

Действительный член АН Каз.ССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и О. С. ПОПОВ

### ГИДРИРОВАНИЕ ПОД ПОСТОЯННЫМ ДАВЛЕНИЕМ НА ПЛАТИНЕ, ПАЛЛАДИИ И ИРИДИИ

В настоящее время накопилось достаточно фактов, свидетельствующих об участии в процессе каталитической гидрогенизации как адсорбированного, так и растворенного водорода (<sup>1-8</sup>). Назрела необходимость перейти к систематическому изучению влияния химического строения вещества, химического состава катализатора, температуры, давления и других факторов на реакцию гидрирования различными формами активного водорода. Предлагаемая работа представляет собой одну из первых попыток в этом направлении. Нами изучалось гидрирование метилэтилацетиленилкарбинола на платиновой черни и Ir/угле и диметилацетиленилкарбинола на Pd/CaCO<sub>3</sub> при температурах от 0 до 40° под давлением от 2 до 3 атм. Методика эксперимента была описана ранее (<sup>9</sup>).

Гидрирование метилэтилацетиленилкарбинола на платиновой черни. Опыты на платиновой черни проводились с 0,5 мл карбинола и навесками катализатора в 0,1 и 0,065 г. После каждого двух опытов, проводившихся в одних и тех же условиях без смены растворителя (60 мл 0,1 N раствора NaOH), раствор из утки сливался, катализатор трижды промывался дистиллированной водой, один раз рабочим раствором и вновь использовался. Чернь не изменяла активности даже после 10 опытов.

При 0° (0,1 г Pt) кинетические кривые (рис. 1) имеют S-образный вид, что объясняется снятием метилэтилацетиленилкарбинолом адсорбированного на катализаторе водорода еще до начала встряхивания. Повышение давления от 2 до 3 атм. приводит к увеличению скорости в 1,5 раза. При 2 атм., в отличие от опытов, проведенных при 2,5 и 3 атм., в конце реакции наблюдается рост скорости.

Повышение температуры до 40° значительно ускоряет реакцию. До поглощения 120 мл водорода порядок реакции нулевой. В конце гидрирования при 2 атм. (как и при 0°) следует излом кривой, не наблюдающийся при более высоких давлениях.

Эдс во время процесса при 0 и 40° сохраняет постоянное значение, близкое к эдс насыщения при данном давлении и температуре. Повышение давления от 2 до 3 атм. увеличивает эдс всего лишь на 5(0°)—10(40°) мв.

С уменьшением навески катализатора (0,065 г, 20°) реакция протекает при значительно более низких и непрерывно возрастающих значениях эдс (см. рис. 2). Уменьшение навески гидрируемого вещества в тех же условиях вызывает рост эдс, что свидетельствует об увеличении концентрации водорода на поверхности катализатора. Последние данные подтверждают найденное нами уравнение, определяющее анодное смещение потенциала катализатора во время реакции (<sup>9</sup>).

При гидрировании с увеличенными навесками платиновой черни, когда поверхность практически полностью покрыта водородом, что подтверждают высокие значения эдс в опытах, возрастание скорости реакции с давлением не может быть объяснено проведением процесса в диффузионной области по  $H_2$ . Повидимому, в условиях наших опытов процесс лимитирует конкурентная борьба водорода и тройной связи за активные центры на поверхности контакта. Чем больше концентрация одного из компонентов в растворе, тем больше активных центров будет занято последним. В таком случае уменьшение отношения

$\frac{[H_2]}{[\text{ацетиленовый спирт}]}$  должно привести к вытеснению водорода с поверхности катализатора, что

и наблюдается в действительности при уменьшении навески платиновой черни (последнее равносильно увеличению концентрации ацетиленового спирта в растворе).

При непрерывном падении концентрации метилэтилацетиленкарбинола во время опыта количество водорода на поверхности контакта по вышеуказанным причинам возрастает и он получает возможность дополнительно активироваться на активных центрах, освободившихся от тройной связи.

Поэтому двойная связь гидратируется уже с большей скоростью. Увеличение концентрации водорода в растворе, а стало быть, и на поверхности, может

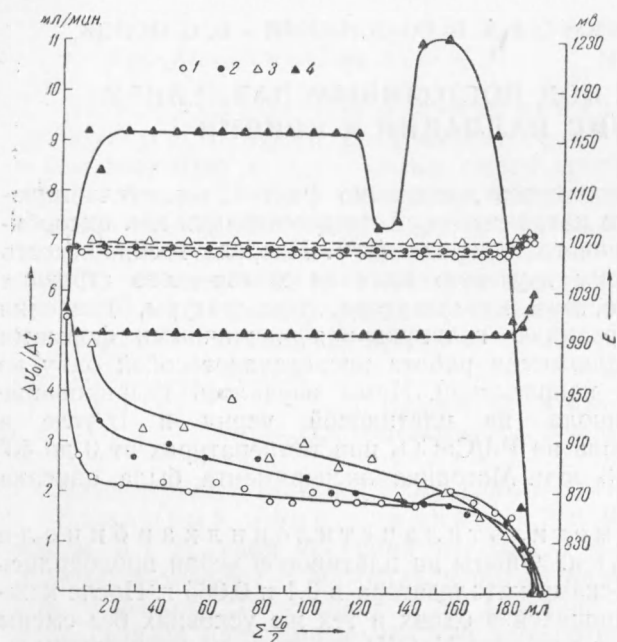


Рис. 1. Гидрирование метилэтилацетиленкарбинола на 0,1 г платиновой черни при 0 и 40°. Температура 0°: 1—2 атм., 2—2,5 атм., 3—3 атм.; температура 40°: 4—2 атм., сплошные линии—кинетика, пунктир—эдс

