

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.98+546.654

СОВМЕСТНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА И АЦЕТОНА
МЕТОДОМ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛЗАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

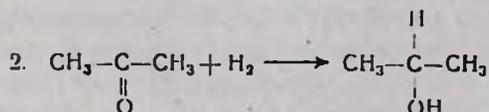
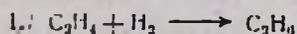
Изучено совместное гидрирование этилена и ацетона с помощью спилловера водорода. Показано, что при $T=370$ К этилен ингибирует восстановление ацетона. Установлено, что адсорбированный на поверхности цеолита ацетон с прекращением подачи реагентов подвергается быстрой гидрогенизации.

Рис. 3, библиографические ссылки 8.

В работах [1—3] было показано, что активированный гидридами водорода на инертных поверхностях (SiO_2 , цеолит) при сравнительно низких температурах ($T < 370$ К) реагирует с этиленом [1], ацетальдегидом [2] и ацетоном [3], приводя к образованию этана, этилового и изопропилового спиртов, соответственно.

Гидрогенизация органических соединений, в которых одновременно имеются $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ ненасыщенные связи, методом спилловера водорода представляет существенный интерес, т. к. на одном и том же активаторе водорода, варьируя только инертный носитель, можно селективно менять направление процесса.

Из сравнения энергий разрыва $\text{C}=\text{C}$ (615 кДж/моль) и $\text{C}=\text{O}$ связи (715 кДж/моль) [4], а также тепловых эффектов реакций 1 и 2 ($Q_1 - Q_2 \approx 70$ кДж/моль)



можно предположить, что гидрогенизация по $\text{C}=\text{C}$ связи будет протекать легче. Однако в [5] показано, что в ряде случаев, в одной и той же молекуле гидрогенизация по $\text{C}=\text{O}$ связи протекает селективнее, чем гидрогенизация по $\text{C}=\text{C}$ связи. В настоящей работе изучено совместное гидрирование этилена и ацетона с помощью спилловера водорода.

Методика эксперимента аналогична использованной в [2, 3]. Реактор из пирексового стекла ($d=1,5$ см) помещался вертикально в электропечь. В середине реактора на пирексовую сетку насыпался слой порошка активного компонента ZrNiH_3 толщиной 5 мм. Над катализатором помещали слой инертного носителя—цеолита типа NaУ с размером частиц 0,2 мм. Основной поток водорода со скоростью 12 мл/мин подавался снизу через активный компонент в зону реакции. Реагенты в смеси с водородом со скоростью 3 мл/мин подавались на инертный носитель. Проводился хроматографический анализ реагентов и продуктов реакций.

На рис. 1 представлены данные по совместной гидрогенизации этилена и ацетона при $T=370\text{K}$, $P_{\text{ац}} = P_{\text{эт}} = 9,5 \text{ торр}$. В этих условиях при раздельной подаче этилен полностью превращается в этан [1], а ацетон—в изопропанол [3].

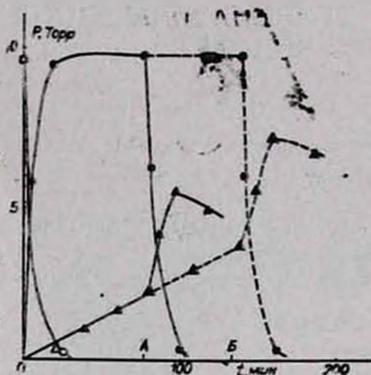


Рис. 1. Кинетика расходования этилена (o), ацетона (Δ), накопления этана (●) и изопропанола (\blacktriangle) в условиях совместного гидрирования этилена и ацетона при $T = 370\text{K}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = P_{\text{ац}} = 9,5 \text{ торр}$, А и Б—время прекращения подачи реагентов.

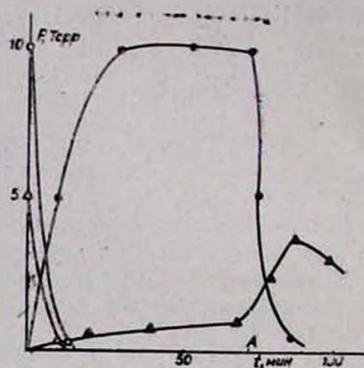


Рис. 2. Кинетика расходования этилена (o) и ацетона (Δ), накопления этана (●) и изопропанола (\blacktriangle) при $T = 370\text{K}$, $P_{\text{ац}} = 10 \text{ торр}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 5 \text{ торр}$, А — время прекращения подачи реагентов.

