

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ
СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 I 1985

Восстановление органических ненасыщенных соединений представляет большой интерес [1, 2]. В литературе имеется много работ, в которых изучено восстановление $C=C$ группы в углеводородах или $C=O$ группы в альдегидах и кетонах на различных благородных металлах с помощью молекулярного водорода [3, 4]. При этом в первом случае образуются насыщенные углеводороды, а во втором — насыщенные спирты.

В работах [5—7] показано каталитическое действие гидридов в различных процессах, протекающих в присутствии водорода. В частности, в [5, 6] показано, что водород, активированный на гидридных катализаторах, может мигрировать и вступать в реакцию с соседними молекулами, приводя к низкотемпературному восстановлению сульфидных и оксидных соединений. В [7] показано, что активированный этим же методом водород может мигрировать и на различных инертных поверхностях и при сравнительно низких температурах вступать в реакцию с C_2H_4 и O_2 .

В настоящей работе изучено восстановление альдегидной — $C=O$ группы методом спилловера водорода. В качестве катализатора использован сложный гидрид интерметаллидов ($ZrNiH_3$), инертной насадкой являлся цеолит (фожазит). В работе изучено влияние температуры и концентрации ацетальдегида на процесс гидрогенизации.

Методика эксперимента аналогична использованной в [5]. Реактор изготовлен из пирексовой трубки и установлен вертикально в электропечь. Слой порошка активного компонента толщиной 3—5 мм насыпался на пирексовую сетку, расположенную в реакторе. На катализатор насыпался слой инертного носителя цеолита. Размеры частиц составляли 0,2 мм.

Струя водорода до поступления в реакционную зону разделялась на две части. Первая часть со скоростью 10 $см^3/мин$ подавалась снизу через активный компонент в зону реакции. Вторая часть поступала в ловушку с ацетальдегидом, насыщалась парами последнего и через капилляр со скоростью 3 $см^3/мин$ поступала в зону инертного компонента. Парциальное давление альдегида в струе водорода регулировалось с помощью термостатирования ловушки с ацетальдегидом.

Воспроизводимые результаты получены после предварительной активации катализатора и инертного носителя.

Специальными опытами показано, что гидрогенизация ацетальдегида на фожазите в отсутствие катализатора не протекает.

На рис. 1 приведены данные по гидрогенизации ацетальдегида при разных температурах и постоянной концентрации альдегида в струе.

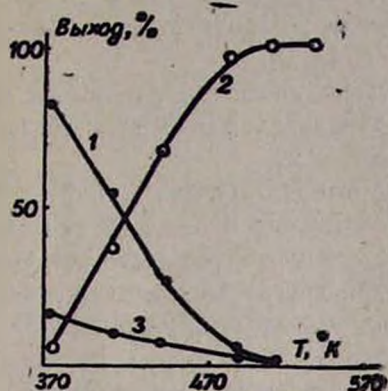


Рис. 1. Температурная зависимость выхода спирта (1), метана (2) и непрореагировавшего ацетальдегида, (3) $P_{CH_3CHO}^0 = 15 \text{ тор}$.

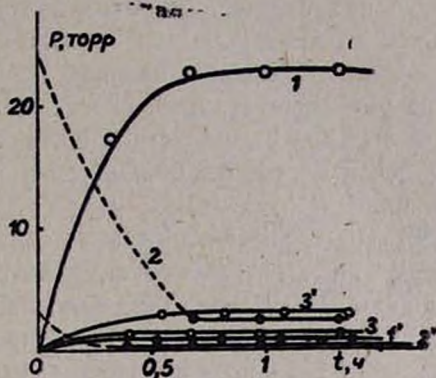
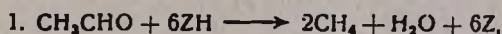
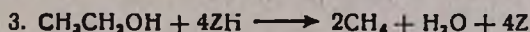
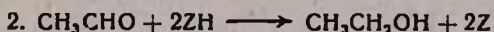


Рис. 2. Кинетические кривые накопления спирта (1, 1'), метана (3, 3') и расхода ацетальдегида (2, 2') при гидрогенизации ацетальдегида. 1', 2', 3' — при $P_{CH_3CHO}^0 = 3 \text{ тор}$, 1, 2, 3 — при $P_{CH_3CHO}^0 = 25 \text{ тор}$, $T = 410K$.

Интересно отметить, что при сравнительно низких температурах (например, при 375K) выход спирта составляет 80% от исходного альдегида. 15% альдегида остается непрореагировавшим. С повышением температуры наблюдается уменьшение выхода спирта и рост содержания метана. При температуре 500K практически весь альдегид превращается в метан и воду. Образование метана можно представить как по реакции



так и по последовательным реакциям



Для проверки того, образуется ли метан в этих условиях из спирта, нами проведены специальные опыты, в которых альдегид был заменен спиртом. При этих температурах наблюдалось образование метана. Это говорит в пользу последовательных реакций (2 и 3).

Таким образом, при низких температурах альдегид полностью превращается в спирт, а при высоких температурах — в метан. Попытки обнаружить промежуточные продукты (формальдегид и метанол) не увенчались успехом. В некоторых опытах в небольших количествах обнаруживался этан.

Изучение влияния концентрации ацетальдегида на процесс гидрогенизации проводилось при 410K. Парциальное давление ацетальдегида изменялось от 3 до 25 тор. На рис. 2 приведены кинетические за-

кономерности накопления этилового спирта, метана и расходования ацетальдегида при двух начальных парциальных давлениях альдегидов 3 и 25 тор.

Из приведенных данных видно, что при низких парциальных давлениях ацетальдегида выход метана больше (например, в условиях когда парциальное давление ацетальдегида составляет 3 тор, больше половины ацетальдегида превращается в метан).

С повышением начальной концентрации ацетальдегида выход метана уменьшается. В частности, при парциальном давлении ацетальдегида в 25 тор выход метана составляет около 2%.

Иная картина наблюдается в случае выхода этилового спирта. Если при $P_{\text{СН}_3\text{СНО}} = 3 \text{ тор}$ выход спирта составляет около 30% от израсходованного ацетальдегида, то при $P_{\text{СН}_3\text{СНО}} = 25 \text{ тор}$ он достигает 95%. Аналогичные результаты получаются и при других начальных концентрациях ацетальдегида. Это явление можно объяснить протеканием реакций 2 и 3. Действительно, в условиях, когда концентрация хемосорбированного активного водорода больше по сравнению с хемосорбированным альдегидом, процесс гидрогенизации продолжается до конца.

Таким образом, глубина гидрогенизации ацетальдегида является функцией как от концентрации ацетальдегида, так и от температуры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Калечиц, Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 246.
2. Ф. Дж. Макквиллин, Гомогенное гидрирование в органической химии, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 160.
3. J' A. Pajares, P. Reys, J. A. Oro, R. J. Sariego, Mol. Catal., 11, 181 (1981).
4. P. M. Relander, Catalytic hydrogenation over Platinum metals. Academ. Press., New York, 1967.
5. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 38, 268 (1985).
6. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 38, 507 (1985).
7. Е. А. Поладян, П. С. Гукасян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 274, 1417 (1984)

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 512—516 (1985 г.)

УДК 547.811+547.717

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ бис(4-МЕТИЛ-3-НИТРОЗО-4-ХЛОРТЕТРАГИДРОПИРАНА)

М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XI 1984

Присоединение нитрозилхлорида к олефинам, в частности, путем его генерирования *in situ* является одним из удобных методов получения вицхлорнитрозосоединений [1]. Хотя типы олефинов, вовлеченных