

УДК 547.568.1

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА НА 1%Pd/Nd₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЕ

Курунина Г.М., Зорина Г.И., Бутов Г.М., Попова Е.В., Кочетков В.Г.

ГОУ ВПО «Волжский политехнический институт» (филиал) ВолгГТУ, Волжский,
e-mail: butov@volpi.ru, galinal@mail.ru

В работе представлены результаты по гидрированию аллилового спирта на 1% Pd/Nd₂O₃ катализаторе. Найдено увеличение скорости гидрирования в 3,3 раза на 1%Pd/Nd₂O₃ катализаторе по сравнению с 1%Pd/Al₂O₃. Показана возможность «мягкого» жидкофазного гидрирования двойной связи в аллиловом спирте, не осложненное конкурирующим гидрированием гидроксильной группы. Побочной реакцией является образование пропаналя.

Ключевые слова: гидрирование, изомеризация, аллиловый спирт, катализатор, скорость

STUDYING OF REACTION OF HYDROGENATION OF ALLYL ALCOHOL OVER 1%Pd/Nd₂O₃ THE CATALYST

Kurunina G.M., Zorina G.I., Butov G.M., Popova E.V., Kochetkov V.G.

GOU VPO «Volzhsky Polytechnical Institute» (branch) of Volgograd State Technical University,
Volzhskiy, e-mail: butov@volpi.ru, galinal@mail.ru

The results of hydrogenation of allyl alcohol over 1% Pd/Nd₂O₃ catalyst are presented in the work. It is found that the activity of 1%Pd/Nd₂O₃ catalyst leads to the increase in speed of hydrogenation in 3,3 times in comparison with 1%Pd/Al₂O₃ catalyst. The possibility of «soft» liquid-phase hydrogenation of the double bond in allyl alcohol is shown, the reaction is not complicated by the competing hydrogenation of the hydroxyl group. The secondary reaction is the formation of propanal.

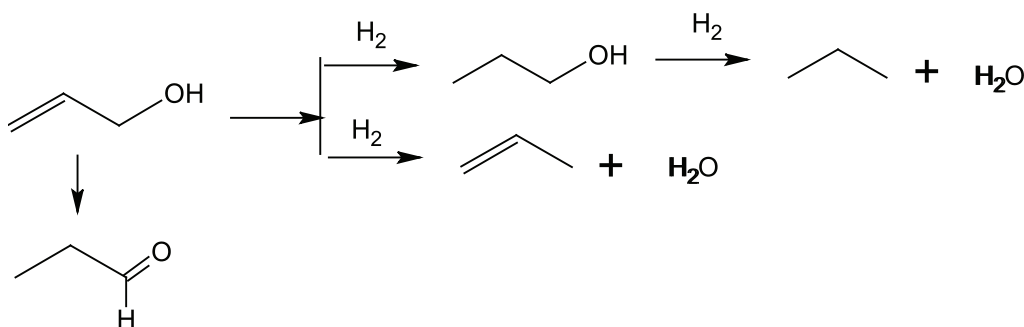
Keywords: hydrogenation, isomerization, allyl alcohol, the catalyst, speed

Ранее нами [1] показана эффективность использования платиновых и палладиевых катализаторов, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов, в реакциях жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений, протекающих при комнатных температурах и атмосферном давлении. Гидрирование протекает с образованием ароматических аминов, проходит с высокой селективностью и степенью превращения, без образования продуктов восстановления ароматического кольца, вторичных аминов и смолистых веществ. Такое «мягкое» гидрирование чрезвычайно важно для восстановления нитросоединений, содержащих лабильные группы, неустойчивые в условиях газофазного гидрирования. В этой связи интересными объектами для исследования «мягкого» жидкофазного гидрирования на указанных катализаторах являются непредель-

ные соединения, например, аллиловый спирт (АС).

В настоящей работе исследовано гидрирование АС на 1% Pd катализаторе, нанесенном на оксид неодима (1% Pd/ Nd₂O₃). В качестве катализатора сравнения использовали 1% Pd катализатор, нанесенный на оксид алюминия (1%Pd/Al₂O₃). В качестве дисперсной среды использовалась вода. Исследование реакции проводилось на лабораторной установке, описание которой представлено в работе [2]. Жидкие и газообразные продукты реакции анализировались хроматографическим методом.

