

А. М. СОКОЛЬСКАЯ, Т. ОМАРКУЛОВ, С. А. РЯБИНИНА,  
академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

### ГИДРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА В РАСТВОРЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Реакцию гидрирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) изучали (<sup>1-4</sup>) при атмосферном давлении водорода в каталитической системе. Данные по изучению реакции гидрирования ДМЭК в растворе на скелетном никеле (NiR) в широком диапазоне давления водорода в литературе отсутствуют.

В аппарате \*, схема которого изображена на рис. 1, мы изучали процесс гидрогенизации ДМЭК в воде (25 мл) и в 96% этаноле (25 мл) на скелетном никеле (из Ni — Al-сплава; 50% Ni) под давлением (10—50 атм). В воде присоединение первого моля водорода (1-го моля H<sub>2</sub>), т. е.

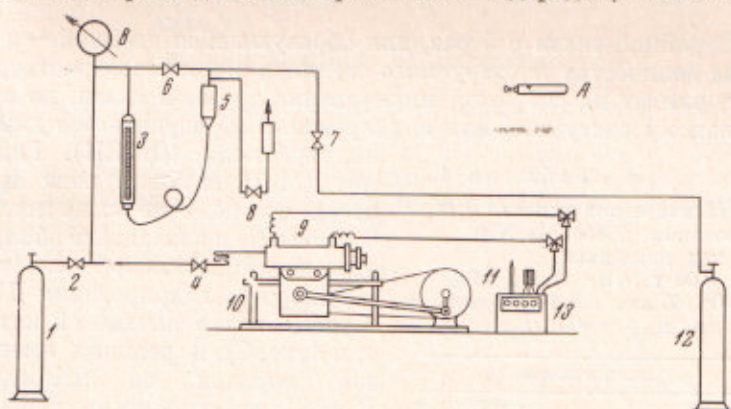


Рис. 1. Схема установки для гидрирования под давлением. 1 — баллон с водородом ( $v = 40$  л;  $p = 150$  атм), 2, 4, 6, 7 и 8 — вентили точной регулировки, 3 — бюретка для высокого давления ( $v = 22$  мл;  $p = 150$  атм); 5 — уравнительный сосуд ( $v = 60$  мл;  $p = 150$  атм.); 9 — утка ( $v = 90$  мл;  $p = 150$  атм), 10 — быстроходная качалка, 11 — термометр, тип ТС-16, 12 — буфер с водородом ( $p = 150$  атм), 13 — ультратермостат. А — ампула для зарядки гидрируемого вещества в утку, В — манометр

гидрирование тройной связи, в изученном интервале давлений идет с постепенно возрастающей скоростью, максимальное значение которой достигается после поглощения 210—270 мл H<sub>2</sub> в случае воды, и 140—240 мл H<sub>2</sub> (из 400 мл H<sub>2</sub>) в случае 96% этанола. При прочих равных условиях скорость присоединения 1-го моля H<sub>2</sub> к ДМЭК в воде меньше, чем в спирте.

Это объясняется не только влиянием природы растворителя, но и изменением коэффициента распределения неперелетного соединения (диметил-

\* Сконструирован во Всесоюзном научно-исследовательском институте стеклянного волокна.

этинилкарбинол, диметилвинилкарбинол) между раствором и поверхностью NiR.

С увеличением давления (10—20 атм.) скорость гидрирования ДМЭК на 0,06 г NiR при 20° увеличивается (с 20 до 32 мл/мин для тройной и с 40 до 60 мл/мин для двойной связи в воде; с 40 до 50 мл/мин (C≡C) и с 35 до 52 мл/мин (C=C) в этаноле). Увеличение давления свыше 30 атм не приводит к изменению скорости реакции гидрирования ДМЭК.

Скорость реакции гидрирования ДМЭК в воде (присоединение как 1-го, так и 2-го молей H<sub>2</sub>) растет с увеличением количества NiR от 0,02 до

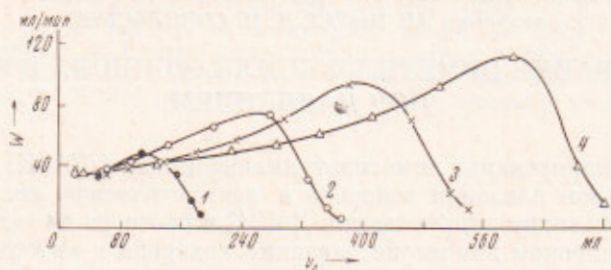


Рис. 2. Гидрирование диметилэтинилкарбинола под давлением. Условия: 0,06 г NiR; 25 мл воды; 20°; 40 атм; 1— $4,45 \cdot 10^{-3}$  г-моль вещества;  $A_{2H_2} = 200$  мл H<sub>2</sub>, 2— $8,90 \cdot 10^{-3}$  г-моль;  $A_{2H_2} = 400$  мл H<sub>2</sub>, 3— $13,35 \cdot 10^{-3}$  г-моль;  $A_{2H_2} = 600$  мл H<sub>2</sub>, 4— $17,80 \cdot 10^{-3}$  г-моль;  $A_{2H_2} = 800$  мл H<sub>2</sub>

