

А. М. СОКОЛЬСКАЯ, К. Х. НУРГОЖАЕВ, Т. ОМАРКУЛОВ,  
академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

## ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ПОЗИЦИОННЫХ ИЗОМЕРОВ С<sub>6</sub>-АЛКИНОВ НА РОДИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

В литературе отсутствуют данные о систематическом изучении процесса гидрогенизации позиционных изомеров С<sub>6</sub>-ацетиленов в растворителе под давлением водорода.

Мы гидрировали гексин-1, гексин-2 и гексин-3 (количество каждого алкина в водородном эквиваленте составляло A<sub>2H<sub>2</sub></sub>=800 мл) в 96% этаноле (25 мл) при 30° в диапазоне давлений водорода 20–100 атм. на Rh-черни (по Фрамptonу); поверхность (БЭТ) 95 м<sup>2</sup>/г. Процесс осуществляли в специальном аппарате (1). В условиях проведения эксперимента реакция гидрирования алкинов не осложнялась внешне диффузионными факторами, процесс заканчивался поглощением количества водорода, необходимого для превращения гексина в гексан.

Таблица 1

Величины удельных скоростей реакции гидрирования  
(W, мл/мин·10<sup>4</sup>) позиционных изомеров С<sub>6</sub>-алкинов  
(A<sub>2H<sub>2</sub></sub> = 800 мл) на Rh-черни (0,0006 г Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в  
96% этаноле при 30°

P <sub>H<sub>2</sub></sub> , атм.	λ поглощ. 200 мл H <sub>2</sub>		Максимальная	
	W на 1 м <sup>2</sup>	W на 1 г	W на 1 м <sup>2</sup>	W на 1 г
Гексин-1				
20	0,54	5,00	0,80	7,50
40	0,93	8,66	1,42	13,33
60	1,07	10,00	2,34	21,83
80	1,32	12,33	2,68	25,00
100	1,32	12,33	2,68	25,00
Гексин-2				
20	2,14	20,00	2,96	27,66
40	3,35	30,33	4,00	36,66
60	4,00	30,33	4,40	41,00
80	4,00	37,33	4,40	41,00
100	4,00	37,33	4,40	41,00
Гексин-3				
20	7,00	65,33	7,00	65,33
40	11,42	98,53	11,42	98,53
60	11,42	98,53	11,42	98,53
80	11,42	98,53	11,42	98,53

С увеличением давления водорода в каталитической системе скорость реакции растет до известного предела (табл. 1), после достижения которого (P<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup>) она остается постоянной, и реакция подчиняется уравнению нулевого порядка по обоим компонентам. Величина P<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> зависит от положения кратной связи в молекуле С<sub>6</sub>-ацетиленового углеводорода: чем ближе к центру углеродной цепи расположена С–С-связь, тем меньше величина

на  $P_{H_2}^0$ . Различие в величинах  $P_{H_2}^0$  (табл. 1) обусловлено адсорбционной способностью алкинов, которая на родии уменьшается в ряду (2): гексин-1 → гексин-2 → гексин-3.

Увеличение скорости реакции гидрирования при переходе от гексина-1 через гексин-2 к гексину-3 (табл. 1) связано с ростом адсорбируемости алкина в ряду:  $\alpha$ - <  $\beta$ - <  $\gamma$ -изомеров (2).

Наличие в молекуле гексина-1 электрической асимметрии увеличивает энергию связи алкин-родий, отсутствие электрической асимметрии в молекуле гексина-3 вызывает ослабление связи алкин-катализатор, но адсорбируемость (т.е. количество молекул алкина на единицу поверхности катализатора) при этом увеличивается.

Таблица 2

Состав катализата, полученного при неполном гидрировании  $C_6$ -алкинов ( $A_{2H_2} = 800$  мл) на Rh-черни (0,0006 г  $Rh_2O_3$ ) в 96% этаноле при 30°

Поглощение $H_2$ , мол.	$P_{H_2}$ , атм.	Выход продуктов, %							Собст., %	
		гексин-1	гексин-2	гексин-3	гексин-1	гексен-2		гексен-3		
						цис	транс			цис + транс
<b>Гексин-1</b>										
0,5	20	61,0			25,0				14,0	60,4
1,0		29,2			42,7				28,1	
1,5		5,1			39,9				55,0	
0,5	80	68,0			17,5				14,5	39,2
1,0		37,1			24,7				38,2	
1,5		8,1			28,8				63,1	
<b>Гексин-2</b>										
0,5	20		60,3			23,3	1,9	4,1	10,4	71,2
1,0			22,8			42,0	7,8	5,2	22,2	
1,5			0,0			32,1	8,9	4,8	54,2	
0,5	80		68,5			13,4	0	0	18,1	37,9
1,0			25,3			21,7	4,5	4,0	44,5	
1,5			0,0			22,5	4,0	1,0	72,5	
<b>Гексин-3</b>										
0,5	20			57,0		1,8	3,2	30,1	7,9	72,2
1,0				19,7		3,6	10,4	44,0	22,3	
1,5				0,0		3,9	11,1	30,2	54,8	
0,5	80			73,1		0,0	2,0	6,9	18,0	25,8
1,0				41,5		0,0	3,5	11,6	43,4	
1,5				13,0		0,0	4,0	11,4	71,6	

Примечание. Использовали «Хром-4», капиллярную колонку (50 м, диаметр 0,2 мм) промывали спиртовым ОП-7, этанолом, эфиром, ацетоном, бензолом. Фазу (10% бензольный раствор эфира ТЭГ и масляной кислоты) продавливали через колонку 3—4 часа, температура в камере хроматографа не выше 20°.

Более высокой адсорбционной способностью гексина-1 по сравнению с гексином-3 можно объяснить тот факт, что в начале процесса гидрирования (к поглощению 0,5 мол.  $H_2$ ) в катализате больше образуется гексана из гексина-1, чем из гексина-3 (табл. 2), выход олефинов находится в обратной зависимости. Большая адсорбируемость гексина-2 и гексина-3 по сравнению с гексином-1 приводит при 20 атм. к увеличению селективности процесса.

Сравнительно высокая адсорбируемость  $\beta$ - и  $\gamma$ -алкинов затрудняет реадсорбцию образующегося олефина из объема на поверхность, что и приводит к увеличению селективности (табл. 2).