

А. М. СОКОЛЬСКАЯ, А. И. ЛЯШЕНКО, академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЕРОД — КИСЛОРОДНОЙ КРАТНОЙ СВЯЗИ

На примере гидрирования ацетона показаны закономерности присоединения водорода к С=О-связи в диапазоне давлений 20–100 атм. на Ru/ γ -Al₂O₃. Процесс гетерогенной гидрогенизации ацетона в растворителе на Ni-, Pt- и Pd-катализаторах изучен достаточно хорошо (¹⁻⁴); между тем мало данных, касающихся гидрогенизации ацетона на Ru-катализаторе (^{5, 6}).

Мы изучали гидрирование ацетона в растворителе на Ru/ γ -Al₂O₃ с измерением потенциала катализатора в ходе реакции. При выборе катализатора мы основывались на научном предвидении А. А. Баладина (⁷), согласно которому рутений должен обладать высокой каталитической активностью в реакции взаимодействия карбонильных соединений с водородом. Гидрирование ацетона (в водородном эквиваленте 200–1200 мл H₂) мы осуществляли в аппарате, принципиальная схема которого изложена в работе (⁸); специальное устройство позволяло измерять потенциал * катали-

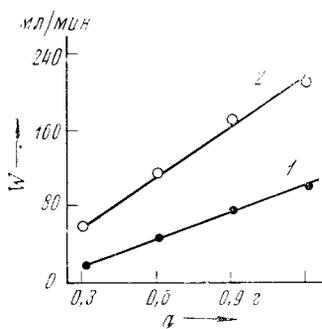


Рис. 1

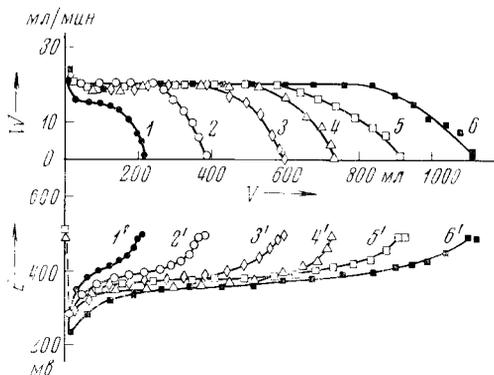


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости реакции гидрирования ацетона ($A_{H_2}=800$ мл) от количества 1 вес. % Ru/ γ -Al₂O₃ при 20° в воде (25 мл) при p_{H_2} 20 атм (1) и 80 атм (2); W , мл/мин к поглощению 300 мл H₂

Рис. 2. Гидрирование ацетона в воде (25 мл) при 20° и 20 атм. на 0,3 г 1 вес. % Ru/ γ -Al₂O₃; ацетона в водородном эквиваленте: 200 мл H₂ (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4), 1000 (5), 1200 (6)

затора (E , мв) в ходе гидрирования. Гидрирование ацетона проводили в воде, в водном 0,1N КОН в 96% этаноле при 13, 20, 30 и 40° и под давлением водорода 20, 40, 60, 80 и 100 атм.

Катализатор (1 вес. % Ru/ γ -Al₂O₃) получали нанесением гидроксихлорида рутения из спирта на γ -Al₂O₃ ($A=15$), которая предварительно прока-

* Относительно хлорсеребряного электрода в том же растворе.

ливалась при 550°; Ru/носитель затем восстанавливали очищенным сухим водородом при 520° в течение 5 час.

В выбранных нами условиях основным направлением процесса была гидрогенизация; деструкция молекул ацетона и конденсация не имели места. (Хроматографический анализ катализатора показал наличие изопропилового спирта, в газовой фазе — водород.)

Увеличение количества катализатора от 0,3 до 1,2 г приводит к прямолинейному росту скорости гидрирования (рис. 1). Изменение концентрации ацетона в реакционной смеси в 6 раз практически не влияет на скорость гидрирования (рис. 2).

