

УДК 542.973:542.941

ХИМИЯ

А. М. СОКОЛЬСКАЯ, Т. ОМАРКУЛОВ, Ф. Б. БИЖАНОВ,
академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

ГИДРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА НИКЕЛЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В РАСТВОРЕ

Данные о гидрировании различных типов химических связей на скелетном никеле (NiR из Ni—Al сплава, 50% Ni) в растворе под давлением водорода в диапазоне 10—100 атм в литературе отсутствуют. Мы изучали реакцию гидрирования *n*-масляного альдегида, бензальдегида, бензальацетона, ацетона, ацетофенона, бензофенона, диметилэтилкарбинола (ДМЭК), бутиндиола и тетраметилбутиндиола (ТМБД) на NiR в воде при температуре 20, 30, 40, 50, 60° и давлении 10—100 атм. Гидрирование осуществляли в аппарате, схема которого есть (1). Встряхивание (перемешивание) реакционной смеси проводили при 700 качаний «утки» в минуту (амплитуда колебаний 7,5 см). В этих условиях была достигнута максимальная поверхность раздела фаз, и скорость реакции не осложнялась диффузией водорода из газовой фазы через жидкость к поверхности катализатора. При дальнейшем увеличении числа качаний (рис. 1) скорость реакции гидрирования не зависит от последних.

Результаты исследования процесса гидрогенизации соединений, содержащих различные типы химических связей, показали, что, начиная с определенного значения давления водорода (для каждого непредельного соединения оно свое), скорость реакции гидрирования как по водороду, так и по непредельному веществу, подчиняется уравнению нулевого порядка (рис. 2). На примере гидрирования бензальдегида * (рис. 2, а и 3) видно, что уже при 40 атм реакция гидрирования по обоим компонентам подчиняется уравнению нулевого порядка.

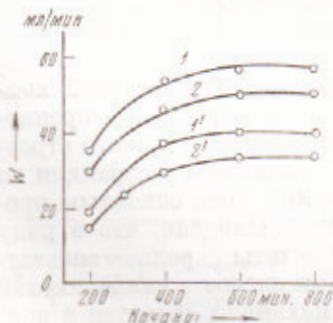


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования от интенсивности перемешивания. Условия: 0,5 г NiR; 25 мл воды; 20°; 1, 1' — *n*-масляный альдегид ($A_{H_2} = 400$ мл H_2); 2, 2' — ацетофенон ($A_{H_2} = 800$ мл H_2); 2' — 20 атм; 2 — 60 атм; 1 — 80 атм

Процесс гидрогенизации бензальдегида (1 г NiR; 25 мл воды; 400 атм $A_{H_2} = 400$ мл H_2) сопровождается гидрогенолизом **: к поглощению 400 мл H_2 (НТД) бензальдегид превращается в бензиловый спирт (100%), к поглощению 586 мл H_2 в реакционной смеси обнаружено (хроматографический анализ) 47,6% толуола, к поглощению 800 мл H_2 реакционная смесь содержит 100% толуола; в этаноле (растворитель) толуол из бензальдегида в этих условиях образуется лишь после поглощения 800 мл H_2 .

Кажущаяся энергия активации реакции гидрирования исследованных нами соединений (рис. 4) составляет (в ккал·моль⁻¹): *n*-масляный альдегид 5,0; бензальдегид 5,7; бензальацетон (C=C) 4,6; (C=O) 2,7;

* В данных условиях ядро бензола (бензальдегид, ацетофенон, бензофенон, бензальацетон) не гидрируется.

** При 20 и 40° гидрогенолиз не наблюдался.

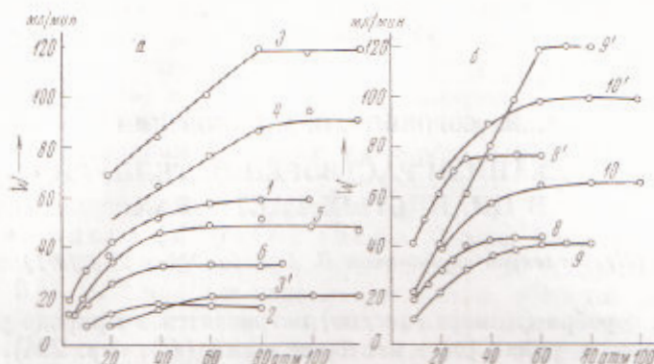


Рис. 2. Зависимость скорости (W) гидрирования от давления водорода. a — 0,5 г NiR; 25 мл воды; 20° ; $A_{H_2} = 400$ мл H_2 (альдегиды); $A_{H_2} = 800$ мл H_2 (кетоны). 1 — n -масляный альдегид; 2 — бензальдегид; 3 — бензальацетон ($C=C$); 3' — бензальацетон ($C=O$); 4 — ацетон; 5 — ацетофенон, 6 — бензофенон. b — 0,12 г NiR; 25 мл воды; 20° ; $A_{H_2} + 800$ мл H_2 . 8 — ДМЭК ($C=C$); 8' — диметилвинилкарбинол; 9 — бутиндиол ($C=C$); 9' — бутендиол; 10 — ТМБД ($C=C$); 10' — тетраметилбутендиол. 1, 2, 3 — значения W к поглощению $1/2$ количества водорода, необходимого для превращения ненасыщенного соединения в предельное. 8', 9', 10' — максимальные значения W для $C=C$

ацетон 2,7; ацетофенон 6,8; ДМЭК ($C=C$) 4,2; ($C=C$) 4,1; бутиндиол ($C=C$) 4,6; ($C=C$) 4,2; ТМБД ($C=C$) 5,0; 2,7.

В отличие от NiR, на Ru-катализаторе (в воде) кажущаяся энергия активации реакции гидрирования ацетона, по данным (2), составляет 4–5 ккал·моль $^{-1}$. Величины энергии активации свидетельствуют о

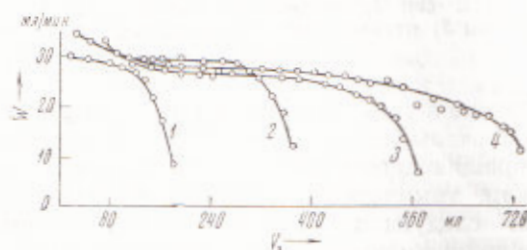


Рис. 3. Гидрирование бензальдегида под давлением (Условия: 1,0 г NiR; 25 мл воды; 20° ; 40 атм.) 1 — $0,89 \cdot 10^{-2}$ г·моль вещества; 2 — $0,78 \cdot 10^{-2}$; 3 — $2,67 \cdot 10^{-2}$; 4 — $3,56 \cdot 10^{-2}$ г·моль вещества

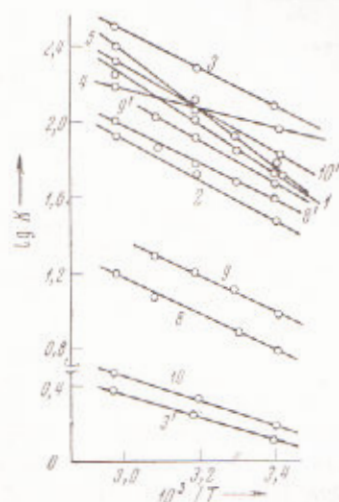


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции от температуры. Обозначения те же, что на рис. 2

том, что лимитирующей стадией процесса является активация непредельного соединения на поверхности катализатора.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
15 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Сокольская, Т. Омаркулов и др., ДАН, 194, 893 (1970). ² В. А. Малых, Г. Н. Орлова, А. С. Чеголя, Сборн. Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1967, стр. 174.