

РД  
352

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР.

ИНСТИТУТ ХИМИИ.

М.Ф.А. Бидова.

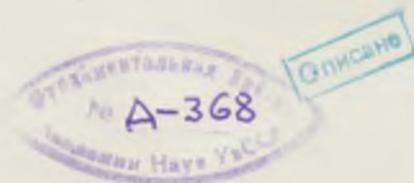
541.128

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ  
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ НА СКЕЛЕТНЫХ ЦИНКОВОМ  
И ЦИНК-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРАХ .

Диссертация на соискание  
ученой степени кандидата  
химических наук.

Научный руководитель: канд.хим.наук, доц.А.С.Султанов.

Научный консультант : доктор хим.наук Л.Х.Фрейдлин.



г.Ташкент.

1958 г.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

стр.

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	1
I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
О применении металлического цинка в качестве катализатора . . . . .	2
Каталитическое восстановление альдегидов и кетонов . . . . .	4
II. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ НА СКЕЛЕТНЫХ ЦИНКОВОМ И ЦИНК-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРАХ . . . . .	29
III. ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЦИНК-МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА . . . . .	49
IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ . . . . .	53
ВЫВОДЫ . . . . .	93
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	95

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Лаборатория органического катализа Института химии АН УССР проводит систематическое исследование по подбору катализаторов, необходимых для разработки методов получения полупродуктов и продуктов, имеющих промышленное значение на базе использования в качестве исходных продуктов местного сырья.

В 1952-1953 годах в лаборатории изучалось контактное восстановление фурфурола в спиртан с целью выявления путей широкого использования продуктов гидролизной промышленности республики. При этом ставилась задача выяснения возможности использования скелетных катализаторов на основе цинка.

Были испытаны ряд тройных цинк-медь-алюминиевых сплавов и двойные сплавы: медь-алюминиевый и цинк-алюминиевый, дающие после теплотной активации активные поверхности. Среди этих сплавов наиболее подходящим для восстановления фурфурола в спиртан оказался цинк-медь-алюминиевый сплав с весовым отношением компонентов соответственно 17 : 33 : 50 (1).

В задачу данной диссертации входили выяснение возможности применения этого контакта для восстановления других карбонильных соединений, изучение их поведения в условиях контактного восстановления, а также сравнение его активности с активностью цинк-алюминиевого катализатора (50:50). Наше исследование было посвящено изучению свойств указанных выше двух катализаторов на примерах восстановления некоторых предельных и непредельных альдегидов и кетонов.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1. О ПРИМЕНЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА В КАЧЕСТВЕ  
КАТАЛИЗАТОРА.

Каталитические свойства металлического цинка мало изучены. Возможно, что одной из причин недостаточного интереса исследователей к цинку является относительно высокая температура восстановления его окиси ( $500^{\circ}$ ) и низкая температура плавления металла. Эти свойства цинка и его окиси делают практически невозможным получение металлического катализатора в высокодисперсной форме обычным способом восстановления окиси. Другие методы приготовления цинкового катализатора также мало разработаны.

Шмидт приготовил цинковый катализатор восстановлением раствора хлористого цинка порошкообразным магнием (2). Активность этого катализатора в реакции гидрирования этилена была выше, чем у меди и ниже, чем у никеля.

В остальных работах изучалась активность мало-дисперсных форм цинка: пыли или стружки. Рибан показал, что при  $180^{\circ}$  на цинке из валерианового альдегида получается продукт конденсации (3). Найдено, что в присутствии цинковой пыли при красном калении метиловый спирт превращается в газ, содержащий 30% CO и 70%  $H_2$  (4).

Сабатье применил цинк для получения альдола из уксусного альдегида при  $100^{\circ}$ , ацетон на цинке гидриро-

вался в изопропиловый спирт с выходом 50% (5). Ипатьев и Балачинский (6) получили аналогичный результат при восстановлении ацетона в присутствии цинковой пыли при 200-300° и 130 атм.

Боресков и Свинько (7) изучали активность цинкостружки в реакции взаимодействия водорода с кислородом.

В различных патентах цинк упоминается в качестве составной части сложных катализаторов реакции гидрирования окиси углерода, углей и других веществ (8). Однако в качестве воскагеля цинк оказал дезактивирующее действие на палладиевый катализатор в реакциях гидрирования жиров и олеиновой кислоты (9).

Металлический цинк изучался также как катализатор для получения циклогексана из циклогексанола (10).