В отличие от гидрирования нитробензола на аналогичных катализаторах [1], восстановление АС протекает со снижающейся скоростью и образованием ряда жидких (пропанола (80,0%), пропаналя (19,1%)) и газообразных продуктов (пропана (0,3%) и пропена (0,6%)) реакции (схема).

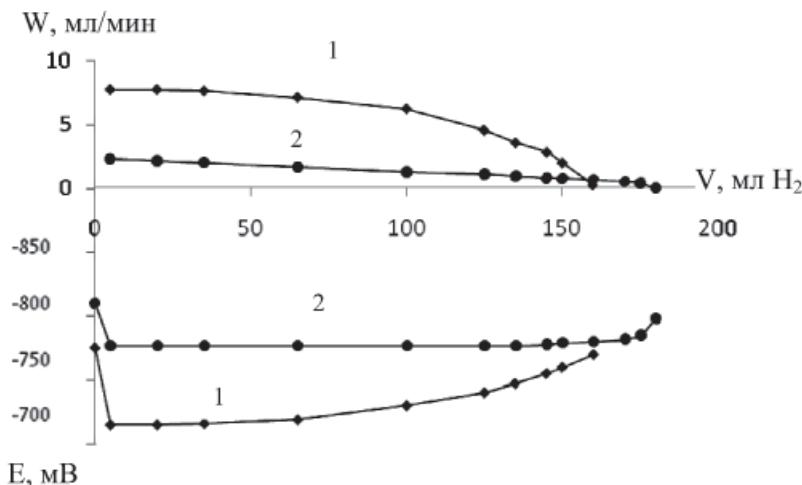


Образование газообразных продуктов реакции обусловлено конкурентным гидрированием гидроксильной группы исходного АС в пропен или последовательным гидрированием полученного пропилового спирта в пропан. Однако доля этих реакций не велика и не превышает 1%.

Образование побочного продукта гидрирования пропаналя по –видимому, связано с 1,3-гидридным переносом, протекающего при содействии катализа-

тора. Последующее гидрирование пропаналя до пропана в условиях реакции не происходит. Эта реакция объясняет также тот факт, что количество прореагировавшего водорода меньше стехиометрического, не смотря на полную конверсию АС.

На рисунке представлены кинетические кривые гидрирования аллилового спирта на 1% Pd катализаторах, нанесенных на Nd_2O_3 и Al_2O_3 (для сравнения).



Зависимость скорости (W) и потенциала гидрирования (E) аллилового спирта на 1% Pd катализаторах, нанесенных на Nd_2O_3 (1) и Al_2O_3 (2)

На верхней оси ординат отложена скорость гидрирования АС, выраженная в мл водорода, поглощенного в единицу времени. На нижней оси ординат – величина ЭДС гальванического элемента, составленного из индикаторного водородного и каломельного электродов. По оси абсцисс отложен общий объем поглощенного водорода.

Как видно из представленных данных, АС гидрируется с постоянно убывающей скоростью. При этом, скорость гидрирования АС (кривая 1) на 1%Pd/ Nd_2O_3 катализаторе в 3,3 раза превышает скорость его гидрирования (кривая 2) на 1%Pd/ Al_2O_3 . Смещение потенциала в анодную область на 1%Pd/ Nd_2O_3 катализаторе составляет 48 мВ (кривая 1³), а на 1%Pd/ Al_2O_3 – 25 мВ (кривая 2³). По мере гидрирования потенциал сдвигается в катодную область. Найденные экспериментальные зависимости

скорости и потенциала гидрирования говорят о сложных адсорбционно-десорбционных процессах, протекающих на поверхности катализатора с участием, как исходных веществ, так и продуктов реакции.

Таким образом, показана возможность «мягкого» жидкофазного гидрирования двойной связи в аллиловом спирте на 1%Pd/ Nd_2O_3 катализаторах, не осложненное конкурирующим гидрированием гидроксильной группы. Побочной реакцией является образование пропаналя.

Список литературы

1. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М. Кинетика гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, содержащих в своем составе оксиды редкоземельных элементов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 3. – С. 14-16.

2. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов // Хим. пром. сегодня. – 2009. – № 2. – С. 3-6.