

3. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш., Эффективный каталитический способ получения изомера диамантана // Eurasian chem.- Tech. Journal, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, 2002, №4, P.201-222.
4. Омаркулов Т.О., Жаманаев Е.К., Нургожаев К.Х. Гидрогенолиз «бинора-с» на нанесенных платиновых катализаторах под давлением водорода. // Ж. Физическая химия, 1993, т.67, №5, с.944-947.

### ДИАМАНТАН ИЗОМЕРІН КАТАЛИТИКАЛЫҚ СИНТИЗДЕУДІҢ ИНОВАЦИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Т.О. Омарқұлов, Қ.С. Құлажанов, М.Ш. Сүлейменова

*«Бинор-с» пентациклотетрадеканга гидрогенолиздеу реакциясында наноөлшемді платина катализаторларының (0,1% Pt/C) белсенділігі мен талғамдылығы зерттелген. Нәтижесінде, бұл катализатордың белсенділігі полидисперстік платина катализаторына қарағанда 10 есе жоғары екендігі көрсетілген (үрдістің 100% талғамдылығында).*

### THE INNOVATIVE TECHNOLOGY OF CATALYTIC SYNTHESIS OF ISOMER DIAMANTANA

K.S. Kulazhanov, T.O. Omarkulov, M.Sh. Suleimenova

*The activity and selectivity nanosized platinum catalysts (0,1% Pt/C) in reaction hydrogenolysis "binor-s" in pentatsiklotetradekan is studied: It is shown that the activity of this catalyst is 10 times higher than that of a similar polydisperse contact (at 100 % selectivity of process).*

УДК 541.128

### ГИДРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ НА Pd-ЧЕРНИ В УНИВЕРСАЛЬНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

К.С. Кулажанов, Т.О. Омаркулов, М.Ш. Сулейменова

Алматинский технологический университет, Алматы, РК, e-mail: [atukz@mail.ru](mailto:atukz@mail.ru)

*Обсуждены основные кинетические закономерности и механизмы гидрирования гексена-1, гептена-1 и циклогексена в присутствии Pd-черни при различных значениях рН и давления водорода. Показано, что в зависимости от химического строения гидрируемого соединения, рН среды и давления водорода в реакции гидрогенизации принимает участие водород, имеющий различную прочность связи с катализатором.*

Известно, что одним из решающих факторов в осуществлении жидкофазных гидрогенизационных процессов является рН-среды [1, 2]. Влияние рН-среды и состава буферного раствора на процесс жидкофазной гидрогенизации в условиях атмосферного давления подробно изучено в работах Геришера, Форести и Сокольского с сотрудниками [1]. Однако в известной нам литературе влияние этого фактора на процесс каталитической гидрогенизации под давлением водорода практически не освещено.

Между тем вопрос о влиянии рН-среды на кинетику и механизм каталитической гидрогенизации под давлением водорода интересен как с теоретической, так и практической точек зрения. Такие исследования позволяют не только сделать вполне обоснованные предположения о механизме каталитических реакций, но и способствуют подбору селективных и эффективных катализаторов для осуществления гидрирования в препаративных или производственных целях [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение влияния рН-среды на процесс жидкофазной гидрогенизации алкенов различного строения в присутствии палладиевой черни под давлением водорода.

Особенностью данной работы является изучение кинетических закономерностей в достаточно широком интервале давлений от 0,1 до 15,0 МПа. Для решения поставленных задач нами была использована специальная кинетическая установка «КУВД», позволяющая измерять скорость гидрирования по поглощению водорода в единицу времени при любом постоянном давлении и температурах от 273 до 473К.

Гидрирование гексена-1, гептена-1 и циклогексена проводилось в универсальном буферном растворе Бриттона-Робинсона. В качестве катализатора использовалась Pd-чернь, приготовленная по

методу Фрамтона. Анализы выполнялись на хроматографе «Хром-4». В отдельных случаях для уточнения механизма реакции применялись методы ЯМР, ИК-спектроскопии и БЭТ.