Были использованы цинксодержащие скелетные катализаторы. При применении цинк-медного катализатора (75:25) в реакциях восстановления нитробензола был получен анилин с выходом до 54% при 150° и 50 атм, а на никель-цинк-медном (3:3:1) выход анилина составил 92% (11). Наличие серебра и кадмия в цинковом катализаторе способствует восстановлению нитросоединения до оксимов (12). Медь-цинк-свинцовый катализатор дегидрирует изопропиловый спирт в ацетон с выходом 92% (13). Кобальт-цинковые сплавы (от 8:92 до 60:40) использовались для гидрирования и дегидрирования, гидрогениза и аминиро-

# ТАБЛИЦА ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФУРФУРОЛА

№ п/п	КОНТАКТ	ПОДАНО		СРОК РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА В МИНУТАХ	ТЕМПЕРАТУРА В °С	ПОЛУЧЕНО		ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ В КАТАЛИЗАТЕ
		Фурфурола в мл	Водорода в л			мл	% от фурфурола	
1	Сu-Ас (45:55)	30	30	60	350	7	21,6	7 мл фурфурола
2	МЕДНАЯ ПРОВОЛОКА	15	10	30	280	1,5	9,3	10 мл
3	СПЛАВ ДЕВАРДА: Zn-Cu-Ac (5:45:50)	20	15	60	300	9	41,6	4 мл
4	То же	15	15	30	250	8,5	52,4	
5	То же	15	10	15	250	6	37,0	
6	То же	15	15	30	225	8,5	52,4	
7	То же	15	10-12	30	450	8,0	50	
8	Zn-Cu-Ac (7,5:42:50)	15	25	30	225	10,0	61,7	
9	То же (10:40:40)	20	20	50	225	14	66,0	
10	То же	15	20	35	225	10	61,7	
11	То же	15	15	30	225	11	68	
12	Zn-Cu-Ac (12,5:37,5:50)	15	15	30	225	13	80	
13	То же (15:35:50)	15	20	30	225	13	80	
14	То же	25	35	60	225	21	80	
15	То же	30	35	60	225	26	80	
16	То же	35	50	90	225	31	82	
17	То же	40	60	80	225	35	85	
18	То же	50	90	120	225	43	80	
19	То же	100	180	190	225	74	68,4	17 мл фурфур спирта
20	Zn-Cu-Ac (17:33:50)	100	230	270	225	92	84,7	6 мл
21	То же	160	434	395	225	144	83,2	14 мл
22	То же	300	720	720	225	267	84,9	43 мл
23	То же	500	1393	1380	225	400	74	55 мл
24	То же	100	139	240	225	91	84	9 мл
25	То же	300	445	720	225	287	88,6	20 мл
26	То же	100	100	240	225	78	72,2	20 мл
27	То же	100	81	240	225	78	72,2	20 мл
28	Zn-Cu-Ac (20:30:50)	100	180	240	225	84	77,8	20 мл
29	То же	150	293	360	225	100	64,0	20 мл
30	Zn-Cu-Ac (25,4:24,6:50)	30	65	60	225	28	86	29 мл
31	То же	180	400	360	225	137	70,4	29 мл
32	Zn-Ac (50:50)	15	20	30	225	1,5	9,2	5 мл

но 15% диэтилового эфира (23). Активный никелевый катализатор получается пропитыванием перманганатом азотнокислым никелем до содержания 30% никеля, прокаливанием в течение 6 ч. при  $500^{\circ}$  в последующим восстановлением. На таком катализаторе при  $100-140^{\circ}$  и атмосферном давлении уксусный альдегид на 90% превращается в спирт (24).

Количественный выход спирта получается при применении скелетного никеля, восстановление происходит при комнатной температуре и давлении 110 атм (25).

Раппорт применил для восстановления ацетальдегида скелетный никель-кобальтовый катализатор, содержащий 5-10% кобальта. При температуре  $150^{\circ}$  и 100 атм был получен почти количественный выход спирта (26).

В присутствии платиновой черы при атмосферном давлении и комнатной температуре также получается количественный выход спирта (27).

При применении медных катализаторов необходима повышенная температура. Так, на восстановленной меди и меди на перманганате (10% меди) гидрирование ацетальдегида идет при атмосферном давлении и температуре  $200-220^{\circ}$  (20, 28). На меди, нанесенной на двуокись кремния или на перманганат, при пониженном давлении (187 мм рт. ст.) температура реакции снижается до  $65^{\circ}$  (29).

Кратко литературные данные по гидрированию уксусного альдегида представлены в таблице 2.

Таблица 2.

