

Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и Л. А. БУВАЛКИНА

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛАЦЕТИЛЕНИЛКАРБИНОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 16 V 1950)

Изучению истинной кинетики реакции и раскрытию механизма химических реакций часто мешают диффузионные стадии процесса. Реакция при этом протекает в „диффузионной“ области ⁽¹⁾. Однако при некоторых условиях удается перевести реакцию из „диффузионной“ области в „кинетическую“. Процессы гидрирования в жидкой фазе исследовались с этой точки зрения в работах ⁽²⁻⁷⁾.

В нашей работе была поставлена задача — изучить влияние скорости перемешивания на скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола в присутствии скелетного никелевого катализатора и установить связанную с этим влиянием зависимость от температуры, количества гидрируемого вещества и количества катализатора.

Экспериментальная часть

Процесс гидрирования диметилацетиленилкарбинола в жидкой фазе проводился в приборе, детально описанном в работе ⁽⁸⁾. Конструкция аппарата для встряхивания позволяла осуществлять изменение числа качаний „утки“ от 200 до 1600 в минуту и работу при постоянной температуре. Гидрирование производилось электролитическим водородом.

Диметилацетиленилкарбинол характеризовался следующим иконстантами: т. кип. 103—104° (693 мм рт. ст.), $n_D^{21} = 1,4180$, $d_4^{20} = 0,8613$.

В качестве растворителя применялся 96 % этиловый спирт. Скелетный никелевый катализатор готовился путем выщелачивания сплава Ni—Al (30 % Ni, 70 Al). 1 г тонко измельченного сплава ($d = 0,5-1$ мм) выщелачивался (в колбе Кьельдаля) в 80 см³ 20 % NaOH на водяной кипящей бане в течение 2 часов. Щелочь сливалась и полученный таким образом катализатор промывался в стандартных условиях дистиллированной водой и спиртом.

К катализатору, перенесенному в „утку“, добавлялось 20 см³ 96 % этилового спирта. В термостате устанавливалась необходимая для опыта температура, воздух из реакционной системы вытеснялся током водорода. Последующей операцией опыта было предварительное насыщение катализатора водородом, которое необходимо для приведения катализатора к одинаковой во всех опытах степени дисперсности. Катализатор встряхивался в течение 15 минут при скорости перемешивания 1080 кач/мин. После насыщения катализатора водородом в „утку“

в токе водорода вносилось гидрируемое вещество и еще 5 см³ спирта. Моментом начала гидрирования считалось включение мотора, приводившего в равномерное качание „утку“.

Результаты экспериментов

На рис. 1 изображены кинетические кривые, отражающие течение гидрирования диметилацетиленилкарбинола во времени для навесок 0,1723 г (I и II) и 0,5168 г (III) при температуре опыта 0°. Из кривых

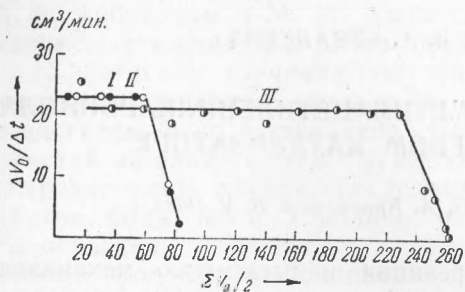


Рис. 1. Кинетические кривые и воспроизводимость опытов

видно, что при температуре 0° реакция хорошо описывается уравнением нулевого порядка вплоть до поглощения 2/3 теоретически необходимого водорода, причем излома, отвечающего, переходу тройной связи в двойную, не наблюдается. На рис. 1 также показана воспроизводимость опытов, проведенных в совершенно аналогичных условиях.

При температуре опыта 25° реакция также описывается уравнением нулевого порядка. После установления порядка реакции изучалось влияние скорости встряхивания реакционной смеси на скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола.

Результаты проведенных опытов представлены в виде кривых влияния скорости перемешивания (в кач/мин.) на скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола на Ni-рентей (см. рис. 2). Из кривых видно, что при гидрировании диметилацетиленилкарбинола при 0° (I) с увеличением интенсивности перемешивания (от 210 до 520 кач/мин.) скорость гидрирования возрастает, т. е. реакция протекает в „диффузионной“ области. Начиная с 520 кач/мин., константа скорости реакции остается постоянной и реакция протекает в „кинетической“ области.

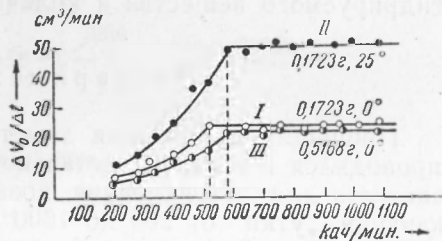


Рис. 2. Влияние скорости перемешивания на скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола на Ni-рентей

При температуре опыта 25° переход из „диффузионной“ области в „кинетическую“ наблюдается при больших скоростях перемешивания (580 кач/мин.). Подобное явление вполне объяснимо, если учесть, что температурный коэффициент реакции значительно выше температурного коэффициента диффузии.

На основании приведенных данных на кривых I и II (см. рис. 2) можно вычислить по формуле Аррениуса кажущуюся энергию активации в различных точках „диффузионных“ областей и в „кинетической“ области. Результаты вычислений приведены в табл. 1.

Для изучения влияния скорости перемешивания в зависимости от концентрации гидрируемого вещества была поставлена серия опытов при 0°. Диметилацетиленилкарбинола в каждом опыте этой серии бралось 0,5168 г, т. е. в 3 раза больше, чем в предыдущей серии опытов (при 0°). Ход гидрирования 0,5168 г диметилацетиленилкарбинола при прочих равных условиях показан на кривой III (см. рис. 1).

