

54
А 89

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УзССР

Ташкентский Политехнический Институт

М. МАМАДАЛИЕВ

**КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ
α, β — НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОВ**

(542.541.7 — Каталитическое гидрирование)

071 Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТАШКЕНТ — 1969

СК

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Ташкентского политехнического института в период 1964-1967 г.

Научные руководители:

1. Доктор химических наук, профессор А.Л.Маркман,
2. Кандидат химических наук, доцент Э.В.Зинкова.

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук, профессор Х.Р.Рустамов,
2. Кандидат технических наук, доцент А.И.Глушенкова.

Ведущее предприятие - Среднеазиатский научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности.

Автореферат разослан "18" августа 1969 г.

Защита диссертации состоится "2-й" ноября 1969 г. на заседании Ученого Совета Химико-технологического факультета ТашПИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского политехнического института.

Ваши отзывы и замечания (в двух экземплярах) просим направлять по адресу: г.Ташкент, ул.А.Навои, 13, комн.24, Ташкентский политехнический институт.

Ученый секретарь
Совета ТашПИ

Мамедов
(Мамедов С.А. Рустамович)

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Узбекской ССР

54
А 89

- 3 -

Представляет определенный интерес вопрос о направлении процесса гидрогенизации в случае наличия в молекуле двух и более центров ненасыщенности. Он решается по-разному в зависимости от строения молекулы, природы ненасыщенных группировок (этиленовая связь, карбонильная группа, азогруппа и т.д.), от взаимного их расположения и от их положения по отношению к другим функциональным группам.

Задачей нашей работы было уточнение направления и характера каталитической гидрогенизации α , β -ненасыщенных альдегидов путем изучения изменения состава реакционной смеси по ходу процесса насыщения.

Методом определения состава была выбрана полярография, позволяющая с достаточной точностью и быстротой количественно анализировать состав многокомпонентных смесей на весьма небольших количествах вещества.

В первой главе литературного обзора освещены некоторые работы по полярографии альдегидов, наиболее интересные или имеющие непосредственное отношение к нашему исследованию. Несмотря на то, что объекты нашего исследования коричный, кротоновый альдегиды и акролеин, изучены довольно детально в отношении их полярографического поведения, никто до нас не ставил себе задачей разработать полярографический метод анализа смесей данных альдегидов с продуктами частичного их насыщения. Поэтому разработка таких методик и явилась нашей первой задачей.

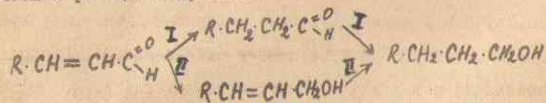
Вторая глава литературного обзора посвящена вопросу гидрогенизации альдегидов и в частности α , β -ненасыщенных альдегидов.

В ней показано, что суждения о направлении и селективности процесса в большинстве случаев недостаточно обоснованы. Они базируются не на прямом изучении изменения состава гидрогенизаторов по ходу процесса, а на измерении сопутствующих явлений, как-то: скорости процесса в отдельные моменты времени, смещения потенциала поверхности катализатора и т.д. В некоторых случаях констатируется исчезновение в какой-то момент этиленовых связей в реакционной смеси или, наоборот, исчезновение карбонильной группы. Однако при этом остается невыясненным, носит ли процесс строго селективный или лишь частично селективный характер.

Объектами нашего исследования явились акролеин, кротоновый и коричный альдегиды, у которых оба центра ненасыщенности (этиленовая связь и карбонильная группа) находятся в сопряжении.

Условия опытов были унифицированы: работа проводилась с одинаковыми концентрациями исходных веществ - 5 мМ/л, всегда в одном и том же растворителе - спирте, с катализатором *Sn IAI* при 25°C. Аппаратура с некоторыми изменениями такая же, как в классических опытах С.В.Лебедева.

