

Д. В. СОКОЛЬСКИЙ *

АКТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ ПРИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 12 VI 1951)

Каталитическая гидрогенизация требует активации на поверхности катализатора как водорода, так и гидрируемого соединения. Путем промотирования или отравления катализатора удается усилить или подавить активацию одного из реагирующих компонентов ⁽¹⁾.

Было сделано предположение, что внешне совершенно неактивные осмиевая и рутениевая чернь на самом деле активируют двойную связь и на их поверхности нехватает только активного водорода, и что при нанесении на их поверхность палладия или платины можно получить высокоактивные катализаторы. Это предположение подтвердилось при гидрировании диметилацетиленилкарбинола. Гидрирование изучалось в растворе 96% этилового спирта в ранее описанных условиях ⁽²⁾.

В качестве катализатора применялись: Pt, нанесенная на BaSO₄ или BaSO₄, покрытый предварительно Os, и Pd, нанесенный на BaSO₄, покрытый Ru. Активные носители готовились по методу Н. Д. Зелинского ⁽³⁾. Собственная их активность оказалась равной нулю. Растворитель и навеска «активного носителя» (0,2 г) переносились в утку; туда же вносился раствор хлорплатината или хлористого палладия. Утка взбалтывалась 30 мин. Катализатор насыщался водородом и затем вносилось определенное количество карбинола.

Результаты опытов

На рис. 1 представлена серия кривых гидрирования карбинола на Pt—BaSO₄. Как видно, скорость реакции почти постоянна до поглощения 70—75% вычисленного количества водорода и затем резко возрастает. В момент увеличения скорости в смеси отсутствует тройная связь (AgNO₃). С увеличением концентрации карбинола скорость гидрирования тройной связи уменьшается, скорость гидрирования двойной связи увеличивается. Кривые подобного типа мы характеризуем величиной *a*, представляющей отношение максимальной скорости гидрирования тройной связи.

Величина *a* мало зависит от активности катализатора, от количества Pt на BaSO₄, от температуры и очень чувствительна к изменению концентрации. С повышением температуры скорости гидрирования тройной и двойной связей увеличиваются, но отношение скоростей *a* несколько уменьшается.

На рис. 2 представлена серия кривых на катализаторе Pd—BaSO₄. Скорость реакции в первой половине процесса значительно больше, чем

* В экспериментальной части работы принимали участие Синайская и Захарова.

во второй; тройная связь гидрируется быстрее, чем двойная. Селективность катализатора значительно выше, и перелом скорости наблюдается при поглощении 55–68% водорода. Подобный ход кривых

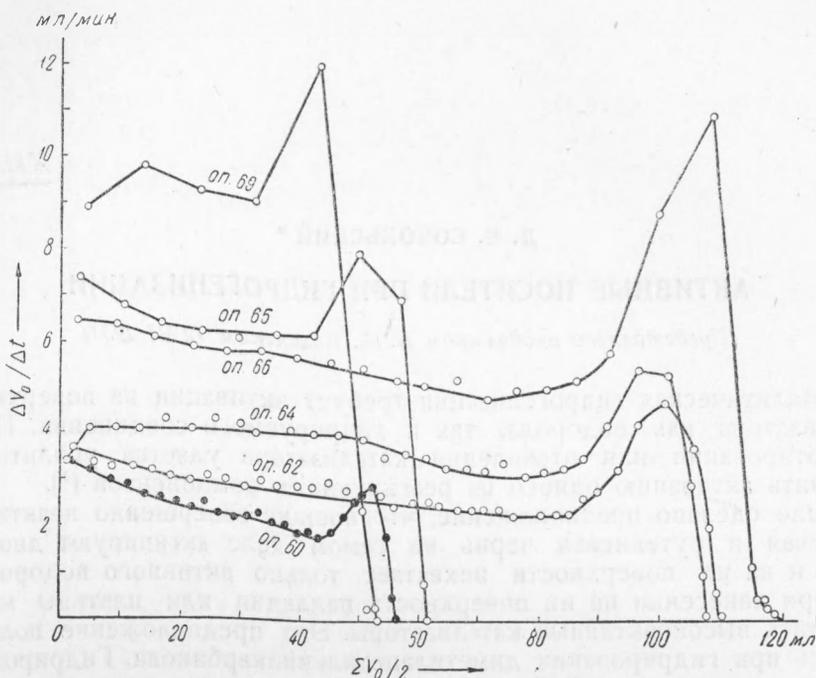


Рис. 1. Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на катализаторе Pt на BaSO_4 . 2 г BaSO_4 , среда 25 мл этилового спирта. Опыт 60 — Pt 0,00103 г, 25°, карбинола 0,12 мл; опыт 62 — Pt 0,00103 г, 25°, карбинола 0,24 мл; опыт 64 — Pt 0,00103 г, 40°, карбинола 0,24 мл; опыт 65 — Pt 0,00206 г, 25°, карбинола 0,13 мл; опыт 66 — Pt 0,00206 г, 25°, карбинола 0,26 мл; опыт 69 — Pt 0,00206 г, 40°, карбинола 0,12 мл

