восстановлен в аммиачном растворе Zn(OAc)₂. Полученные данные показывают, что в момент полного исчезновения тройной связи карбинола в реакционной смеси имеется всего 1—2% третичного амилового спирта. Из потенциальной кривой 4 видно, что после полного превращения ДЭК в ДВК наблюдается резкий скачок потенциала (на 160 минут) в катодную сторону. Это говорит о том, что в условиях опыта ДВК плохо адсорбируется на катализаторе и, следовательно, гидрируется очень медленно: после полного исчезновения тройной связи за 70 минут дальнейшего перемешивания в атмосфере H₂ содержание третичного амилового спирта в катализате увеличивается всего лишь на 1%.

Сначала мы предполагали, что резкое повышение селективности действия катализатора в присутствии аммиака объясняется повышением

основности среды, поскольку известно, что в щелочной среде избирательность Pd-катализатора высока [18]. Однако все наши попытки добиться аналогичного повышения селективности действия Pd-катализаторов заменой аммиака различными аминами (триэтиламин, триэтанолламин, меламин) и щелочами окончились неудачей. В этих случаях селективность, по сравнению с аммиаком, была низкая.

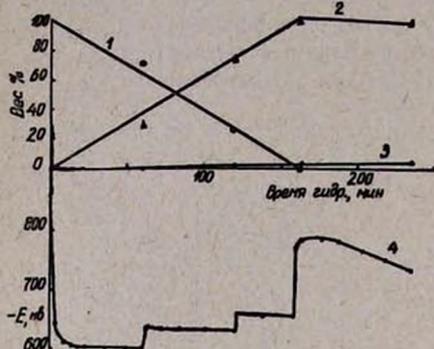


Рис. 2. Гидрирование водного азеотропа ДЭК на $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{аммиак}$. Условия: $\text{Pd}/\text{CaCO}_3 - 2,0 \text{ г}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - 0,50 \text{ г}$, аммиак — $1,0 \text{ г}$, азеотроп ДЭК — 200 мл , температура — 40° . Кривые: 1, 2, 3 — изменения концентраций ДЭК, ДВК и диметилэтилкарбинола, соответственно; 4 — потенциальная кривая.

Причину повышения селективности Pd/CaCO_3 катализатора аммиаком мы усматриваем в следующем: а) первоначально аммиак принимает непосредственное участие в формировании активной поверхности катализатора; б) путем образования комплексных соединений с солями цинка аммиак приводит к увеличению концентрации ионов цинка в растворе и, следовательно, к увеличению количества специфически адсорбированного цинка на поверхности катализатора; в) аммиак вступает во взаимодействие с анионами, выделившимися из солей цинка, обеспечивая проведение реакции в нейтральной или щелочной среде. В этом отношении действие аммиака аналогично действию редких щелочей [19].

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

VII ԴԻՄԵԹԻԼԵԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈՒԻ ԶՐԱՅԻՆ ԱԶԵՈՏՐՈՊԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ Pd/CaCO_3 ԿԱՏԱԻԶԱՏՈՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԱՄՍՈՐԲՎԱԾ ՑԻԿԻ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Գ. Ա. ԶՈՒՆԱԶՅԱՆ Է. Վ. ՄՈՎՍԻՅԱՆ, Լ. Գ. ԴԱԳՅԱՆ,
Զ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Ե ՅՄ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլէթիլնիկարբինոլի (ԴԷԿ) ջրային ազեոտրոպի հիդրումը $20-60^\circ$ -ում, լաբորատորիական տեղակայանքում, ջրածնի հոսանքում: Յույ՜ք է տրված, որ ջերմաստիճանի և ազեոտրոպում ցինկի ացետատի կոնցենտրացիայի բարձրացումն ու ամոնիակի ավելացումը մեծացնում են ցինկի ադսորբումը պալադիումի վրա: Ենթադրություն է արված $\text{Pd}-\text{Zn}$ կատալիզատորի ընտրողականության բարձրացման մեջ ամոնիակի դերի մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *H. Lindlar*, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 446 (1952).
2. *S. Kambara, S. Tajima, N. Sato, T. Suminoe, H. Ishida*, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 1937 (1959); *S. A.*, **58**, 4409 (1963).
3. Брит. пат., 832.141; *S. A.*, **55**, 12705 (1961).
4. *Д. В. Сокольский, Н. А. Закарина, Г. Д. Закумбаева*, *ДАН СССР*, **148**, 630 (1963).
5. *Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский*, Сб. «Катализаторы жидкофазной гидрогенизации», Изд. Наука, Алма-Ата, 1966, стр. 9.
6. *Н. А. Закарина, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский*, *ДАН СССР*, **153**, 133 (1963).
7. *Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Н. А. Закарина, Е. И. Тен, Б. Ж. Абдамжарова*, Сб. «Катализаторы жидкофазной гидрогенизации», Изд. Наука, Алма-Ата, 1966, стр. 226.
8. Бельг. пат., 647708; *S. A.*, **63**, 9806 (1965).
9. Брит. пат., 871804; *S. A.* **56**, 300 (1962).
10. Голл. пат., 6405225; *S. A.*, **62**, 9005 (1965).
11. *Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян*, *Арм. хим. ж.*, **20**, 613 (1967).
12. *Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, Р. С. Ароян, И. Б. Карапетян*, *Арм. хим. ж.*, **21**, 481 (1968).
13. *Н. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, Г. В. Мовсисян*, *Арм. хим. ж.*, **21**, 241 (1968).
14. *Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Н. А. Закарина*, Сб. «Каталитические реакции в жидкой фазе», Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963.
15. *Г. В. Мовсисян, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский*, *Электрохимия*, **4**, 1205 (1968).
16. *В. К. Прокофьев*, *Фотографические методы спектрального анализа*, Москва, 1951.
17. *Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, А. А. Алексанян*, *Арм. хим. ж.*, **21**, 474 (1968).
18. *Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян*, *Арм. хим. ж.*, **23** (1970).
19. *А. М. Сокольская, С. А. Рябина, Д. В. Сокольский*, *Электрохимия*, **1**, 1098 (1965).