Особое внимание при осуществлении эксперимента уделялось исключению влияния диффузионных факторов на наблюдаемую кинетику процесса. Условия перемешивания были выбраны такие, чтобы скорость реакции, измеряемая по скорости поглощения водорода, не зависела от интенсивности и амплитуды качания (650-750 качаний в минуту при амплитуде 11 см). В таких условиях скорость реакции была прямо пропорциональна количеству катализатора (в пределах 3-4 кратного его увеличения, гидрирование гексена-1, гептена-1 и циклогексена). Это указывает о протекании реакции в условиях, свободных от внешних диффузионных преград, т.е. во внешнекинетической области.

Из наших экспериментальных данных следует, что при заданном давлении водорода (2,0-10,0 МПа) скорости гидрирования гексена-1 и гептена-1 падают в 3-4 раза с уменьшением концентрации водородных ионов в растворе ( $pH = 2,4 - 13,8$ ) и при достижении  $pH \geq 10,8$  (гексен-1) и  $pH \geq 13,8$  (гептен-1) гидрирование почти прекращается. В случае гидрирования циклогексена с ростом  $pH$  от 2,4 до 6,8 скорость реакции практически не изменяется. Дальнейшее увеличение  $pH$  больше 6,8 сопровождается падением скорости гидрирования. Следовательно, даже при гидрировании одного и того же типа химической связи (этиленовой) под давлением водорода (2,0-10,0 МПа) зависимость скорости реакции от  $pH$  может быть различной с изменением строения гидрируемого соединения (гексена-1, гептена-1 и циклогексена).

Снижение скорости реакции в щелочной среде удовлетворительно объясняется увеличением энергии связи  $Pd-H$  и замедлением процессов адсорбции и атомизации водорода (уменьшением скорости  $H_{(p)} \rightarrow H_{(адс.)}$ ) [1]. Следовательно для гидрирования гексена-1, гептена-1 и циклогексена в выбранных нами условиях независимо от давления водорода более благоприятным является водород с меньшей энергией связи его с поверхностью палладия (кислая или нейтральная среда). Анализируя литературные и собственные данные, можно сделать следующий вывод: в зависимости от строения вещества для гидрирования изученных алкенов необходим водород с определенной энергией связи его с палладием.

Из литературных данных известно, что при атмосферном давлении водорода скорость гидрирования этиленовых соединений падает с ростом  $pH$  и при энергии связи  $Me-H$  выше определенного значения реакция не идет. Следовательно, если увеличение давления водорода в достаточной степени уменьшает энергию связи  $Me-H$ , то значение  $pH$ , при котором гидрирование прекращается, должно быть различным при 0,1 и 10,0 МПа.

Из наших экспериментальных данных следует, что при гидрировании гексена-1 на палладии с ростом давления водорода от 0,1 до 10,0 МПа  $pH$ , при котором реакция прекращается, заметно сдвигается в сторону более щелочного раствора и соответственно равно 10,8 (0,1 МПа), 11,2 (2,0 МПа) и 12,4 (10,0 МПа). Следовательно, нами впервые экспериментально показано, что при гидрировании гексена-1 на палладии в выбранных условиях повышение давления водорода уменьшает энергию связи его с поверхностью катализатора [4].

Рассмотрим основные кинетические закономерности, наблюдаемые при гидрировании изученных алкенов на палладии в выбранных нами условиях. Так, при гидрировании гексена-1, гептена-1 и циклогексена независимо от  $pH$  среды с повышением давления в каталитической системе наблюдается смена порядка реакции по водороду от первого до нулевого (таблица 1).

Таблица 1. Гидрирование алкенов на Pd-черни в универсальном буферном растворе под давлением водорода.

