

УДК 541.128

ХИМИЯ

А. М. СОКОЛЬСКАЯ, А. Б. ФАСМАН, Н. В. АНИСИМОВА,
А. П. ГОРОХОВ, академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

ГИДРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗ МЕТАЛЛОВ VIII И II ГРУПП

Реакция гидрирования ацетиленовых и дисеновых соединений на металлах VIII группы протекает неселективно, хотя первый и второй моли водорода обычно присоединяются с разными скоростями (¹⁻³). Наиболее избирательным катализатором является палладий, но и в этом случае, наряду с алкенами, образуются соответствующие алканы.

В настоящей работе изучено гидрирование *n*-гексина-1, диметилэтинилкарбинола (ДМЭК), изопрена и *n*-гексена-1 на смешанных катализаторах, состоящих из никеля, палладия, цинка и кадмия. Гидрирование проводили в каталитической утке по методу (⁴), навеска катализатора в каждом опыте составляла 2 г.

Скорости гидрирования *n*-гексина-1 на изученных нами катализаторах с увеличением содержания металла VIII группы возрастают, а селективность проходит через максимум (рис. 1, табл. 1) *. Значение потенциала

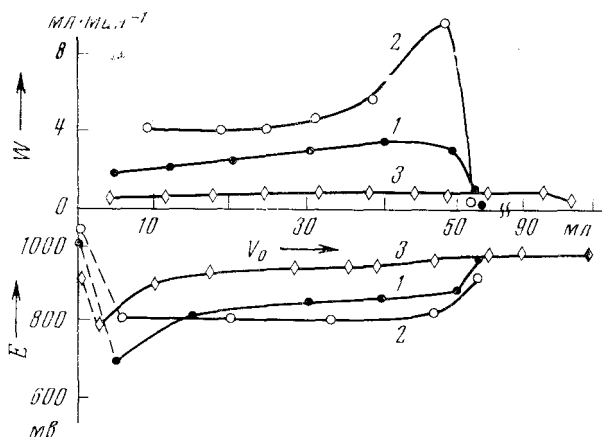


Рис. 1. Гидрирование *n*-гексина-1 ($A_{2H_2} = 100$ мл) в этаноле (25 мл) при 20° на Pd—Zn (1), Pd—Cd (2), Ni—Zn (3). Содержание Pd — 0,05 вес.%; Ni — 0,5 вес.%

насыщения катализатора водородом E_0 свидетельствует о щелочном характере его поверхности. Смещение потенциала ΔE в положительную сторону к моменту поглощения 20 мл H_2 (из 100 мл) с увеличением количества палладия и никеля уменьшается. Близкие закономерности наблюдаются и при гидрировании изопрена (рис. 2, табл. 1). *n*-Гексен-1 на Pd—Zn- и Pd—Cd-катализаторах в сравнимых условиях не гидрируется.

* Хроматографический анализ углеводородов проводился на фазе 15% триэтилэтоксипропана на целите-545, длина колонки 3,5 м; ДМЭК — 20% ПЭГ-2000 на ИНЗ-600, длина колонки 2,0 м.

Таблица 1

Гидрирование непредельных соединений ($A_{2H_2} = 100$ мл) на смешанных катализаторах в этаноле (25 мл)

Катализатор	Содержание металла УИЦ группы, вес. %	Гексин-1				Изопрен				ДМЭК			
		E_0 , мВ	W , мл·мин ⁻¹	ΔE , мВ	выход олефинов, %	E_0 , мВ	W , мл·мин ⁻¹	ΔE , мВ	выход олефинов, %	E_0 , мВ	W , мл·мин ⁻¹	ΔE , мВ	выход олефинов, %
Pd — Zn	0,025	1040	2,1	300	65	1000	4,0	310	97	980	1,0	100	79
	0,05	1000	2,5	140	66	1070	5,0	190	93	1060	3,8	30	93
	0,25	1040	4,0	90	88	1060	18,0	150	91	1040	4,0	0	96
	0,5	1030	10,0	20	88	1070	25,0	120	90	1060	4,8	0	96
	1,0	1000	12,0	20	91	—	—	—	—	1070	5,5	0	97
	2,5	1000	15,0	20	75	—	—	—	—	—	—	—	—
Pd(20 мр)	100,0	500	12,0	330	0	500	19,0	100	90	610	5,6	120	Гидрируется до конца
Pd — Cd	0,05	1040	4,0	140	45	1080	7,0*	100	36	1020	0,3	0	74
	0,5	1040	13,0	120	85	1080	26,0	100	80	1030	3,2	70	89
Ni — Zn	0,025	900	0,1	120	37	970	0	440	—	Не гидрируется			
	0,125	1010	0,4	40	20	970	1,0	460	76				
	0,5	1000	0,5	70	94	1000	2,0	330	77				
	1,0	1020	0,8	50	94	1080	2,2	90	78				

* Начальная скорость, затем она резко падает во времени, реакция прекращается после поглощения 22 мл H_2 .