При совместной подаче, как видно из рис. 1, концентрация исходных веществ—этилена и ацетона резко падает с ростом времени эксперимента; при этом, как и можно было ожидать, концентрация этана растет, достигая предельного значения, равного концентрации этилена, т. е. этилен полностью превращается в этан. Изопропиловый спирт образуется в меньших количествах и его концентрация мало растет. Ацетон при этом полностью адсорбируется на цеолите, о чем свидетельствует его отсутствие в продуктах реакции. При $t=80 \text{ мин}$ гидрогенизации подвергается лишь 23% исходного ацетона. На 80-ой минуте ($t=A$) была прекращена подача реагентов в реакционную зону. При этом концентрация этана сразу упала, а концентрация изопропанола не только не падает, а наоборот, растет, достигая на 100 минуте максимального значения (55% от исходного ацетона). Дальнейшее увеличение времени эксперимента приводит к медленному уменьшению концентрации изопропанола.

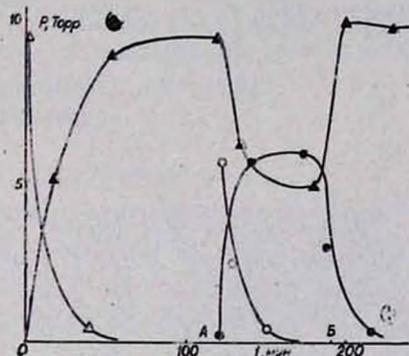
Полученные данные можно объяснить тем, что и ацетон, и этилен сначала адсорбируются на поверхности инертного носителя, затем этилен восстанавливается, а ацетон накапливается и постепенно распределяется по всей поверхности. При прекращении потока реагентов концентрация этана падает, т. е. на поверхности нет этилена, а адсорбированный ацетон в отсутствие ингибирующего действия этилена начинает восстанавливаться. Как видно из рис. 1, при том времени контакта, когда концентрация этана (этилена) минимальная и на поверхности нет этилена, достигается максимальный выход изопропанола. Специальными

опытами показано, что присутствие этана практически не действует на восстановление ацетона.

С прекращением подачи реагентов при более длительном проведении опытов (рис. 1, т. Б, пунктирная линия) концентрация этана в промежутке А-Б остается практически неизменной, а концентрация изопропанола слабо растет. При $t=140$ мин гидрогенизации подвергается 30% исходного ацетона. После прекращения потока, как и прежде, концентрация этана падает, а концентрация изопропанола сначала растет, достигая максимального значения, затем падает. Максимальная концентрация изопропанола в этом случае больше, чем в первом случае, что можно объяснить большими концентрациями адсорбированного ацетона.

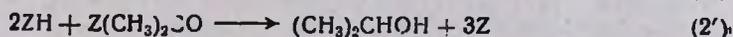
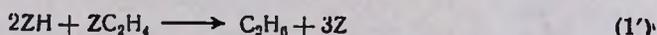
В условиях, когда парциальное давление ацетона и этилена составляет 5 и 10 торр, соответственно, образование изопропанола подавляется сильнее (рис. 2). В точке $t=A$ при прекращении подачи реагентов наблюдается картина, аналогичная приведенной на рис. 1. В тех опытах, где количество этилена было меньше, чем количество ацетона, наблюдалось ослабление ингибирующего действия этилена.

Рис. 3. Влияние добавок этилена (о) на кинетику гидрирования ацетона (Δ), при $T=370$ К, $P_{\text{ац}}=9,5$ торр, \bullet — этан, \blacktriangle — изопропанол, А — время подачи этилена, Б — время прекращения подачи этилена.



Изучено также влияние добавок этилена на гидрирование ацетона. В этом случае по аналогии с работой [3] поток водорода с самого начала разделялся на две части: первая — со скоростью $12 \text{ см}^3/\text{мин}$ подавалась на катализатор, вторая — со скоростью $3 \text{ см}^3/\text{мин}$ с содержанием ацетона ($P=9,5$ торр) — на цеолит. Результаты опытов приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, без добавок этилена ацетон полностью превращается в изопропанол. При $t=120$ мин (точка А) на цеолит подавался этилен в потоке водорода ($P_{\text{C}_2\text{H}_4}=6$ торр). При подаче этилена скорость образования изопропанола уменьшается, а при прекращении подачи (точка $t=B$) восстанавливается прежняя картина.

Таким образом, восстановление этилена и ацетона с помощью спилловера водорода (инвертный носитель — цеолит) можно объяснить конкурентной реакцией:



Выше было указано, что энергия связи $\text{C}=\text{C}$ на 100 кДж/моль меньше, чем у связи $\text{C}=\text{O}$. Уже этого, вероятно, достаточно для преимущественного протекания реакции (1'). Однако только энергетическими сооб-

ражениями трудно объяснить тот факт, что даже небольшие добавки этилена (1,5—2 торр) значительно влияют на процесс восстановления ацетона. Имея в виду, что ацетон хорошо адсорбируется на катализаторах, содержащих Al_2O_3 [6], можно предположить, что в присутствии этилена меняются адсорбция и скорость химического превращения ацетона на поверхности.

