

УДК 544.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

АДСОРБЦИОННЫЕ ФАКТОРЫ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ НА РОДИИ

Наши кинетические и потенциометрические данные (^{1, 2}), полученные при гидрировании индивидуальных α — γ -изомеров C_6 — C_8 -ацетиленовых углеводородов на 5% Rh/BaSO₄ (³) и Rh-чернях (^{3, 4}) в растворе (⁵), позволили сделать вывод, что наблюдаемое уменьшение скорости гидрирования гомологов ацетилена связано с увеличением их адсорбционной способности при переходе от C_6 - к C_8 -алкину. На Rh-катализаторе с удлинением углеродной цепи α — γ -изомеров C_6 — C_8 -алкинов общая селективность

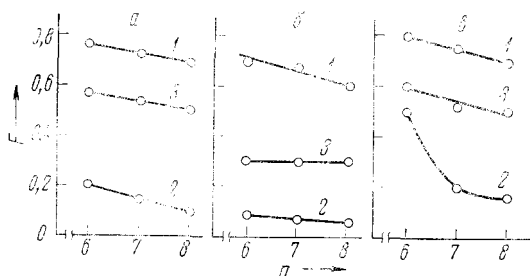


Рис. 1. Зависимость коэффициентов селективности (1), миграции двойной связи (2) и изомеризации (3) от величины радикала C_6 — C_8 -ацетиленовых углеводородов при гидрировании их на 5% Rh/BaSO₄ (0,2 г) при 30° в этаноле (а), спирт. 0,1 N HCl (б) и спирт. 0,1 N KOH (в)

процесса гидрирования ($S_{\text{общ}}$) уменьшается (⁶), что является следствием увеличения адсорбции алкинов в ряду C_6 — C_8 -углеводородов. Это согласуется с данными Г. Бонца (⁷) и Л. Х. Фрейдлина (⁸).

Выявленная нами закономерность легко прослеживается не только при гидрировании алкинов в 96% этаноле, но и в спиртовых растворах кислоты и щелочи (рис. 1, кривые 1). При переходе от α - к β - и γ -изомерам селективность во всех средах*, как правило, увеличивается, что также обусловлено прочностью адсорбции этих изомеров, которая уменьшается от α - к γ -изомеру (табл. 1).

Сопровождающая гидрогенизацию алкинов реакция миграции двойной связи образующихся олефинов (коэффициент F), как правило, уменьшается в ряду C_6 — C_8 -ацетиленовых углеводородов при гидрировании их в различных средах (рис. 1, кривые 2). В случае α -изомеров C_6 — C_8 -углеводородов коэффициент миграции во всех средах изменяется в 2—3 раза, при переходе к β - и γ -изомерам это изменение выражено менее ярко. Поскольку в ряду C_6 — C_8 -алкинов прочность их адсорбции увеличивается, то, естественно, это вызывает уменьшение миграции двойной связи образующихся C_6 — C_8 -олефинов.

В щелочной среде, как правило, коэффициент миграции больше, чем в этаноле, в последнем больше, чем в спиртово-кислой среде, исключение составляют β - и γ -олефины, которые в щелочи не гидрируются, и, следовательно, их двойная связь не мигрирует вдоль углеродной цепи. Миграция сопровождается цис-транс-превращением. В спиртово-кислой среде больше образуется цис-изомеров, в этаноле (α — γ -олефины) и в спиртово-

* Наибольшая $S_{\text{общ}}$ на родии для C_6 — C_8 -алкинов наблюдается в спиртово-щелочной среде (до 97%), наименьшая (56%) — в спиртово-кислой.

щелочной среде (α -олефины) больше транс-изомеров (рис. 1, кривые 3). Этот эффект может быть объяснен изменением энергии связи Rh—H.

Известно ^(8, 9), что селективность гидрирования тройной связи зависит не только от термодинамического фактора (селективность, обусловленная адсорбционным вытеснением), но может зависеть и от механизма процесса.