По ходу гидрогенизации отбирались и анализировались 7-10 проб. На основе разведочных опытов установлена консекутивность протекания реакции гидрогенизации по общей схеме:



Следовательно, в отобранных образцах можно ожидать присутствие четырех компонентов: непредельного и предельного альдегидов, непредельного и предельного спиртов. Те же разведочные опыты пока-

зали, что гидрогенизация акролеина и кротонового альдегида идет только по направлению I-I; в основном по тому-же пути идет и гидрогенизация коричного альдегида, хотя на промежуточных стадиях процесса обнаруживается присутствие следов коричневого спирта.

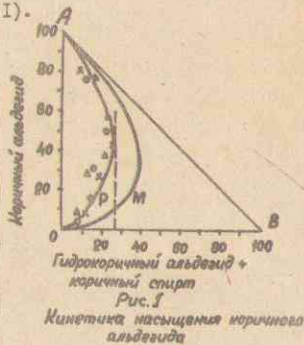
В экспериментальной части работы первым объектом исследования являлся коричный альдегид. Для смесей коричневого, гидрокоричного альдегидов с коричневым спиртом был разработан следующий метод анализа: отобранная по ходу гидрогенизации проба делилась на три равных части, каждая из которых полярографировалась в различных условиях: первая - в 0,1 н. NH_4Cl и 50% спирте, причем получается суммарная волна всех трех компонентов; вторая - в 0,1 н. *NHCl* и 50%-ном спирте - волна только коричневого спирта; и третья часть полярографируется после осаждения обоих альдегидов 2-4-динитрофенилгидразином в солянокислой среде; при этом определяется неустойчивый в реакцию избыток осадителя, что дает возможность определить суммарное количество обоих альдегидов. На основании показателей полярографирования рассчитывался состав смеси.

Анализ отобранных образцов одного из опытов дал результаты, представленные в табл. I.

Таблица I.

№ проб:	Расход: H_2 в %:		Концентрация компонентов мМол			Концентрация компонентов %				
	к	теорет:	к.а.:	г.к.а.:	к.о.:	г.к.о.:	к.а.:	г.к.а.:	к.о.:	г.к.о.
1	0	4,75	0	0	0	100	0	0	0	0
2	9,1	3,78	0,62	0,106	0,294	78,5	13,0	2,8	6,2	
3	24,0	2,26	1,49	0,100	0,90	47,7	31,3	2,1	18,9	
4	40,3	2,04	1,26	0,100	1,35	43,1	26,5	2,1	28,3	
5	58,4	1,76	0,84	0,085	2,11	37,0	17,7	0,8	44,5	
6	78,6	1,26	0,54	0,018	2,38	26,5	11,3	0,4	71,8	
7	95,0	0,47	0,33	0	3,95	9,8	6,9	0	83,3	

На график для определения степени селективности процесса или, другими словами, показателя распределения водорода между коричным и гидрокоричным альдегидами наносили содержание в гидрозиназах коричного альдегида (к.а.) и суммарного содержания гидрокоричного альдегида с коричным спиртом (г.к.а. и к.с.). Содержание гидрокоричного спирта не находит себе отражения на графике, поскольку он в реакции гидрогенизации не участвует и является "инертной примесью" (рис.1).



Полученная плавная кривая АРМ говорит о предпочтительном насыщении гидрокоричного альдегида по сравнению с коричневым.

Значение α (коэффициента распределения водорода) рассчитано графоаналитическим методом по отношению площадей:

$$\alpha = \frac{\text{пл. АВОРА}}{\text{пл. АРОА}} = \frac{0,5809}{0,2576} = 2,06.$$

Для экстремальной точки найдено $X_{ex} = 27$ и $Y_{ex} = 52$, отсюда $\alpha = \frac{52}{27} = 1,93$ и, наконец, расчетным способом получено

$$\alpha = 1,75.$$

Найденные тремя различными методами значения α (2,06; 1,93 и 1,75) достаточно близки между собой, так что можно без большой

ошибки считать, что скорость насыщения гидрокоричного альдегида в условиях наших опытов (Pd-катализатор, $t = 25^{\circ}\text{C}$) приблизительно вдвое больше скорости насыщения коричневого альдегида.

Такое явление, когда мононепредельное соединение гидрируется быстрее, чем двунепредельное, представляется на первый взгляд странным, однако явления такого рода отмечались в литературе и до нас.

