

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127:542.98.546.654

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИНЕРТНОГО НОСИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС СОВМЕСТНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТОНА И ЭТИЛЕНА МЕТОДОМ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН и П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VI 1989

Изучены закономерности раздельного и совместного гидрирования ацетона и этилена с помощью спилловера водорода в зависимости от природы инертного носителя в температурном интервале $T=370-500$ К. Активатором водорода является $ZrNiH_3$. Показано, что в зависимости от природы инертного носителя меняется как скорость гидрогенизации, так и глубина превращения исходных соединений.

Рис. 3, библиографические ссылки 9.

В работах [1—5] показано, что активированный гидридами водород может мигрировать к соседним частицам и вступать в восстановительные реакции. В частности, активированный водород снижает температуру частичного восстановления FeS_2 и WO_3 [1, 2]. В работах [3—5] изучено восстановление этим методом этилена, ацетальдегида и ацетона, соответственно. В работе [1] установлено также, что скорость процесса восстановления зависит от активатора водорода.

В настоящей работе поставлена задача изучить зависимость процесса гидрогенизации от природы инертного носителя при одном и том же активаторе водорода на примерах гидрирования ацетона и ацетона с этиленом. Установление природы носителя в процессе спилловера водорода имеет важное значение для управления процессами.

Методика эксперимента аналогична приведенной в [3—5]. Активным компонентом служил заранее активированный $ZrNiH_3$ с размерами частиц $100-200$ м. Над катализатором в разных опытах был помещен слой инертного носителя, которым являлся или цеолит типа NaJ или порошок тефлона (полисорб.). Толщина слоя этих соединений в разных опытах была одинаковой. Основной поток водорода со скоростью 15 см³/мин подавался снизу через активный компонент в зону реакции. Реагенты в смеси с водородом со скоростью 3 мл/мин подавались на инертный носитель. Реагенты и продукты реакции анализировались хроматографически. Эксперименты проводились при атмосферном давлении.

Специальными опытами показано, что гидрогенизация ацетона и этилена в условиях нашего эксперимента в отсутствие активатора водорода $ZrNiH_3$ на поверхностях цеолита и тефлона не имеет места. Поэтому эти поверхности в условиях нашего эксперимента условно называются инертными.

Результаты экспериментов по гидрированию ацетона при $T = 370 \text{ K}$ на цеолите и тефлоне приведены на рис. 1. Эксперименты проводились при двух начальных концентрациях ацетона—5 и 15 *торр*. Во всех случаях ацетон в основном превращается в изопропиловый спирт, однако и скорость, и глубина превращения на цеолите больше, чем на тефлоне. Так, в условиях $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 15 \text{ торр}$ максимальный выход изопропилового спирта на цеолите составляет 95, на тефлоне 70%, а при $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 5,5 \text{ торр}$ —100 и 82%, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о существенной роли инертного носителя в процессе спилловера водорода.

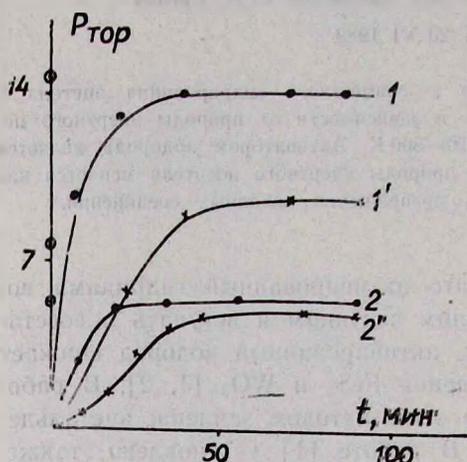


Рис. 1. Кривые накопления изопропилового спирта при гидрировании ацетона активированным водородом на цеолите (1, 2) и тефлоне (1', 2'), $P_{\text{ацетон}} = 15 \text{ торр}$ (1, 1') и 5 *торр* (2, 2'). $T = 370 \text{ K}$.

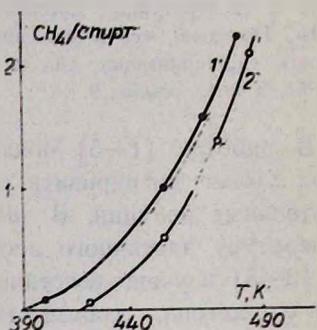


Рис. 2. Зависимость $[\text{CH}_4]/[\text{спирт}]$ от температуры на поверхностях цеолита (1) и тефлона (2) в реакции гидрирования ацетона активированным водородом при $P_{\text{ацетон}} = 10 \text{ торр}$.

