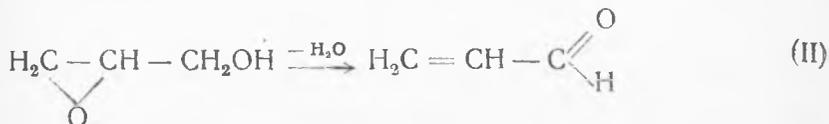
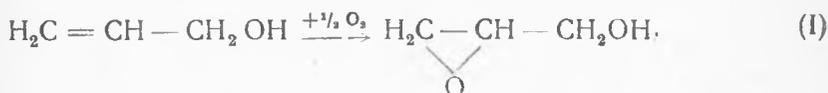


П. В. ЗИМАКОВ и В. А. ПОКРОВСКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА В АКРОЛЕИН

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 25 VI 1948)

В нашей предыдущей работе ⁽¹⁾ было показано, что над активным серебряным катализатором, в смеси с воздухом аллиловый спирт может окисляться в акролеин с выходом последнего до 75% теории. В упомянутой работе были приведены соображения о том, что окисление аллилового спирта происходит первоначально по месту двойной связи с промежуточным образованием глицида, который в дальнейшем, дегидратируясь, превращается в акролеин:



Однако прямых экспериментальных подтверждений такого механизма окисления в прежней работе не было приведено. Для того чтобы их получить, нами были проведены нижеописываемые опыты.

Был приготовлен активный серебряный катализатор в форме мелкого металлического порошка, который наносился на серебряную фольгу, вставлявшуюся в стеклянную трубку диаметром 15 мм; длина слоя катализатора составляла около 300 мм. Для предварительной характеристики активности такого серебряного катализатора над ним пропускалась смесь этилена (3%) с воздухом при 225° С. Этилен при этом окислялся на 50% до окиси этилена и на 30% до CO₂ и H₂O. Над таким катализатором аллиловый спирт в смеси с избытком воздуха при подходящих условиях количественно окислялся до акролеина, как это видно из табл. 1.

Для подтверждения вышеприведенного механизма окисления аллилового спирта нужно было в условиях неполного его окисления установить в продуктах реакции наличие глицида. Нам удалось это осуществить как качественно с помощью специфического реактива на α-окиси (нейтрального раствора уротропина с добавкой фенолфталеина), так и количественно с помощью подкисленного водного раствора хлористого магния по методу Любатти ⁽²⁾. Результаты количественных определений глицида приведены в табл. 2.

Из материалов табл. 2 видно, что глицид действительно присутствует в продуктах окисления аллилового спирта, когда условия

Окисление аллилового спирта воздухом над активным серебряным катализатором

Содержание спирта в смеси с воздухом в объемн. %	Скорость пропускания воздуха над катализатором в л/час	Т-ра в °С	Выход акролеина в % от теоретического	Содержание CO ₂ в абгазе в объемн. %
2,83	10	150	8,30	0,0
3,06	10	175	47,14	0,0
2,53	10	200	83,00	0,0
3,44	5	200	92,51	0,0
3,94	5	225	100,00	0,0
3,72	5	300	24,05	11,4

Таблица 2

Определение глицида в продуктах окисления аллилового спирта воздухом над серебряным катализатором

Содержание в смеси с воздухом в объемн. %		Скорость пропускания воздуха над катализатором в л/час	Т-ра в °С	Выход в % от теории по аллилому спирту	
спирта	воды			акролеина	глицида
3,06	0,00	10	175	47,14	0,57
2,53	0,00	10	200	83,00	1,12
1,74*	0,74	10	200	86,06	13,75
1,56*	0,67	10	250	85,54	1,30

* Смесь: 70% спирта + 30% воды, что близко к составу азеотропа.

окисления бывают не слишком жесткими. Примечателен тот факт, что в присутствии водяного пара количество обнаруживаемого глицида возрастает. Такого, задерживающего дальнейшее превращение глицида, влияния паров воды и следовало ожидать, учитывая процесс, изображенный уравнением (II).

В дальнейшем нами было предпринято изучение превращений глицида над серебряным катализатором. При пропускании над последним паров глицида с избытком воздуха при 250° до 50% глицида претерпевает изменение, но при этом образуется лишь очень немного акролеина, а преимущественно — углекислота и вода. Не следует, однако, забывать, что акролеин в отсутствие стабилизаторов является крайне нестойким, а глицид не обладает стабилизирующими по отношению к акролеину свойствами. Напротив, аллиловый спирт является активным стабилизатором акролеина. Мы поставили поэтому опыты таким образом, что пропускали над серебряным катализатором смесь глицида с аллиловым спиртом. Результаты, при этом полученные, приведены в табл. 3.

Материалы табл. 3 показывают, что глицид над активным серебряным катализатором может с хорошими выходами превращаться в акролеин. Для того, однако, чтобы этот последний сохранился и смог быть аналитически обнаруженным в продуктах реакции, необходимо, чтобы превращение глицида происходило в присутствии аллилового спирта.

Совокупность материалов табл. 2 и 3 является, по нашему мнению, достаточным экспериментальным обоснованием ранее (1) изло-

Превращение глицида в смеси с аллиловым спиртом
над серебряным катализатором

Состав смеси в %		Скорость про- пускания смеси в г/час	Т-ра в °С	Найдено в продуктах реакции в % на исходный глицид	
спирта	глицида			глицида	акролеина
100,0	0,0	2,39	250	0,0	5,20*
80,0	20,0	1,85	250	9,2	72,92
80,0	20,0	5,40	250	41,44	59,38

* В расчете на 1/5 часть аллилового спирта для сравнимости с последующими значениями выходов.

женных соображений о механизме окисления аллилового спирта по уравнениям (I) и (II).

Выводы. Вышеописанными опытами устанавливается единообразие механизма окисления аллилового спирта в различных условиях, как при низкой температуре в жидкой фазе, так и при повышенных температурах в паровой фазе над твердым катализатором. Во всех случаях окисление первоначально происходит по месту двойной связи с образованием промежуточного продукта — глицида.

В зависимости от условий и среды реакции этот последний или сохраняется в качестве конечного продукта реакции, как в опытах Н. Прилежаева (3), или гидратируется в глицерин, как у Вагнера (4), или превращается в акролеин, как это имело место в наших опытах.

Механизм окисления аллилового спирта представляет интерес как пример окисления соединения с этиленовой связью, для которого удалось установить определяющую роль промежуточной и первоначально образующейся α -окиси.

Поступило
25 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. В. Зимаков и В. А. Покровский, ДАН, 48, 670 (1945). ² O. F. L u b a t t i, J. Soc. Chem. Ind., 51, 361 (1952). ³ Н. Прилежаев, ЖРФХО, 43, 610 (1911); Ber., 42, 4813 (1909). ⁴ G. W a g n e r, Ber., 21, 2, 3347; 1, 1230 (1888).