Гидрируемые вещества	Значение $pH$	Скорость реакции гидрирования ( $W_{уд.}$ , мл/мин · 10 <sup>2</sup> )				$P_{H_2}^0$ , МПа	Порядок реакции по веществу
		$P_{H_2} = 2,0$ МПа		В области нулевого порядка по $H_2$			
		На 1 м <sup>2</sup>	На 1 г	На 1 м <sup>2</sup>	На 1 г		
гексен-1	2,4	4,00	240,0	7,77	466,6	6,0	0
	4,6	2,44	146,6	6,22	373,3	6,0	0
	6,8	1,33	80,0	4,00	240,0	6,0	0
гептен-1	2,4	2,22	133,3	4,00	240,0	6,0	0
	6,8	0,88	80,0	1,33	80,0	6,0	0

циклогексен	2,4	1,22	73,3	1,77	106,6	4,0	0,1
	6,8	1,05	63,3	1,66	100,0	4,0	0,1
	10,2	0,61	36,6	1,11	66,6	4,0	0,1

Влияние концентрации субстрата на скорость гидрирования изученных алкенов проявляется однозначно (порядок реакции по субстрату нулевой или близок к нулевому) и не зависит от строения алкенов, рН среды и давления водорода (таблица 1).

Рассмотрение экспериментальных данных по гидрированию изученных алкенов в зависимости от конкретных условий опыта на палладии при  $pH = \text{const}$  приводит к следующим видам кинетических зависимостей:

1) Область первого порядка по водороду и нулевого по непредельному соединению:

$$W = kP_{H_2}^n \quad (1) \quad \text{при } 1 < P_{H_2} < P_{H_2}^0, \text{ где } n \approx 1.$$

2) Область суммарного нулевого порядка по обоим компонентам:

$$W = k \quad (2) \quad \text{при } P_{H_2} \geq P_{H_2}^0$$

Рассмотрение литературных и экспериментальных данных позволяет сделать некоторые предположения относительно механизма гидрирования изученных алкенов в свете представлений Сокольского Д.В. (четыре механизма гидрирования в растворе [1]).

Так, полученным кинетическим закономерностям - первый порядок по водороду и нулевой по непредельному соединению отвечают механизму, согласно которому гидрирование алкенов протекает на поверхности, покрытой непредельным соединением (о чем свидетельствует нулевой порядок по веществу), а степень заполнения поверхности водородом не достаточно велика. Порядок по веществу, как следовало ожидать, близок к нулевому. Лимитирующей стадией процесса, вероятно, будет активация водорода (точнее, растворение водорода в палладии или скорость выхода растворенного водорода ( $H^+$ ) к поверхности палладия). Кинетическое уравнение в данном случае выводится из основного уравнения адсорбционной теории гидрогенизации А.А. Баландина и записывается в виде:

$$W = k^0 P_{H_2}^n \quad (1) \quad \text{при } 1 < P_{H_2} < P_{H_2}^0, \text{ где } k^0 = kss' \frac{bg}{b}$$

При увеличении водорода выше  $P_{H_2}^0$  меняется наблюдаемая кинетика процесса (суммарный нулевой порядок по обоим компонентам). Предполагая, что повышение давления водорода выше  $P_{H_2}^0$  ведет к максимальному насыщению поверхности катализатора водородом можно получить следующее кинетическое уравнение:

$$W = k^0 \quad (2) \quad \text{при } P_{H_2} \geq P_{H_2}^0, \text{ где } k^0 = kss'$$

В этом случае в полном согласии с экспериментом наблюдается суммарный нулевой порядок и реакция, по-видимому, начинает лимитироваться стадией распада полугидрированного комплекса. Нами показано, что при  $pH = \text{const}$  наблюдаемые кинетические закономерности в области первого порядка по водороду и нулевого по веществу, а также в области суммарного нулевого порядка по обоим компонентам удовлетворительно описываются уравнениями (1) и (2) [5]. Следует отметить, что вышеуказанное рассуждение справедливо при  $pH = \text{const}$ , так как зависимость скорости реакции от рН является сложной и определяется, как было показано, химическим строением изученных алкенов.

Как показывают наши экспериментальные данные, повышение давления водорода от 2,0 до 8,0 МПа и рН подавляют процесс изомеризации гексена-1 и гептена-1, что, по-видимому, обусловлено наряду с другими факторами изменением энергии связи Me-H (таблица 2).

Таблица 2. Состав катализата, полученного при неполном гидрировании гексен-1 и гептена-1 ( $A_{H_2} = 800$  мл) на Pd-черни (0,003г) в универсальном буферном растворе (25 мл) при 303К под давлением водорода.