0,08 г: для тройной связи в 5 раз, для образующейся двойной — в 3 раза. Увеличение количества гидрируемого соединения в рабочем растворе практически не влияет на скорость гидрирования тройной связи, но приводит к значительному росту скорости гидрирования образующегося диметилвинилкарбинола (ДМВК). Гидрирование ДМЭК на NiR в воде протекает неселективно. Уже после поглощения 0,2 моля H<sub>2</sub> в катализате обнаруживается диметилэтилкарбинол (табл. 1).

Таблица 1

Состав катализата, полученного при гидрировании ДМЭК на NiR под давлением.  
Условия: 0,06 г NiR; 25 мл 96% этанола; 20°; 40 атм;  $8,9 \cdot 10^{-3}$  г-моль вещества;  $A_{2H_2} = 400$  мл H<sub>2</sub>

Поглощено H <sub>2</sub> , моль	Выход веществ, %		
	диметил-этинилкарбинол	диметилвинилкарбинол	диметилэтилкарбинол
0,2	79,6	15,2	5,2
0,4	66,8	26,6	6,6
0,6	46,5	39,6	13,9
0,8	26,1	53,3	20,6
1,0	11,7	58,8	29,5
1,2	7,7	58,0	34,1
1,6	—	17,2	82,8

Скорость гидрирования ДМЭК не зависит от его начальной концентрации (рис. 2), и реакция имеет нулевой порядок по непредельному (C≡C), но скорость постепенно растет и достигает максимума при отсутствии в катализате тройной связи. Величина максимальной скорости прямо пропорциональна концентрации ДМВК (рис. 3, 2); реакция имеет первый порядок по винилкарбинолу. Пока в системе остается этинилкарбинол, скорость реакции складывается из двух скоростей: гидрирования ДМЭК (нулевой порядок) и гидрирования ДМВК (первый или дробный порядок). Однако в этом случае наклон прямой зависимости скорости гидрирования ДМВК от концентрации несколько меньше, следовательно, скорость гидрирования смеси этинил- и винилкарбинолов больше, чем отдельно взятого этинилкарбинола, но меньше скорости гидрирования чистого ДМВК.

На поверхности катализатора имеет место как независимая, так и конкурентная адсорбция диметилвинилкарбинола.

Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  выражается прямой (рис. 4); кажущаяся энергия активации реакции составляет около 4 ккал·моль<sup>-1</sup> (средняя) и

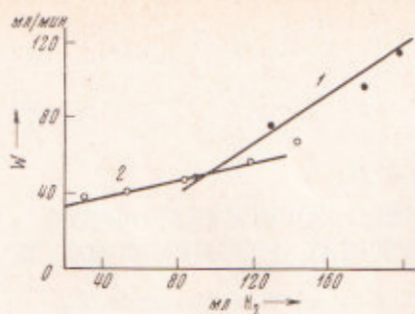


Рис. 3

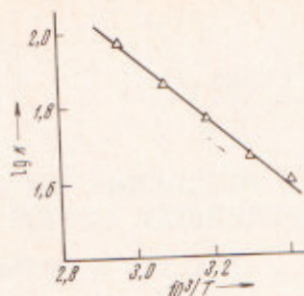


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости реакции гидрирования диметилвинилкарбинола от его концентрации в растворе. 1 — в отсутствие диметилэтилкарбинола, 2 — в присутствии ДМЭК (суммарная скорость)

Рис. 4. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$ . Присоединение 1-го моля  $H_2$  к ДМЭК. (Значения скоростей взяты к поглощению 66 мл из 400 мл  $H_2$ )

свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является активация ДМЭК на поверхности скелетного никеля.

Институт органического катализа и электрохимии  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступило  
17 IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. <sup>2</sup> А. М. Сокольская, Сборн. Катализ и методы изучения катализаторов, Алма-Ата, 1967, стр. 32. <sup>3</sup> А. М. Сокольская, С. М. Решетников, Д. В. Сокольский, ДАН, 152, 1369 (1963). <sup>4</sup> С. А. Рябина, Гидрирование непредельных соединений в режиме равномерной и непрерывной подачи их в реакционную систему, Кандидатская диссертация, Алма-Ата, 1967.