Вторым изученным альдегидом был акролеин. Ни на одной стадии процесса не было обнаружено даже следов алилового спирта; следовательно, в смеси необходимо определять только акролеин и пропионовый альдегиды. Для этого была разработана следующая методика: исследуемая смесь полярографировалась в 0,1 н. LiCl; первая волна, получающаяся на полярограмме, отвечает содержанию акролеина, а вторая — сумме акролеина и пропионового альдегида.

Анализ отобранных образцов одного из опытов по гидрированию акролеина дал следующие результаты, представленные в табл.2.

Таблица 2.

№ № проб:	Расход H_2		Концентрация компонентов, мм/л			Концентрация компонентов, в %		
	мл	%	акролеин	пропионовый альдегид	пропионовый спирт	акролеин	пропионовый альдегид	пропионовый спирт
1	0	0	4,82	-	-	100	-	-
2	21,05	8,8	3,94	0,74	0,14	81,7	15,7	2,6
3	48,27	18,0	3,27	1,22	0,33	67,8	26,0	6,2
4	66,79	27,8	2,60	1,58	0,64	58,9	38,6	12,5
5	91,79	38,2	1,88	2,00	0,94	39,0	42,6	18,4
6	118,45	49,8	1,16	2,42	1,24	24,1	51,5	24,4
7	147,02	66,1	0,55	2,48	1,84	11,4	51,5	37,0
8	177,78	78,9	0,12	2,08	2,62	2,5	44,3	58,2
9	211,11	87,8	0	0,92	3,90	0	19,6	80,4
10	282,92	96,3	0	0	4,82	0	0	100

На график рис.2 для определения селективности процесса нанесены показатели трех опытов, характеризующие содержание альдегидов на разных стадиях процесса. По отношению площадей находим показатель селективности

$$\alpha = \frac{\text{пл. } ABOQA}{\text{пл. } ABOA} = \frac{0,2495}{0,5357} = 0,466$$

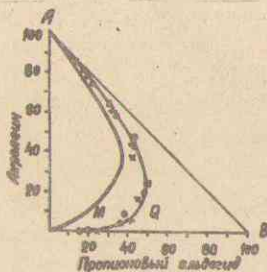


Рис.2
Кинетика насыщения акролеина

Этот показатель, найденный расчетным путем, равен 0,460. Сходимость этих цифр достаточно хороша, а значение α показывает, что акролеин в условиях наших опытов гидрируется по этиленовой связи с превращением в пропанонный альдегид приблизительно вдвое быстрее, чем пропанонный альдегид по карбонилу с превращением в пропанол.

Третьим объектом исследования явился кротоновый альдегид. Кротоновый и масляный альдегиды, которые находятся в смеси в разные моменты гидрогенизации, полярографически определяются в 0,02M водном растворе LiOH.

Масляный альдегид дает в этих условиях одну волну с потенциалом полувысокой теми-же, как у второй волны кротонового альдегида.

Анализ образцов проб, отобранных по ходу одного из опытов гидрогенизации кротонового альдегида, приведен в табл.3 и на рис. 3.

Таблица 3.

№ п/п проб	Расход H ₂		Концентрация компонентов, мМ/л			Концентрация компонентов, в %		
	мл	%	крото-альдегид	масля-альдегид	бутанол	крото-альдегид	масля-альдегид	бутанол
I	0	0	5,00	0	0	100	0	0
2	21,05	8,2	8,94	1,06	0	78,8	21,7	0
III	48,27	16,9	8,28	1,61	0,16	64,6	32,2	3,2
4	66,79	26,4	2,47	2,26	0,27	49,4	45,2	5,4
5	91,79	35,2	1,52	3,10	0,38	80,4	62,0	7,6
6	118,45	46,2	0,82	3,68	0,55	16,4	72,6	11,0
7	147,02	57,8	0	4,01	0,99	0	80,2	19,8
8	165,48	64,5	0	3,48	1,52	0	69,6	30,4

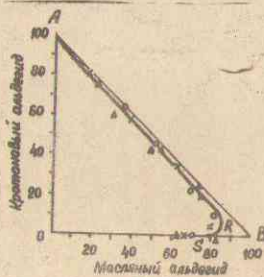


Рис.3
Кинетика насыщения кротонового альдегида

Показатель распределения водорода, полученный из отношения площадей равен -

$$\alpha = \frac{\text{пл. } ABCA}{\text{пл. } ABCO} = \frac{0,0446}{0,7512} = 0,059.$$

Найденное расчетным методом значение $\alpha = 0,060$ очень близко к полученному из отношения площадей.

