

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ,
Н. А. ГОГОЛЬ, Н. Л. ШЛИОМЕНЗОН

ГИДРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА НА ПАЛЛАДИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ СаА И СаХ

В настоящее время синтетические цеолиты различных катионных форм нашли широкое применение практически во всех каталитических процессах, особенно нефтехимического синтеза (¹⁻³). Они используются так же, как носители для приготовления катализаторов. Особая структура цеолитов позволяет готовить контакты как с объемным распределением каталитически активного компонента, так и на внешней его поверхности. Немногочисленные литературные данные, в основном патентного характера, указывают на возможность проведения реакции гидрогенизации

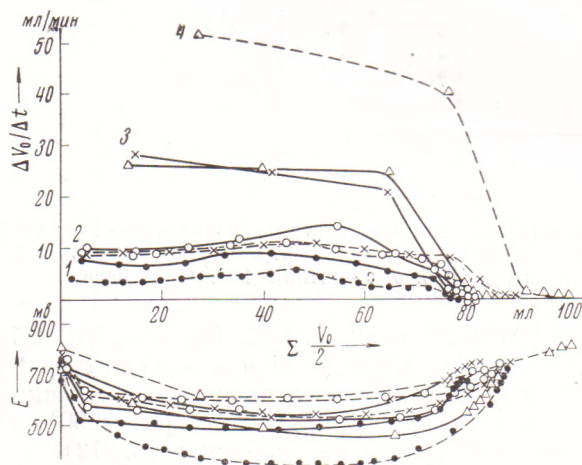


Рис. 1. Кинетические и потенциметрические кривые гидрирования диметилэтинилкарбинола на палладированных цеолитах СаА (пунктирные) и СаХ (сплошные) (0,3 г) в воде (40 мл) при 20°. Содержание активной фазы: 1—0,1; 2—0,5; 3—1,0; 4—5%. $A_{H_2} = 91,8$ мл

на таких катализаторах в газовой фазе при повышенных давлении и температуре.

Нам представлялось интересным проверить свойства цеолитов как носителей для палладия в реакции жидкофазной гидрогенизации диметилэтинилкарбинола в условиях комнатной температуры и атмосферного давления. В работе использовались палладированные цеолиты СаО и СаХ ($x=1,3$ и $1,5$ соответственно) с концентрацией активного металла 0,1—5 вес.%. Гидрирование проводилось на лабораторной установке для жидкофазной гидрогенизации в воде при 20°. Предварительными опытами было показано, что цеолиты СаА и СаХ в выбранных условиях гидрирующими свойствами не обладают.

Анализ кинетических кривых гидрирования диметилэтинилкарбинола на отдельных образцах катализаторов показал (рис. 1), что в низкопроцентных контактах более активным является цеолит СаХ, в высокопроцентных — СаА, что, видимо, связано с размером их входных «окон» (4). С изменением содержания палладия меняется вид кинетических кривых: если низкопроцентные образцы (0,1; 0,5%) гидрируют диметилэтинилкарбинол со скоростью, несколько увеличивающейся после поглощения моля водорода, т. е. аналогично платиновой черни, имеющей только адсорбированную форму активного водорода, то с повышением содержания

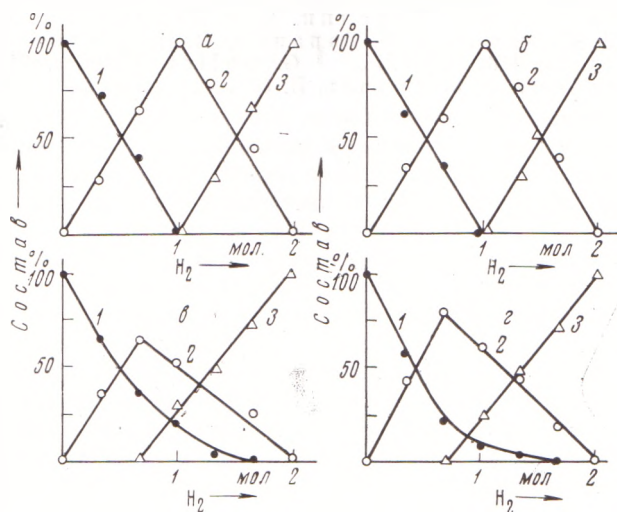


Рис. 2. Состав продуктов гидрирования диметилэтинилкарбинола на палладированных цеолитах СаА (а, б) и СаХ (в, г) в воде при 20°. Содержание активной фазы: а — 0,1; б, в, г — 5,0; г — 1%. $A_{H_2}=183, 6$ мл. 1 — диметилэтинилкарбинол, 2 — диметилвинилкарбинол, 3 — третичный изоамиловый спирт

палладия до 1–5% исчезает небольшой максимум во второй половине реакции, т. е. процесс идет по нулевому порядку подобно палладиевой черни. Однако рентгеноструктурный анализ контактов показал отсутствие полос, характерных для кристаллического палладия, т. е. активный металл распределен по поверхности цеолитов в атомарно-дисперсном состоянии. На 1 и 5% контактах возможно образование мелкокристаллической рентгеноаморфной фазы и наличие растворенной формы активного водорода.

Смещение потенциала катализатора для высокопроцентных образцов составляет 200–220 мв, низкопроцентных 100–120 мв, что также может указывать на участие в реакции соответственно растворенной и адсорбированной форм водорода. Анализ продуктов в ходе реакции методом газожидкостной хроматографии показал, что палладированные цеолиты СаА и СаХ также ведут себя различно: если качественный состав продуктов реакции не зависит от содержания активного металла, то природа цеолита оказывает существенное влияние. На палладированных цеолитах СаА (рис. 2, а, б) насыщение непредельных связей идет строго последовательно и при поглощении одного моля водорода в катализате обнаруживается только диметилвинилкарбинол, тогда как на цеолитах СаХ с самого начала реакции идет одновременное гидрирование ацетиленовой и этиленовой связей и в катализате присутствует смесь исходного, винилового и третичного изоамилового спиртов (рис. 2, в, г). Таким образом, палла-

дированные цеолиты с распределением активного металла на внешней поверхности носителя могут быть использованы для жидкофазной гидрогенизации ацетиленовых спиртов в мягких условиях, а подбором природы цеолита можно регулировать селективность процесса.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
25 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков, Усп. хим., **35**, 12, 2151 (1966). ² Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков, Проблемы кинетики и катализа, **11**, 1966, стр. 214. ³ G. Guller, Chimica, **21**, 7, 295 (1967). ⁴ Д. В. Сокольский, Н. А. Гоголь, Н. Л. Шлиомензон, Кинетика и катализ, **13**, 4, 982 (1972).