Изменение инертного носителя может влиять на конкуренцию реакций (1') и (2'). Необходимо отметить, что ингибирующее действие этилена наблюдалось также при окислении ацетальдегида [7] и пропана [8]. Авторами [7] показано, что ингибирующее действие этилена в этом случае невозможно объяснить, исходя только из конкуренции гомогенных реакций. Оно связывается с тем, что этилен ингибирует гетерогенную реакцию распада пероксиуксусной кислоты. Нам кажется, что и в работе [8] существенную роль могут играть гетерогенные реакции под действием этилена.

Таким образом, результаты, полученные по влиянию добавок этилена на процессы восстановления и окисления различных соединений, свидетельствуют о том, что этилен, взаимодействуя с поверхностями, существенно влияет на протекающие на них другие процессы.

Էթիլենի և ԱՑետոնի ՀԱՄԱՑԵՂ ՀԻԴՐՈԻՄԸ ՋՐԱԾՆԻ ՍՊԻԼՈՎԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Է. Ա. ՓՈԼԱԴԻԱՆ, Պ. Ս. ԳՈՒԿԱՍԻԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է էթիլենի և ացետոնի համաժել հիդրոմը ջրածնի սպիլովերի միջոցով: Ցույց է տրված, որ $T=370\text{ K}$ էթիլենը արգելակում է ացետոնի վերականգնումը: Հաստատված է, որ ռեագենտները հոսքը դադարեցնելիս ցեոլիտի մակերևույթին ադսորբված ացետոնը փոխարկվում է իզոպրոպիլ սպիրտի:

SIMULTANEOUS HYDROGENATION OF ETHYLENE AND ACETONE BY SPILLOVER METHOD

E. A. POLADIAN, P. S. GHUKASSIAN and A. B. NALBANDIAN

Simultaneous hydrogenation of ethylene and acetone by spillover method has been studied. It has been shown that a presence of ethylene hinders the reduction of acetone at 370 K. It has been also shown that acetone adsorbed on the surface of zeolite undergoes a rapid hydrogenation as soon as the reagents feeding was over.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 274, № 6, с. 1417.
2. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 510.
3. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 246.
4. Pauling — The Chemical bond. Cornell Univ. Press, 1967.
5. Motber H., Lin W. M. — J. of Catal., 1984, v. 85, № 1, p. 85.

6. Trlpolsky A. J., Pavlenko N. V., Talbiz G. M., Golodets G. J. — Reaction kinetics and Catal. letters, 1983, v. 367, № 3—4, p. 367.
7. Пароникян Д. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 337.
8. Саядян Р. А., Гукасян П. С., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 143—146 (1989 г.)

УДК 541.1+531.1

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ДИМЕТИЛЭТАНОЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ Ag^+ .

Т. Т. ГУКАСЯН и Р. П. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 VII 1987

Исследована кинетика реакции персульфата калия с диметиламиноэтанолом в присутствии ионов Ag^+ при температурах 20—35°.

Установлено, что увеличение концентрации Ag^+ приводит к уменьшению скорости поглощения кислорода. Дан вероятный механизм акта инициирования реакции. Закон скорости реакции описывается уравнением:

$$W = k_{эф} [Ag^+]^{1/2} [A] [P]^0 [O_2]^0$$

Рис. 4, библ. ссылок 2.

В работах [1, 2] изучено каталитическое влияние ионов Ag^+ и Cu^{2+} на кинетические закономерности реакции персульфата калия с аминэтанолом в водных растворах, атмосфере азота и в присутствии кислорода при разных температурах. Однако особенности окисления аминспиртов в зависимости от их природы и структуры в присутствии персульфатов и ионов металлов переменной валентности мало изучены.

Нами поставлена задача исследовать реакцию между персульфатом калия и диметиламиноэтанолом в водной среде в присутствии ионов Ag^+ .

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Окисление аминспиртов исследовали при помощи аппарата «Варбург». Использовали $K_2S_2O_8$ марки «ч.» после 4-кратной перекристаллизации из воды. Полученные кристаллы высушивались при 40° до постоянной массы. Чистота продукта, определенная йодометрически, составляла 99,9%.

Диметиламиноэтанол очищали перегонкой при 9 торр в среде азота. Была отобрана фракция с t кип. 45°, $n^{20} = 1,4440$, $d = 0,889$. Растворы были приготовлены в бидистиллированной воде.

Использован $AgNO_3$, марки «ч. д. а.».

На рис. 1 приведена зависимость поглощения кислорода каталитической системой персульфат—диметиламиноэтанол в присутствии ионов серебра. На оси ординат отложены значения объемов поглощенного кислорода в микролитрах. Как видно, с увеличением концентрации Ag^+