быть достигнуто путем повышения давления. При этом водород, вытесняя ацетиленовую группу с части активных центров и активируясь на них, проводит гидрирование тройной и двойной связи, примерно с равными скоростями, в результате чего мы наблюдаем спрямление кинетической кривой.

Гидрирование диметилацетиленкарбинола на  $Pd/CaCO_3$ . Во всех опытах гидрировалось по 0,5 мл карбинола в присутствии 0,1 г катализатора. В катализаторе содержалось 0,0036 г металлического палладия. Катализатор восстанавливался и приводился к стандартной дисперсности при 30° в токе водорода в течение 30 мин. при 180 односторонних качаниях утки в минуту. Смена катализатора и растворителя производилась после двух опытов, проводившихся в одинаковых условиях.

Кинетические кривые, воспроизведенные на рис. 3, резко отличаются от кривых на платиновой черни. Тройная связь гидрируется со значительно большей скоростью, чем двойная. Повторное гидрирование на одном и том же катализаторе протекает с заметно меньшей скоростью, что свидетельствует о нарушении активной структуры контакта. Вылежавшийся

перед восстановлением катализатор оказался более активным. Это четко выявляется на кинетических кривых. На катализаторе, хранившемся 3 дня, скорость при 3 атм. оказывается ниже, чем скорость при 2 атм. на катализаторе, вылежавшемся 5 дней. Повышение давления не оказывает существенного влияния на скорость реакции.

Эдс, измерявшиеся во время процесса, сначала падают больше чем на 200 мв, а затем, после поглощения 1 моля водорода, быстро возрастают, достигая эдс насыщения в самом конце гидрирования. По данным А. И. Шлыгина<sup>(10)</sup>, при потенциалах ниже значения обратимого водородного на 110—120 мв поверхность палладированной платины практически лишена водорода.

В то же время наблюдаемые в области гидрирования тройной связи скорости реакции достигают при 20 и 40° 70 мл в минуту и выше. Так как на поверхности катализатора водород отсутствует, то, вероятно, он поступает изнутри контакта. Расчет, произведенный на основании литературных данных<sup>(11)</sup>, показывает, что в нашем катализаторе может содержаться около 0,3 мл растворенного водорода. Очевидно, гидрирование тройной связи

осуществляется за счет растворенного непрерывно возобновляемого в ходе реакции водорода. Факторы, облегчающие такую диффузию, должны увеличивать скорость реакции. Действительно, нами обнаружено возрастание скорости процесса при повышении температуры и давления.

Однако непрерывная диффузия водорода внутри контакта вызывает нарушение активной структуры катализатора и уменьшение скорости реакции при вторичном гидрировании.

Резкий перелом кинетических кривых после поглощения 1 моля водорода связан с тем, что сначала полностью гидрируется тройная связь, а уже затем двойная, причем последняя насыщается не растворенным, а адсорбированным водородом. Этот вывод подтверждается ходом кривых эдс. На самом деле, если значения эдс, лежащие в области гидрирования тройной связи, свидетельствуют об отсутствии

адсорбированного водорода, то те же значения во второй половине реакции говорят об обратном. Легко заметить, что возрастание значений эдс в области гидрирования двойной связи сопровождается непрерывным

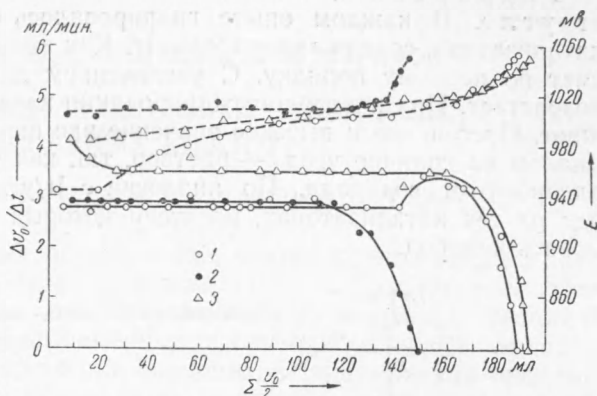


Рис. 2. Гидрирование метилэтиленкарбинола на 0,065 г платиновой черни при 20°. 1—2 атм., 2—2,5 атм., 3—3 атм.