Повышение температуры приводит к увеличению скорости процесса, наряду с изопропиловым спиртом в обоих случаях образуется метан. Отношение $[\text{CH}_4]/[\text{спирт}]$ растет с ростом температуры.

Другие продукты гидрирования ацетона—пропан и этан образуются в незначительных количествах.

На рис. 2 приведены данные зависимости отношения $[\text{CH}_4]/[\text{сп.}]$ от температуры при $P_{\text{CH}_3\text{CO}} = 10 \text{ торр}$ на двух инертных носителях. Видно, что при любых температурах это отношение на цеолите больше, чем на тефлоне. Это свидетельствует о том, что природа инертного носителя существенно влияет на полноту гидрирования.

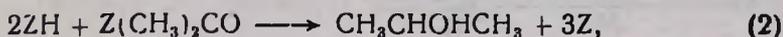
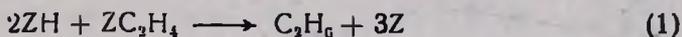
Недавно на примере гидрирования ацетона [6] было показано, что при одном и том же активаторе водорода (Pt) скорость процесса сильно зависит от природы насадки (TiO_2 , Al_2O_3 ; SiO_2 , Au). Установлено, что наибольшая активность наблюдается в случае Pt/ TiO_2 . Этот факт авторами объяснен тем, что в процессе гидрирования на-

ряду с активацией водорода происходит и активация >CO группы на активных центрах TiO_2 .

Таким образом, как в нашем случае, так и в работе [6] в процессе гидрирования ацетона, наряду с активацией водорода, играет существенную роль природа инертного носителя, на котором осуществляется активация >CO группы.

С целью установления влияния третьего компонента на гидрирование ацетона в зависимости от природы инертных носителей изучено совместное восстановление ацетона и этилена на цеолите и тефлоне.

Если восстановление этилена и ацетона с помощью спилловера водорода в общем виде представить реакциями:



то из-за конкуренции за активные центры поверхности по реакциям (1) и (2) на разных поверхностях может меняться скорость процесса гидрирования ацетона.

В процессах окисления углеводов [7] и альдегидов [8] в стеклянных реакторах, в частности, установлено ингибирующее действие добавок этилена. Показано, что добавки этилена ингибируют гетерогенный радикальный распад пероксиуксусной кислоты. Этим было объяснено торможение процесса окисления ацетальдегида в присутствии добавок этилена.

Нами ранее [9] было установлено сильное ингибирующее действие этилена в процессе гидрирования ацетона на цеолите.

Аналогичные данные на поверхности более инертного соединения тефлона не известны.

Опыты по влиянию этилена на процесс гидрирования ацетона проведены при $T = 370 \text{ K}$, $P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = 5.5 \text{ торр}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 7 \text{ торр}$. Этилен подавался вместе с ацетоном в потоке водорода на инертный носитель (цеолит или тефлон), а основной поток водорода, как и прежде, со скоростью 15 мл/мин , подавался через активный компонент в зону реакции. Таким образом, подаваемые компоненты не влияли на каталитическую активность гидрогена.

В опытах, когда инертным носителем является цеолит, добавки этилена сильно ингибируют гидрирование ацетона. Как видно из данных рис. 3, при $t = 20 \text{ мин}$ этилен полностью превращается в этан, а превращение ацетона в изопропиловый спирт составляет лишь 10% (рис. 3, кр. 1', 1). Прекращение подачи этилена приводит к увеличению выхода спирта до 100%, т. е. в этом случае, как было наблюдаемо и в [9], присутствие этилена ингибирует гидрирование ацетона.

В опытах, когда инертным носителем является тефлон, превращение этилена в этан меньше по сравнению с опытами на цеолите (рис. 3, кр. 2), однако скорость превращения ацетона в изопропило-

вый спирт практически не меняется от добавок этилена (рис. 3, кр. 2). Как и в прежних опытах, выход спирта составляет 82%. Прекращение подачи этилена практически не влияет на процесс гидрирования ацетона. На рис. 3 пунктирными линиями обозначен ход процесса после прекращения подачи этилена.