Из рис. 3 и по значению величины α видно, что гидрогенизация кротонового альдегида идет с высокой степенью селективности. На значительном протяжении процесса гидрируется только этиленовая связь. Когда же в реакционной смеси накапливается весьма значительное количество масляного альдегида, его участие в процессе становится заметным. К моменту, когда накапливается около 80% масляного альдегида, кротонового практически вовсе не остается, и далее, процесс гидрогенизации идет по прямой SO за счет гидрогенизации по карбонильной группе.

Последняя глава работы посвящена обсуждению результатов экспериментальной части ее. В ней отмечается, что насыщение всех трех альдегидов идет, в основном, по одной и той же схеме: непредельный альдегид \rightarrow предельный альдегид \rightarrow первичный спирт, т.е. в первую очередь за счет этиленовой связи, однако с весьма различными скоростями и с резко различной селективностью.

Несмотря на огромную разницу в значениях коэффициентов расщепления водорода у двух алифатических альдегидов (у акролеина он в 8 раз больше, чем у кротонового альдегида), все же им присуща одна общая черта: этиленовая связь гидрируется предпочтительнее карбонильной группы, и потому $\alpha < 1$. У коричного же альдегида $\alpha > 1$, в соответствии с чем карбонил гидрируется быстрее этиленовой связи.

На рис. 4, 5, 6 даны кривые насыщения трех альдегидов, построенные по экспериментально найденным точкам и теоретические кривые,

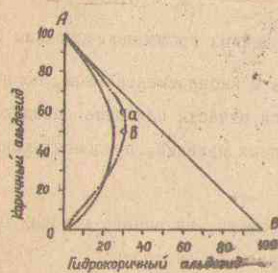


Рис. 4
Кинетические кривые насыщения
коричного альдегида
— теоретическая,
— эмпирическая

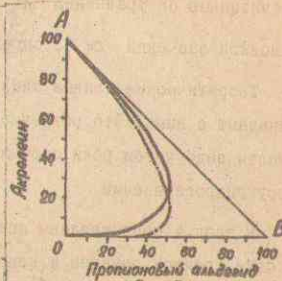


Рис. 5
Кинетические кривые насыщения
акролеина
— теоретическая,
— эмпирическая

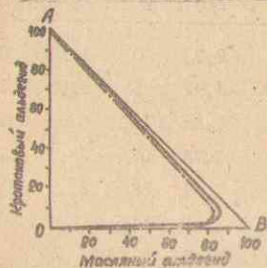


Рис. 6
Кинетические кривые насыщения
кротонового альдегида
— теоретическая,
— эмпирическая

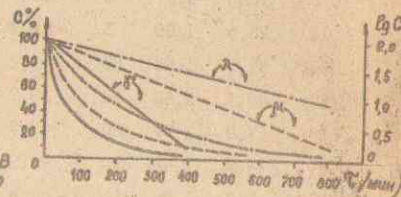


Рис. 7
Кинетические кривые: C-T по нумерованной шкале
г/г C-T по первому порядку.
— акролеин,
— коричный альдегид,
— кротоновый альдегид

рассчитанные по уравнению $x = \frac{y}{\alpha - 1} [1 - (0,01y)^{\alpha - 1}]$ с подстановкой значений α , определенных графоаналитическим методом.

Теоретические кривые близки к экспериментальным, но не совсем совпадают с ними. Это объясняется отчасти ошибками определений и отчасти недоучетом роли сорбционных явлений, предшествующих процессу гидрогенизации.

В табл. 4 попоставлены показатели, на основе которых определены были порядок реакции и константы ее скорости:

Таблица 4.