Для определения доли участия этих факторов в селективности мы изучили гидрирование бинарных смесей непредельных углеводородов. Оказалось, что при гидрировании смеси, состоящей из α -алкина и α -олефина, на родии в различных средах при 30° одновременно адсорбируются и гидрируются оба компонента смеси (кинетические и потенциометрические

Таблица 1

Селективность гидрирования алкинов на Rh-катализаторе. Условия: 0,2 г 5% Rh/BaSO₄, 0,05 г, Rh-черни; 25 мл растворителя; 30°; A₂H₂ = 200 мл (I—Rh/BaSO₄, 5% Rh; II—Rh-чернь; III—Rh-чернь по Фрамptonу)

Положение краткой связи в алкине	Длина углеводородной цепи	Эталон			0,1 N спирт. HCl			0,1 N спирт. КОН		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
α	C ₆	76	70	79	70	60	61	80	71	83
	C ₇	72	67	—	63	56	—	76	67	—
	C ₈	70	65	—	60	56	—	74	66	—
β	C ₆	—	81	85	—	68	78	—	86	85
	C ₇	—	79	—	—	63	—	—	83	—
	C ₈	79	78	—	70	61	—	88	81	—
γ	C ₆	—	83	—	—	77	—	—	91	—
	C ₇	75	84	—	68	75	—	93	88	—
	C ₈	80	80	—	70	70	—	97	86	—

Таблица 2

Величины показателя избирательности (α) и степени селективности (S), характеризующие процесс гидрирования алкин-олеиновых смесей на Rh-катализаторе (0,2 г Rh/BaSO₄ (I); 0,05 г Rh-черни (II); 25 мл растворителя; 30°; A = 200 мл H₂)

Гидрируемая смесь	Катализатор	Эталон		0,1 N спирт. HCl		0,1 N спирт. КОН	
		α	S	α	S	α	S
<i>n</i> -Октин-1 с <i>n</i> -гексеном-1	I	0,40	0,30	0,08	0,32	0,67	0,93
	II	0,26	0,71	0,24	0,73	0,26	0,74
<i>n</i> -Гексен-1 с <i>n</i> -октеном-2	I	0,0	1,00	0,0	1,00	0,0	1,00
	II	0,0	1,00	0,01	0,99	0,0	1,00
<i>n</i> -Октин-2 с <i>n</i> -гексеном-1	I	0,83	0,17	0,43	0,57	0,73	0,27
	II	0,57	0,43	1,1	0,53	0,69	0,31
<i>n</i> -Гексен-2 с <i>n</i> -октеном-2	I	0,02	0,98	0,43	0,57	0,0	1,00
	II	0,05	0,95	0,17	0,83	0,91	0,99

данные), в результате чего на первой стадии процесса образуется алкан. Следовательно, неселективность здесь обусловлена, во-первых, механизмом процесса (одновременное присоединение двух молей водорода к тройной связи) и, во-вторых, одновременной адсорбцией алкина и олефина. Относительная адсорбция α -олефина в присутствии α -ацетиленового углеводорода на родии не зависит от среды (показатели избирательности и степени селективности близки (табл. 2)).

Как упоминалось, селективность индивидуальных α -ацетиленовых углеводородов зависит от среды, в случае гидрирования бинарной смеси (α -алкин + α -олефин) среда оказывает влияние в основном на механизм процесса и термодинамический фактор в должной мере не проявляется. Температура опыта влияет на относительную адсорбируемость α -изоме-

ров алкина и олефина (рис. 2): при более низкой температуре отношение алкин/олефин на поверхности родия уменьшается, что, естественно, отражается на селективности гидрирования (рис. 3).

Полученные нами значения показателя избирательности и степени селективности гидрирования бинарной смеси β -ацетиленового углеводорода с β -олефином на родии в различных средах при 30° (табл. 2) указывают на то, что β -олефин в присутствии β -алкина в этаноле и спиртово-щелочной среде адсорбируется слабее или вовсе не адсорбируется. Следовательно, основной вклад в общую селективность гидрирования β -ацетиленового

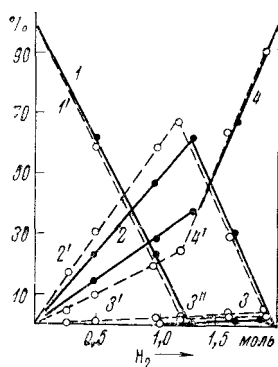


Рис. 2

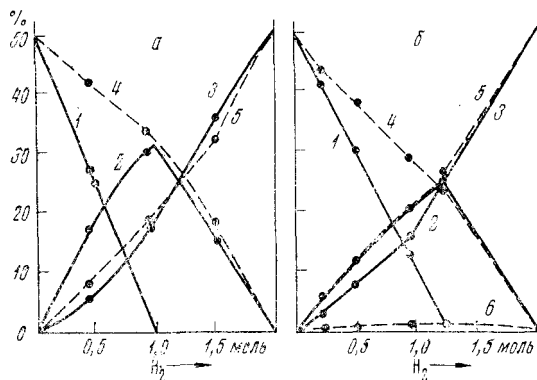


Рис. 3

Рис. 2. Диаграмма состава катализатора, полученного при гидрировании гексина-1 ($A_{2H_2} = 200$ мл) на 5% Rh / BaSO₄ (0,2 г) в этаноле (25 мл) при 8° (сплошные линии) и при 30° — пунктирные. 1, 1' — гексин-1; 2, 2' — гексен-1; 3 — цис- и транс-гексен-2; 3' — цис-, 3'' — транс-гексен-2; 4, 4' — гексан