Таблица 2

Гидрирование диметилэтинилкарбинола ($A_{2H_2} = 100$ мл) в воде (25 мл) на смешанных катализаторах

Катализа- тор	Pd (Ni), вес. %	W, мл·мин ⁻¹	E ₀ , мВ	ΔE, мВ	Выход ДМВК, %
Pd —	0,025	2,2	980	20	91
	0,05	2,6	1020	0	93
	0,25	3,4	1010	0	95
	0,5	3,8	1070	0	99
	1,0	5,5	1080	0	98
	2,5	6,0	1070	0	72
Pd	100,0	1,5	360	140	Гидрируется до конца
Pd — Cd	0,05	2,0	1010	0	85
	0,5	2,2	1010	0	97
Ni — Zn	0,25	0,1	900	480	Гидрируется до конца То же
	0,5	0,2	900	370	
	1,0	0,4	900	40	
Ni — Cd	Не гидрирует				

В случае гидрирования ДМЭК в этаноле на Pd — Zn-катализаторах скорость реакции и селективность с увеличением количества палладия возрастают, а смещение потенциала уменьшается до нуля.

На Ni — Zn- и Ni — Cd-катализаторах ДМЭК в этих условиях не гидрируется. В присутствии Pd — Zn- и Pd — Cd-катализаторов гидрирование ДМЭК в воде до диметилвинилкарбинола (ДМВК) протекает с выходом последнего до 99% (рис. 3, табл. 2). На Ni — Zn-катализаторах в воде ДМЭК гидрируется с малой скоростью до изоамилового спирта. Ni — Cd-катализаторы в этих условиях неактивны.

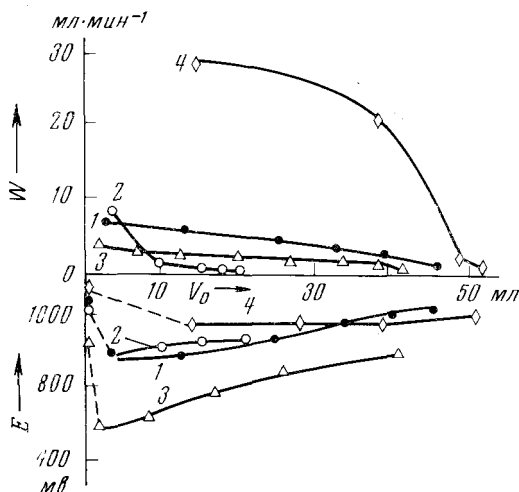


Рис. 2. Гидрирование изопрена ($A_{2H_2} = 100$ мл). 1—3 — условия те же, что на рис. 1; 4 — Pd — Cd (0,5 вес.% Pd)

Рис. 3. Гидрирование ДМЭК ($A_{2H_2} = 100$ мл) в этаноле и в воде (25 мл). 1, 2 — Pd — Zn; 3 — Pd — Cd; 4 — Ni — Zn. Содержание Pd — 0,05 вес.%; Ni — 0,5 вес.%

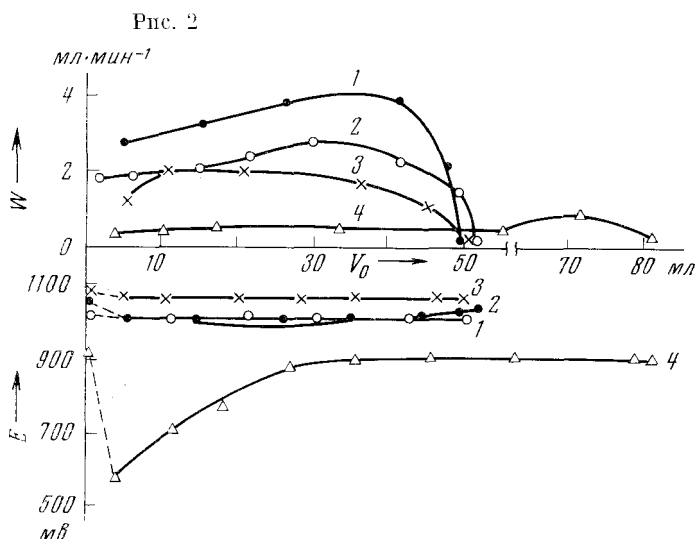


Рис. 3

При сравнении данных, полученных на изученных катализаторах, с индивидуальными палладием и никелем, оказалось, что Zn и Cd резко увеличивают их селективность в реакции гидрирования ацетиленовых и диеновых соединений.

Таким образом, описанные катализаторы могут быть рекомендованы для препаративных синтезов этиленовых спиртов из алкинов, диенов и их производных.

Институт органического катализа
и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
16 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962.
- ² P. N. Rylander, Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, N. Y. — London, 1967.
- ³ А. М. Сокольская, Н. В. Анисимова, Гидрогенизация соединений с сопряженными углерод — углеродными кратными связями, Алма-Ата, 1972.
- ⁴ Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская, Металлы — катализаторы гидрогенизации, Алма-Ата, 1970.