Кориичный альдегид			Акролеин			Кротоновый альдегид		
τ	C	lg C	τ	C	lg C	τ	C	lg C
0	100	2,0	0	100	2,0	0	100	2,0
10	78,5	1,89	5	88,2	1,92	5	81,0	1,91
80	47,7	1,68	85	71,2	1,85	15	60,4	1,78
180	48,1	1,68	90	58,7	1,78	37	38,5	1,59
800	37,0	1,57	180	40,7	1,61	88	21,9	1,34
480	26,5	1,42	290	26,8	1,43	247	6,1	0,79
600	9,8	0,99	405	12,8	1,11			
			570	2,6	0,41			

На основании этих показателей были построены графики (на рис. 7), связывающие концентрации альдегидов в реакционной смеси со временем, протекившим от начала процесса. Каждому из изученных альдегидов соответствует две линии: одна - построенная по уравнению реакций нулевого порядка (C - τ) и другая - по уравнению реакции первого порядка (lg C - τ). Из формы этих линий четко определяет-

ся, что насыщение этиленовой связи в непредельном альдегиде идет по уравнению реакции первого порядка. Измерив углы, образованные прямыми $lg C - \tau$ с осью абсцисс с учетом соотношения масштабов определяем по их тангенсам константы скорости реакции $K = - \tau g y$.

Найденные значения константы скорости полунасыщения трех изученных непредельных альдегидов в сопоставлении с показателями селективности процесса их гидрирования представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Альдегид	α	K · 10 ⁻⁸
Кориичный	2,069	2,77
Акролеин	0,466	4,54
Кротоновый	0,059	10,92

Из таблицы видно, что, чем больше значение показателя селективности α , тем меньше константа скорости полунасыщения непредельного альдегида. Это совершенно закономерно, так как, чем больше значение " α ", тем быстрее идет насыщение предельного альдегида, т.е. быстрее идет гидрогенизация по карбонильной группе.

Это значит, что тем меньше водорода приходится на долю этиленовой группы, тем медленнее идет превращение непредельного альдегида в предельный, тем меньше значение "K".

Однако не нужно думать, что соотношение значений "K" для ряда альдегидов обратно пропорционально соотношению значений " α ". В данном случае можно говорить только о некоторой общей тенденции, что и проявляется в соотношениях: $\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3 = 35 : 8 : 1$.

$$K_1 : K_2 : K_3 = 1 : 1,8 : 8,9.$$

Из сказанного можно сделать еще одно заключение: присутствие в растворе, кроме исходного непредельного соединения, еще одного

непредельного соединения (в нашем случае продуктов полугидрирования) изменяет характер процесса насыщения исходного вещества.

Скорость реакции и константа ее была-бы иной, значительно большей, если бы оно гидрировалось в отсутствие конкурента.

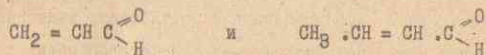
Сказанное в равной мере относится и к условиям гидрогенизации продукта полунасыщения (в нашем случае, предельного альдегида). Скорость его превращения в присутствии соединения с двумя центрами ненасыщенности будет иной, чем в отсутствие конкурентов.

Таким образом, каждое из двух сопричастующих непредельных соединений ингибирует процесс насыщения второго, занимая часть активных центров на поверхности катализатора.

Последний вопрос, освещенный в диссертации, это вопрос о причинах различного поведения в процессе их гидрогенизации трех альдегидов, построенных по общему плану.

Конечно, такой причиной являются различия в деталях строения молекул этих альдегидов, несмотря на общность плана. В соответствии с учением А.М.Бутлерова, каждая деталь строения молекулы так или иначе отражается на поведении молекулы в целом и отдельных группировок и атомов в ней.

При сравнении двух алфатических альдегидов - акролеина и кротонового:

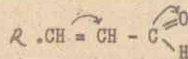


видно, что у обоих альдегидов по одну сторону от двойной связи лежат одинаковые группировки $-\text{CH} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$, а по другую разные:

$\text{CH}_2 =$ и $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} =$. Очевидно, повышенная реакционная способность кротонового альдегида по сравнению с акролеином (большая

константа скорости насыщения этиленовой связи) должна обуславливаться именно заменой метиленовой группы на метилметильную.