В диапазоне давлений водорода 20–80 атм. скорость реакции гидрирования ацетона увеличивается, свыше 80 атм. процесс идет с постоянной ско-

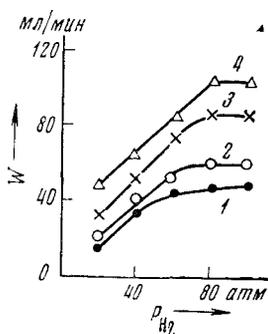


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости реакции гидрирования ацетона ($\Delta_{H_2}=800$ мл) в воде (25 мл) от давления водорода при разных температурах на 0,3 г 1 вес. % Ru/ γ -Al₂O₃: 1 — при 13°, 2 — 20°, 3 — 30°, 4 — при 40° С

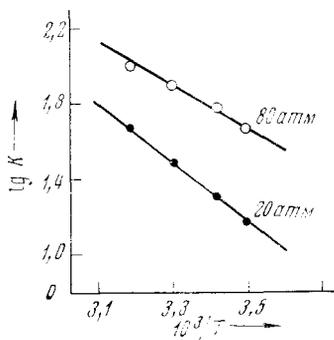


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ (значения скоростей взяты к 300 мл H₂)

ростью (рис. 3). Это, по нашему мнению, свидетельствует об установлении оптимального соотношения водород : ацетон на поверхности Ru/ γ -Al₂O₃ и указывает на практически одинаковую скорость образования активированного промежуточного комплекса субстрат — катализатор и скорость его трансформации в изопропиловый спирт. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ выражается прямой (рис. 4); кажущаяся энергия активации составляет 7,9 ккал/моль (20 атм.) и 5,3 ккал/моль (80 атм.).

Гидрирование ацетона на 1 вес. % Ru/ γ -Al₂O₃ протекает при потенциалах аноднее обратимого на 100—150 мв, т. е. в условиях, когда поверхность катализатора частично покрыта ацетоном.

В сравнимых условиях (20°, 20 атм.; 0,3 г 1 вес. % Ru/ γ -Al₂O₃) в водном растворе 0,1 N KOH скорость реакции гидрирования больше (30 мл H₂ в 1 мин.), чем в воде (20 мл H₂ в 1 мин.), что согласуется с данными (6) (на 10 вес. % Ru/Al₂O₃ при 20° и 1 атм. в воде 24,0; в 0,1 N KOH — 63,0 мл H₂ в 1 мин).

Таким образом, при давлении водорода до 80 атм. порядок реакции по ацетону нулевой, по водороду — первый, выше 80 атм. порядок реакции по обоим компонентам нулевой. Лимитирующей стадией реакции является активация C=O-группы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *Н. В. Селлях*, Влияние строения алифатических кетонов на скорость каталитического гидрирования их во вторичные спирты, Автореф. кандидатской диссертации, Л., 1953. ² *С. Л. Киперман*, Некоторые вопросы кинетики и механизма реакций гидрирования и дегидрирования в связи с проблемой оптимального катализатора, Докторская диссертация, М., 1965. ³ *А. М. Сокольская, Э. Н. Баханова, Д. В. Сокольский*, ДАН, т. 167, 600 (1966). ⁴ *А. М. Сокольская*, Сборн. Катализ и методы изучения катализаторов, Алма-Ата, 1967, стр. 32; Вестн. АН КазССР, № 8, 42 (1968); Сборн., Каталитическое гидрирование и окисление, Алма-Ата, 1968, стр. 32; 1969, стр. 3. ⁵ *А. С. Чеголя*, Исследования в области гидрирования органических соединений на рутении, Докторская диссертация, Калинин, 1967. ⁶ *В. А. Малых, Г. Н. Орлова, А. С. Чеголя*, Сборн., Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1967, стр. 174. ⁷ *А. А. Баландин*, ЖОХ, т. 15, 308 (1945); ДАН, т. 133, 1073 (1960). ⁸ *А. М. Сокольская, Т. Омаркулов и др.*, ДАН, т. 194, 893 (1970).