связан с участием в реакции растворенного водорода (1). Активация водорода и производного ацетилена происходит здесь на разных

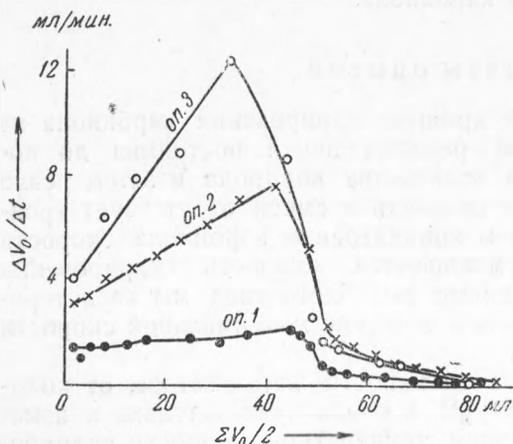


Рис. 2. Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на катализаторе Pd на BaSO_4 . Карбинола 0,2 мл, BaSO_4 0,2 г, Pd 0,00012 г, растворитель 25 мл 96% спирта. Опыт 1 1°, опыт 2 25°, опыт 3 40°

участках поверхности. Постепенный подъем скорости в первой половине процесса свидетельствует о росте роли адсорбированного водорода по мере уменьшения концентрации соединения с тройной связью.

Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на катализаторе Pt—[Os— BaSO_4]. На рис. 3 представлена серия

кривых, полученных в присутствии Os. Видно, что скорость гидрирования тройной связи почти не меняется, а скорость гидрирования двойной связи резко возрастает. Присутствие Os сказывается промотирующе только по отношению к гидрированию винилкарбинола.

При увеличении концентрации ацетиленилкарбинола скорость гидрирования тройной связи уменьшается, скорость гидрирования двойной связи возрастает (см. кривые опытов 5 и 6, 9 и 10, 30 и 31, 16 и 17). В табл. 1 приводим среднее значение a .

При малых степенях заполнения поверхности Pt особенно заметно преимущественное ускорение гидрирования двойной связи. Для данного количества Pt, при самых резких измерениях активности катализатора, a почти не меняется. Те же закономерности найдены при последовательном заполнении поверхности Os — BaSO₄ платиной от 0,00021 до 0,00165 г. Pt на Os — BaSO₄ оказалась очень устойчивой, и возможно проведение более 10 опытов на одном образце без заметного снижения активности.

Катализатор, восстановленный при 200°, более устойчив и активен. При длительной работе с одной навеской катализатора активность его уменьшается, а a растет, что связано с проникновением атомов Pt в глубь кристаллической решетки носителя.

Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на катализаторе Pd — [Ru — BaSO₄]. Из табл. 2 видно, что время гидрирования тройной связи в присутствии Ru то же, что и без него, а время гидрирования двойной связи уменьшается с 22 до 7 мин., т. е. почти втрое. Присутствие Ru особенно благоприятно сказывается при высоких температурах (40°). Pd — [Ru — BaSO₄] очень устойчив, и все опыты каждой серии проводились на одном катализаторе.

Таблица 1

Добавлено Pt, г	Карбинола, мл	Т-ра в °	a среднее
0,00051	0,12	25	4,20
	0,24	25	4,70
0,00103	0,12	40	3,85
	0,12	25	2,63
	0,12	40	2,50
	0,24	40	4,30
0,00202	0,12	25	1,95
	0,24	25	3,00

Примечание. В отсутствие Os величина a колеблется для 0,12 мл от 1,1 до 1,3 и для 0,24 мл от 1,7 до 2,2.