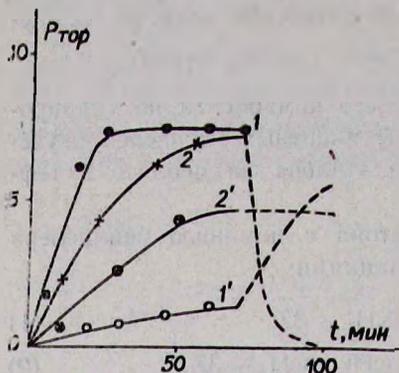


Рис. 3. Накопление этана (1, 2) и спирта (1', 2') при совместном гидрировании ацетона и этилена активированным водородом на поверхностях цеолита (1, 1') и тефлона (2, 2').
 $P'_{\text{C}_2\text{H}_6\text{CO}} = 5,5 \text{ торр}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 7 \text{ торр}$, $T = 370 \text{ К}$.

Таким образом, характер влияния третьего компонента на процесс гидрирования также зависит от природы инертного носителя.

Изучен также процесс гидрирования при $T = 480 \text{ К}$. Как уже отмечалось, на обоих носителях при таких температурах продуктом гидрирования ацетона в основном является метан. Опыты показывают, что добавки этилена в этом случае не оказывают существенного влияния на процесс гидрирования.

Этот факт является следствием того, что при сравнительно высоких температурах адсорбция этилена на цеолите уменьшается, и поэтому закономерности превращения ацетона на двух поверхностях становятся идентичными.

ԻՆԵՐՏ ԿՐՈՂԻ ԱԶԴԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏՈՆԻ ԵՎ ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԱՄԱՑԵՂ ՀԻԴՐՄԱՆ ՎՐԱ ԶՐԱԾՆԻ ՍՊԻԼՈՎԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ե. Ա. ՓՈԼԱԴԻԱՆ Ե Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ

$T = 370 - 500 \text{ К}$ շերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրված է ացետոնի և էթիլենի մասնակի և համատեղ հիդրումը ջրածնի սպիլովերի միջոցով՝ կախված իններա կրողի բնույթից: Ջրածնի ակտիվատոր է հանդիսացել $ZrNiH_3$ -ը: Ցույց է տրված, որ կախված իններա կրողի բնույթից փոխվում է հիդրոգենի զացիայի արագությունը և ելանյութերի փոխարկման խորությունը:

THE INFLUENCE OF THE NATURE OF AN INERT CARRIER ON THE PROCESS OF JOINT-HYDRATION OF ACETONE AND ETHYLENE BY HYDROGEN SPILLOVER METHOD

E. A. POLADIAN and P. S. GHUKASSIAN

The regularities of separate and joint-hydration of acetone and ethylene by hydrogen spillover method over 370—500 K temperature range depending on the nature of an inert carrier have been investi-

gated. $ZrNiH_2$ was used as an activator of hydrogen. It has been shown that the rate of hydrogenation as well as the conversion of the initial compounds were changing depending on the nature of an inert carrier.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 268.
2. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 507.
3. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 247, № 6, с. 1417.
4. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 510.
5. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 246.
6. *Btshwalif Sen, Albert Vannice.* — J. Catal., 1988, v. 113, № 1, p. 52.
7. Саядян Р. А., Гукасян П. С., Мантасян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.
8. Пароникян Д. Г., Вардамян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 337.
9. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 3, с. 139.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 289—295 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТОВ ШИРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЯНСКОЙ ССР

Н. С. БАБАЯН и К. А. КОСТАНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 27 XI 1989

Изучено декатнирование и деалюминирование природных цеолитов Ширакского месторождения при обработке их соляной кислотой при комнатной температуре. Исследованы свойства продуктов активации: химический состав, плотность, объемная масса, пористость, термостабильность, удельная поверхность.

Рис. 5, табл. 3, библиографические ссылки 7.

Высококремнистые цеолиты наиболее устойчивы к воздействию водных растворов кислот. При обработке растворами кислот их можно перевести в водородную форму, частично или полностью заменив обменные катионы на протон $[H]^+$ или ион гидроксония $[H_3O]^+$. При этом выщелачивается часть алюминия, входящего в алюмо-кремнекислородный каркас цеолитов. Кинетика этого процесса изучена в работах [1—3], где показано, что высококремнистые цеолиты при этом не разрушаются, сохраняют мотив каркаса и могут быть полностью восстановлены при их обработке растворами соответствующих