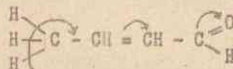
В α, β -непредельных альдегидах двойная углерод-углеродная связь находится в сопряжении с двойной углерод-кислородной связью карбонила. В таких соединениях π -электронное облако этиленовой связи смещается в сторону наиболее электроотрацательного атома - кислорода, что может быть представлено такой схемой:



Поведение такой молекулы зависит от поведения группы "R" (в нашем случае $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$). В случае акролеина электронное облако распределяется между всеми атомами сопряженной системы:



В случае кротонового альдегида углерод-углеродная двойная связь оказывается сопряженной с электроакцепторной группой - карбонилем, и электродонорной метильной группой:



В кротоновом альдегиде этиленовая связь является электродонором по отношению к фенилу и к карбонилу. По-видимому, здесь имеет место такое смещение электронной плотности:



В результате смещения электронов по двум направлениям элект-

ронная плотность на углеродных атомах этиленовой группировки в коричном альдегиде должна свестись к минимуму.

Эти соображения о строении молекул трех альдегидов говорят о том, что наибольшая электронная плотность присуща этиленовой связи кротонового альдегида, она меньше у акролеина и еще меньше у коричневого альдегида. Именно в такой последовательности падают константы скорости гидрогенизации этих альдегидов и возрастает показатели селективности их насыщения.

Из сказанного можно сделать следующие выводы:

1. Исследована кинетика каталитической гидрогенизации трех α, β -непредельных альдегидов: акролеина, кротонового и коричневого. Установлено, что в основном процессе идет по схеме: непредельный альдегид \rightarrow предельный альдегид \rightarrow первичный спирт.
2. Только в случае кротонового альдегида процесс идет почти строго селективно с преимущественным насыщением этиленовой связи. В случае акролеина одновременно гидрируются непредельный и предельный альдегиды, причем скорость насыщения этиленовой связи почти вдвое превышает скорость превращения карбонила в карбинол. Обратное отношение скоростей наблюдается в процессе гидрирования коричневого альдегида: здесь реакция по карбонилу идет почти вдвое быстрее, чем по этиленовой связи.
3. Определены показатели селективности процессов графоаналитическим и расчетным методами. Они равны 0,059 - для кротонового альдегида, 0,466 - для акролеина и 2,069 - для коричневого альдегида.

4. Установлено, что процесс насыщения этиленовой связи протекает, как реакция первого порядка с константами скорости соот-

ветственно 10,92; 4,54 и 2,77.

5. Теоретические кинетические кривые близки к эмпирическим, но не вполне с ними совпадают, что объясняется ошибками опытов и недоучетом влияния избирательной сорбции на концентрацию реагирующих веществ на поверхности катализатора.

6. Высказаны соображения о влиянии структуры электронного облака в молекулах трех альдегидов на скорость и селективность процесса гидрогенизации каждого из них.

Основное содержание диссертационного материала было опубликовано в статьях:

1. Кинетика гидрогенизации α, β -непредельных альдегидов. Узб.Хим.Ж. № 2, 1969 г.
2. Полярнографическое исследование каталитической гидрогенизации α, β -непредельных альдегидов. Ж. Изв. ВУЗ'ов, Серия "Химия и химическая технология" (в печати)

Материалы диссертации были доложены:

1. На X научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава Андijanского Гос.Пед.Ин-та, ноябрь 1967 г. г. Андijan.
2. На XXII научно-теоретической и технической конференции профессорско-преподавательского состава ТашПИ, ХТФ, апрель, 1968 г. г. Ташкент.
3. На второй научно-теоретической республиканской конференции молодых ученых и аспирантов, посвященной 50-летию Ленинского комсомола, май 1968 г., г. Андijan. Центральная научная

БИБЛИОТЕКА

Андижан науц Киргизской ССР

Р06369 . Подписано к печати 21/II-69года.
Заказ № 133. Объем 1,25 печ.листа. Тираж 200 экз.

Отпечатано на ротаринте в типографии ТашПИ.
г.Ташкент,Якуба Коласа,16.