Значение рН	$P_{H_2}$ , МПа	Поглощение $H_2$ , моль	Выход продуктов реакции, %				
			гексен-1 (гептен-1*)	гексен-2 (гептен-2*)		гексен-3 (гептен-3*)	гексан (гептан)
				цис	транс		

гексен-1							
2,4	2,0	0,5	6,1	11,5 6,5	30,3	1,5	50,6
	8,0	0,5	10,0		25,2	1,5	56,8
6,8	2,0	0,5	31,5	7,9 5,4	17,1	-	43,5
	8,0	0,5	42,8		10,3	-	41,5
гептен-1							
2,4	2,0	0,5	5,7	12,4	36,2	1,7	44,0
	8,0	0,5	6,8	10,1	28,7	1,5	52,9
6,8	2,0	0,5	5,2	10,9 9,8	32,6	1,2	50,1
	8,0	0,5	5,0		27,5	1,4	56,3

Следовательно, варьируя давление водорода и pH среды, можно регулировать степень изомеризации и миграции изученных олефинов.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

- 1) Произведена качественная и количественная оценка энергии связи Me-H при гидрировании гексен-1 и гептена-1 и циклогексена в присутствии Pd-черни при различных значениях pH и давлении водорода.
- 2) Показано, что в зависимости от химического строения гидрируемого соединения, pH среды и давления водорода в реакции гидрогенизации принимает участие водород, имеющий различную прочность связи с катализатором.
- 3) Обсуждены основные кинетические закономерности и механизмы гидрирования изученных алкенов с учетом изменения концентрации водорода и привлечения данных по влиянию pH среды на скорость реакции гидрирования.
- 4) Установлено, что экспериментально найденным кинетическим закономерностям гидрирования исследованных алкенов на Pd-черни могут отвечать определенные механизмы (второй механизм из четырех), предложенных Д.В. Сокольским.

### Литература

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979.-369с.
2. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы / перевод с англ.- М.: Мир, 1973.- 385с.
3. Омаркулов Т.О., Сокольский Д.В. Гидрирование под давлением водорода. – Алма-Ата: Наука, 1986.- 192с.
4. Сокольский Д.В., Джарикбаев Т.К., Омаркулов Т.О. Влияние давления водорода на энергию связи палладий-водород // Вестник АН КазССР, 1979.- №2. – С.67-69.
5. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Баяхметова Б.Т., Ибрашева Р.К. Жидкофазное гидрирование органических соединений на Pd-, Pt- и Rh-черни в буферном растворе под давлением водорода // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. – Алматы, 2006.- с.х.- №4 (44).- С.93-97.

### СУТЕГІ ҚЫСЫМЫНДА Pd-ҚАРАЙШЫҒЫНЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН ӘМБЕБАП БУФЕРЛІ ЕРІТІНДІДЕ АЛКЕНДЕРДІ ГИДРЛЕУІ

Қ.С. Құлажанов, Т.О. Омарқұлов, М.Ш. Сүлейменова

Әртүрлі pH және сутегі қысым жағдайында Pd-қарайшығы қатысуымен гексен-1, гептен-1 және циклогексенді гидрлеу реакциясының негізгі кинетикалық заңдылықтары мен механизмдері талдалынған. Гидрленетін қосылыстың химиялық құрылымына, ортасының pH-на және сутегінің қысымына тәуелді гидрогенизациялау реакциясына катализатормен әртүрлі беріктікте байланысқан сутегінің қатысатыны көрсетілген.

### THE HYDROGENATION OF ALKENES ON Pd- BLACKEN IN A UNIVERSAL BUFFER SOLUTION UNDER HYDROGEN PRESSURE

K.S. Kulazhanov, T.O. Omarkulov, M.Sh. Suleimenova

Discussed the basic mechanisms and kinetics of the hydrogenation of 1-hexene, heptene-1 and cyclohexene in the presence of Pd-mob at different pH values and hydrogen pressure. It is shown that, depending on the chemical structure of hydrogenated compounds, pH and the hydrogen pressure in the hydrogenation reaction involved hydrogen, which has a different strength of bonding with the catalyst.