Рис. 3. Диаграмма состава катализатора, полученного при гидрировании смеси октина-1 с гексеном-1 в 96% этаноле при 30° (а) и 10° (б). 1 — октин-1; 2 — октен-1; 3 — октан; 4 — гексен-1; 5 — гексан; 6 — гексен-2

углеводорода вносит механизм процесса. В спиртово-кислой среде адсорбция β -олефина в присутствии β -алкина несколько увеличивается. Таким образом, термодинамический фактор в спиртовой и в спиртово-щелочной средах, в отличие от спиртово-кислой, проявляется незначительно.

При гидрировании бинарной смеси, состоящей из α -ацетиленового углеводорода и β -олефина, в тех же условиях β -олефин в присутствии α -алкина практически не адсорбируется, не гидрируется и не изомеризуется (табл. 2). β -Олефин в присутствии α -олефина, образованного из α -ацетиленового углеводорода, адсорбируется и гидрируется слабо; он начинает гидрироваться только тогда, когда в катализате остается 5–10% α -олефина.

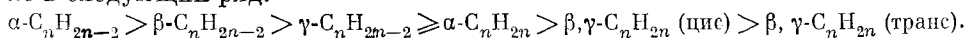
Изучение реакции гидрирования бинарной смеси, состоящей из β -ацетиленового углеводорода и α -олефина, показало, что оба компонента смеси гидрируются на родии одновременно; следовательно, они обладают весьма близкой адсорбционной способностью по отношению к этому металлукатализатору, и даже в спиртово-кислой среде адсорбционная способность α -олефина намного превышает адсорбционную способность β -ацетиленового углеводорода (табл. 2).

В отличие от данных, полученных при гидрировании бинарных смесей (алкин — олефин), состоящих из $\alpha + \alpha$, $\beta + \beta$, $\alpha + \beta$, бинарная смесь $\beta + \alpha$ отличается малой степенью селективности: $S = 0,17 - 0,57$ вместо $0,74 - 1,0$ и большой величиной показателя избирательности: $0,43 - 2,1$ вместо $0,0 - 0,24$ для других смесей (табл. 2).

Результаты, полученные (6) при гидрировании алкин-алкиновых ($C_6 - C_8$) бинарных смесей в тех же условиях, подтверждают предположение о различной прочности адсорбции тройной связи алкинов на родии в за-

висимости от положения кратной связи в их углеродной цепи, а именно, α - C_6 - C_8 -ацетиленовые углеводороды, как алкины, содержащие в своей молекуле более поляризованный атом углерода при тройной связи, адсорбируются прочнее, чем β - и, особенно, γ -изомеры.

Наши экспериментальные данные позволяют расположить C_6 - C_8 -непредельные углеводороды по их адсорбционной способности в 96% этаноле в следующий ряд:



В зависимости от среды (96% этанол, спирт. 0,1N HCl и спирт. 0,1N KOH) может иметь место нарушение этого ряда, например, в спиртово-кислой среде α -олефины адсорбируются сильнее β -ацетиленового углеводорода.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
19 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Сокольская, В. А. Шошенкова и др., ЖФХ, 45, 614 (1971).
- ² А. М. Сокольская, В. А. Шошенкова и др., ДАН, 192, 577 (1970); 199, 1353 (1971).
- ³ Н. Д. Зелинский, Избр. тр., 3, «Наука», 1963.
- ⁴ V. L. Frampton, J. D. Edwards, H. K. Henze, J. Am. Chem. Soc., 73, 1143 (1951).
- ⁵ А. М. Сокольская, Д. В. Сокольский, Изв. АН КазССР, сер. хим., № 1, 51 (1957).
- ⁶ В. А. Шошенкова, Гидрирование алкинов на родии, Кандидатская диссертация, Алма-Ата, 1972.
- ⁷ G. C. Bond, G. Webb et al., J. Chem. Soc., 1951, 3218; J. Catalysis, 1, 74 (1962).
- ⁸ Л. Х. Фрейдлип, Ю. Ю. Кауц, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1660; 1963, 109, 166.
- ⁹ G. C. Bond, P. B. Wells, Adv. Catalysis, 15, 91, 125 (1964); G. C. Bond, J. Newham, P. B. Wells, Actes Intern. Congr. Catalyse, 1, Paris, 1961, p. 1177.