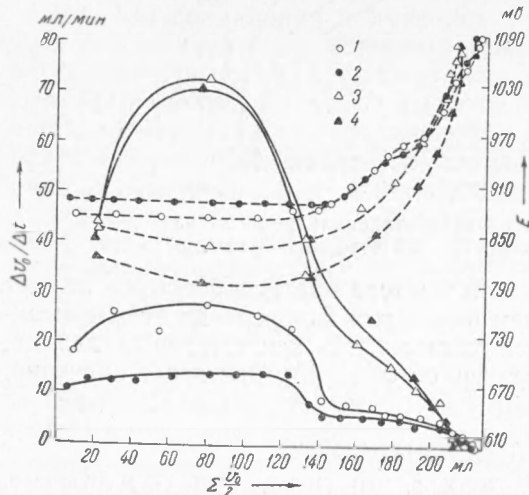


Рис. 3. Гидрирование диметилацетиленкарбинола на Pd / CaCO₃. Температура 0°: 1—2 атм., 2—3 атм.; температура 20°: 3—2,5 атм., 4—3 атм.

падением скорости. Такой ход кривых хорошо объясняется прогрессирующим падением концентрации этиленового спирта в растворе, вследствие чего в реакцию вступает все меньшее и меньшее количество адсорбированного водорода.

Результаты опытов, полученные на платиновой черни и  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ , убеждают нас в том, что гидрирование может осуществляться различными формами активного водорода. Если на платиновой черни реакция идет только за счет адсорбированного водорода, то на  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  в гидрировании принимают участие и адсорбированный и растворенный водород.

Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на  $\text{I}_g$  угле. В каждом опыте гидрировалось 0,5 мл карбинола на 0,2 г катализатора, содержавшего 20%  $\text{I}_g$ . Как видно из рис. 4, реакция протекает по первому порядку. С увеличением давления скорость несколько возрастает. При повторном гидрировании катализатор активности не снижает. Постоянное и высокое значение эдс определяется, вероятно, потенциалом на границе уголь — раствор, так как уголь является прекрасным адсорбентом водорода. По аналогии с  $\text{I}_g$ /угле можно ожидать высоких эдс на тех катализаторах, носители которых способны хорошо адсорбировать водород.

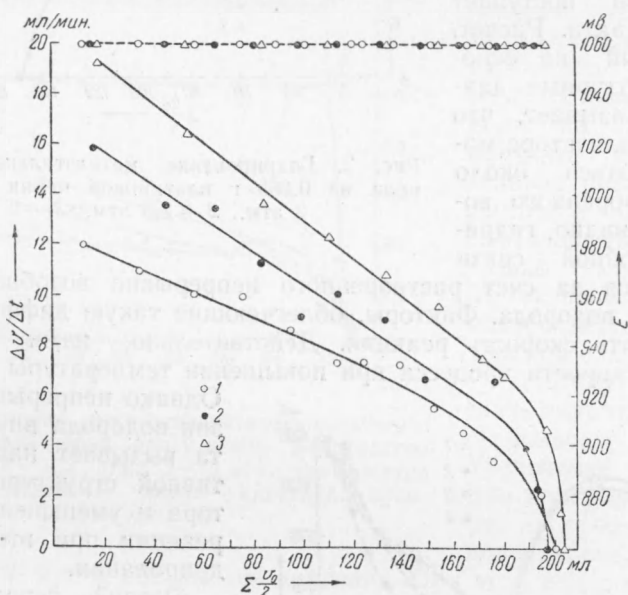


Рис. 4. Гидрирование метилэтилацетиленилкарбинола на  $\text{I}_g$ /угле при  $40^\circ$ . 1—2 атм., 2—2,5 атм., 3—3 атм.

Гидрирование на данном типе катализатора идет, скорее всего, за счет адсорбированного водорода, причем активация водорода на этом контакте является лимитирующей стадией процесса, так как энергия активации, определенная в интервале температур от  $0$  до  $40^\circ$ , достигает значения, равного  $10100$  кал/моль <sup>(12)</sup>.

Поступило  
15 X 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. П. Добычин, А. В. Фрост, ЖФХ, 5, 1031 (1934). <sup>2</sup> Д. П. Добычин, А. В. Фрост, ЖФХ, 7, 742 (1936). <sup>3</sup> Д. В. Сокольский, Докт. дисс., ИОХ АН СССР, 1947, стр. 97—116. <sup>4</sup> Д. В. Сокольский, Вестн. АН Каз.ССР, № 11 (80), 48 (1951). <sup>5</sup> Д. В. Сокольский, С. Т. Безверхова, Уч. зап. Казахск. гос. ун-та (химия), 14, в. 2, 51 (1952). <sup>6</sup> Д. В. Сокольский, А. Т. Лукьянов, там же, 14, в. 2, 61 (1952). <sup>7</sup> Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, ДАН, 74, 955 (1950). <sup>8</sup> Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, ДАН, 76, 551 (1951). <sup>9</sup> Д. В. Сокольский, О. С. Попов, ДАН, 83, 873 (1952). <sup>10</sup> А. И. Шлыгин, Уч. зап. Казахск. гос. ун-та (химия), 13, 24 (1951). <sup>11</sup> П. И. Белькевич, ЖОХ, 9, 944 (1939). <sup>12</sup> Д. В. Сокольский, Проблемы кинетики и катализа, 6, 157 (1949).