Результаты этой серии опытов показаны на рис. 2 (кривые I и III). Из кривой (III) видно, что скорость гидрирования 0,5168 г диметилацетиленилкарбинола с увеличением интенсивности перемешивания от 200 до 520 кач/мин. непрерывно возрастает. Начиная с 520 кач/мин. до 1080 она остается постоянной и не зависит от дальнейшего увеличения скорости перемешивания.

Величины констант скорости гидрирования как 0,1726 г, так и 0,5168 г диметилацетиленилкарбинола при одинаковых скоростях встряхивания „утки“ и прочих равных условиях имеют близкие значения. При меньшей навеске гидрируемого вещества (рис. 2, кривая I) переход из „диффузионной“ области в „кинетическую“ совершается при 520 кач/мин. С увеличением количества неперedefьного соединения втрое (рис. 2, кривая III) этот переход происходит при 580 кач/мин.

Это положение становится понятным, если в ходе реакции учитывать диффузию не только неперedefьного соединения, но и диффузию водорода к поверхности катализатора, которая очевидно, при гидрировании большого количества неперedefьного соединения является лимитирующей стадией процесса. В самом деле молекулы водорода, прежде чем продиффундировать к поверхности катализатора, должны пройти через две поверхности раздела: газ — жидкость и жидкость — твердое тело (катализатор). Поэтому в течении реакции вследствие диффузионных затруднений может иметь место запаздывание момента диффузии водорода в сравнении с моментом диффузии неперedefьного соединения (при навеске 0,5168 г диметилацетиленилкарбинола). Скорость гидрирования здесь, очевидно, определяется скоростью подвода к поверхности катализатора молекул водорода. Преодоление этой лимитирующей стадии — диффузии водорода к поверхности — может быть осуществлено дальнейшим увеличением интенсивности перемешивания (в нашем случае до 580 кач/мин.).

Следующим этапом исследования явилось изучение влияния интенсивности перемешивания реакционной смеси на скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола (в воде) в зависимости от количества катализатора. Результаты этого исследования представлены в виде кривых влияния интенсивности перемешивания реакционной смеси на скорость гидрирования (см. рис. 3). Как видно из рис. 3, в „диффузионной“ области, особенно при небольших скоростях перемешивания, увеличение количества катализатора оказывает сравнительно малое влияние на увеличение скорости гидрирования. В „кинетической“ области скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола изме-

Таблица 1

Интенсивность перемешивания в кач/мин.	$\Delta V_0/\Delta t$ в см ³ /мин.		Кажущаяся энергия активации (± 1000 кал/моль)
	т. оп. 0°	т. оп. 25°	
210	6	10,1	2960
330	11	18,0	3477
400	14	25,0	3747
580	24	50	4733
700	24	50	4733

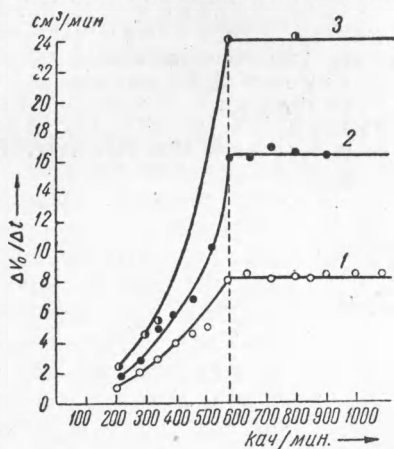


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования от интенсивности встряхивания реакционной смеси: 1 — опыты, проведенные с 0,3 г Ni-релей; 2 — с 0,6 г Ni-релей; 3 — с 0,9 г Ni-релей

няется прямо пропорционально увеличению количества катализатора.

Из кривых (см. рис. 3) также нетрудно заметить, что переход из „диффузионной“ области в „кинетическую“ совершается при одной и той же скорости перемешивания (580 кач/мин.), независимо от того, проводится ли гидрирование диметилацетиленилкарбинола с количеством Ni-рений 0,3, 0,6 или 0,9 г.

Удовлетворительное объяснение этому явлению можно найти, исходя из того, что, с одной стороны, относительное уменьшение навески гидрируемого вещества смещает границу перехода из „диффузионной“ области в „кинетическую“ в сторону меньших скоростей перемешивания (рис. 2, кривая I и III), а с другой при гидрировании с большими количествами катализатора следует ожидать смещения этой границы в сторону более интенсивных скоростей перемешивания вследствие затруднений с подводом водорода при больших скоростях реакции.

Благодаря этим взаимно компенсирующим факторам граница перехода „диффузионной“ области в „кинетическую“ будет иметь одно и то же значение при увеличении в известной мере количества катализатора.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступило
16 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Б. Зельдович, ЖФХ, **13**, 163 (1939). ² С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, ЖФХ, **19**, 239 (1945). ³ В. И. Гольданский и С. Ю. Елович, ЖФХ, **20**, 1085 (1946). ⁴ С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрогенизации жиров, 1948. ⁵ Д. Сокольский, А. Бухман и Л. Бувалкина, Уч. зап. Каз. гос. ун-та, 8, химия, 57 (1948). ⁶ Д. В. Сокольский, Докторская диссертация, ИОХ АН СССР, 1947. ⁷ Д. В. Сокольский, Уч. зап. Каз. гос. ун-та, **10**, химия, 15 (1941). ⁸ Д. В. Сокольский и А. В. Бухман, Изв. АН Каз.ССР. сер. хим., **48**, 64 (1948).