Таблица 2

Серия	Катализатор	№ опыта	Т-ра в °	Карбинола, мл	Макс. скорость, мл/мин	Продолж. гидрирования, в мин.	
						тройной связи	двойной связи
VIII	BaSO ₄ +0,00036 г Pd	29	25	0,2	26,5	2	22
		30	40	0,2	38,7	1	14
IX	Ru/BaSO ₄ +0,00036 г Pd	32	25	0,2	30,0	2	7
		33	25	0,2	30,5	2	7
		35	40	0,2	48,3	1	6
		36	40	0,4	51,1	2	7
		37	40	0,6	50,7	3	10
		34	26	0,2	28,0	2	8
		31	1	0,2	10,0	5	27
		38	25	0,2	25,5	2	9
		39	25	0,4	26,7	4	13

Энергии активации гидрирования тройной и двойной связи в интервалах температур 1—25° колебались в пределах 7—9 ккал/моль,

а в интервале 25—40° — в пределах 5—7 ккал/моль. Энергия активации тройной связи оказалась ниже, чем двойной.

Различное влияние заместителей на скорость гидрирования на Pt и Pd показано Б. А. Казанским и Г. Т. Татевосяном (⁴).

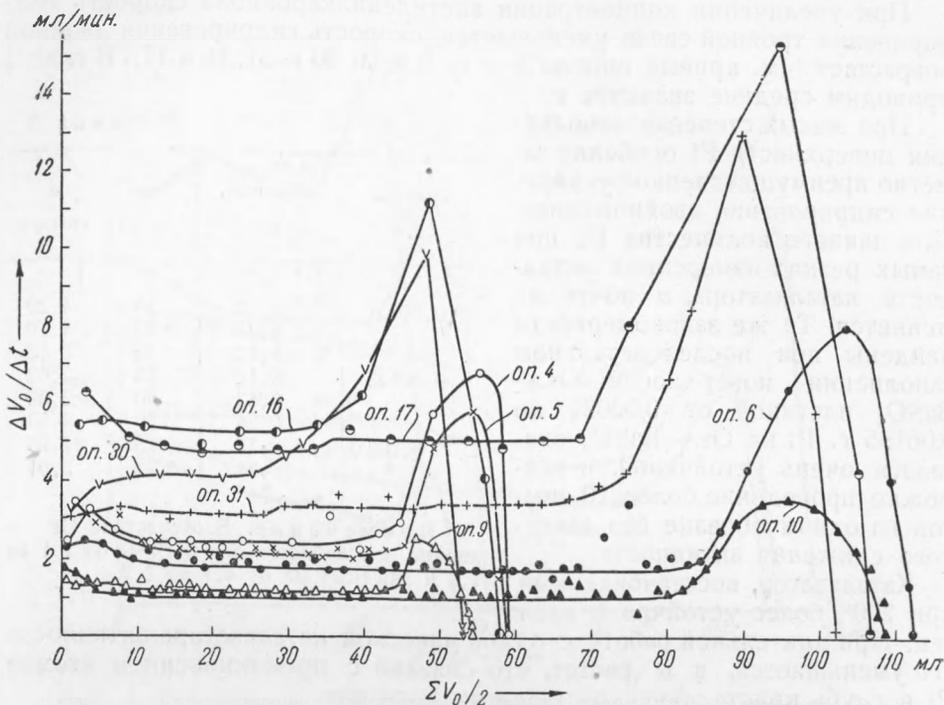


Рис. 3. Гидрирование диметилацетиленкарбинола на катализаторе Pt — [Os — BaSO₄]. Os — BaSO₄ 2 г, среда 25 мл 96% этилового спирта. Опыт 4 — Pt 0,00103 г, 25°, карбинола 0,12 мл; опыт 5 — Pt 0,00103 г, 25°, карбинола 0,12 мл; опыт 6 — Pt 0,00103 г, 25°, карбинола 0,24 мл; опыт 9 — Pt 0,00051 г, 25°, карбинола 0,12 мл; опыт 10 — Pt 0,00051 г, 25°, карбинола 0,24 мл; опыт 30 — Pt 0,00103 г, 40°, карбинола 0,12 мл; опыт 31 — Pt 0,00103 г, 40°, карбинола 0,24 мл; опыт 16 — Pt 0,00206 г, 25°, карбинола 0,12 мл; опыт 17 — Pt 0,00206 г, 25°, карбинола 0,24 мл

Потенциометрические измерения показывают, что при гидрировании соединений с тройной связью на Pt потенциал катализатора резко падает, и водород десорбируется с поверхности. При переходе к гидрированию двойной связи одновременно резко возрастает как скорость реакции, так и потенциал, т. е. количество водорода.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступило
21 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Сокольский, Проблемы кинетики и катализа, 6. Гетерогенный катализ, 1949, стр. 157. ² Д. В. Сокольский и А. В. Бухман, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 64 (1948). ³ Н. Д. Зелинский и М. В. Турова-Поляк, Избр. тр., 2 1941, стр. 158. ⁴ Б. А. Казанский и Г. Т. Татевосян, ЖОХ, 9, 2248, 2256 (1939).