*Литература  
на Я*

Катализатор	Тем-ра: в °С	Давление: в атм.	Продукты реакции	Выход про- дукт., %	Ссылка
: Никель восст.	80-140	атм.	этиловый спирт	колич.	19
: Никель восст.	120-150	атм.	- " -	54	20
: Никель восст.	300	атм.	- " -	24	20
: Никель	-	-	- " -	-	21
: Никель	100-180	-	- " -	-	22
: Никель обсад.	90-170	-	- " - двухтиловый эф.	85 15	23
: Никель/пемза	100-140	-	этиловый сп.	90	24
: Никель скелет.	комн.	атм.	- " -	100	25
: Никель-Со скел.	150	100	- " -	колич.	26
: Платина-ч.	комн.	атм.	- " -	колич.	27
: Медь восст.	200-210	атм.	- " -	88	20
: Медь/пемза	200-220	атм.	- " -	-	28
: Медь/двуокись кремния или пемза	65	187мм	- " -	100	29

б) Восстановление ацетона. На направление реакции восстановления ацетона влияют различные факторы как то : природа катализатора, наличие промоторов в носителях, применение растворителя, характер среды.

На никелевых и медных катализаторах получается вторичный спирт, а на платиновых - также и углеводород. На скелетном катализаторе восстановления идет при невысоких температурах, чаще при комнатной. При проведении реакции в присутствии растворителя температура восстановления снижается. Никель на дегидрирующих носителях направляет реакцию в сторону образования углеводорода.

Известно большое число работ по восстановлению ацетона на различных катализаторах. Так на никеле реакция идет при 115-125° и атмосферном давлении и получается изопропиловый спирт (19, 30). На окиси никеля восстановление идет в более жестких условиях : 250° и 100-120 атм, выход спирта количественный (31).

Хороший выход изопропилового спирта получается при применении скелетного никеля при 23° и 2-3 атм (25, 32). В другой работе указывается, что при атмосферном давлении ацетон превращается в спирт с выходом до 78% (33). В этиловом спирте или в триэтилamine на этом же катализаторе при 25-30° и давлении 10-30 атм также получается изопропиловый спирт (34), при 180° и 50 атм выход его составляет 95% (35).

пропилового спирта (41).

При применении платиновой черны большое значение имеет растворитель. Так, в эфире при комнатной температуре и атмосферном давлении ацетон восстанавливается в пропан (42), а в отсутствии растворителя в тех же условиях - в изопропиловый спирт (27). В спиртовом растворе получается смесь пропана и изопропилового спирта (43). Подобный же результат получается и при восстановлении в кислой среде (44).

Наличие промотора также влияет на ход реакции на ход реакции. Так, на платине, промотированной палладием, в уксуснокислой среде при комнатной температуре и 3 атм ацетон превращается в изопропиловый спирт с выходом до 60% и в небольших количествах в пропан (45). Наличие примеси двуокиси кремния в платиновом катализаторе способствует образованию пропана, а - железа (5-10%) направляет реакцию в сторону образования спирта (46).

На осмии (25%), нанесенном на асбест, при 50-70° получается количественный выход спирта из ацетона (47). Кобальт на активном угле при 120° и атмосферном давлении также способствует образованию спирта с выходом 85-93% (48).

При применении в качестве катализатора цинковой пыли при 290-300° а 130 атм получается изопропиловый спирт с выходом 50% и 25% продуктов уплотнения непредельного характера (6). На цинхромином катализаторе ацетон восстанавливается в изопропиловый спирт (49).

В работе Адкинса (49) исследовалось влияние давления на выход изопропилового спирта при восстановлении ацетона на цинк-хромовом катализаторе. Установлено, что при 35 ати получается 17%, при 148 ати - 60% изопропилового спирта, а при 242 ати - выход количественный.

На окиси меди при 280-300° и 100-120 ати получается изопропиловый спирт с выходом 65%, а продуктов уплотнения образуется меньше, чем в случае цинковой пыли (6). На медных катализаторах восстановление идет только при высоких температурах - 200-300°. Повышение давления приводит к увеличению выхода спирта. В присутствии скелетного медного катализатора, взятого в количестве 20% (от веса ацетона), при 200° и 50 ати ацетон восстанавливается до спирта (50). В присутствии щелочи необходимое количество катализатора снижается до 5% (51). При 246° и атмосферном давлении выход изопропилового спирта составил 93,6%.

На окиси меди, осажденной на пемзе и восстановленной водородом при 135°, ацетон гидрируется в изопропиловый спирт с выходом до 87% (27).

Карбонильная группа в альдегидах и кетонах легко восстанавливается в присутствии хромита меди до гидроксильной при сравнительно мягких условиях 125-150° и давлении 100 ати. Выходы соответствующих спиртов в большинстве случаев почти количественный (52).