EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA, 1969, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1969, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1969.4.05

И. КЛЕСМЕНТ, Р. КРАСНОЩЕКОВА

ДЕГИДРИРОВАНИЕ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Введение

Настоящая работа является продолжением исследований по каталитическому дегидрированию и гидрированию кислородных соединений, начатых ранее [1]. Методика работы и общая схема применяемой аппаратуры опубликованы в [1, 2]. Компоненты разделяли газохроматографически в токе газа-носителя аргона, содержащего 5% водорода. Разделенные компоненты проходили микрореактор, где на катализаторе протекали реакции дегидрирования и гидрирования, после чего продукты реакции, а также непрореагировавшие компоненты полностью адсорбировались. Детектор регистрировал только изменения концентрации водорода, обусловленные реакциями дегидрирования (повышение концентрации водорода) и гидрирования (уменьшение концентрации водорода).

На катализаторе с первичными (1), вторичными (2) и третичными (3) спиртами проходят следующие реакции:

$$R-CH_2-OH \rightleftarrows R-CHO+H_2 \quad (1)$$

$$R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R \rightleftarrows R-\underset{\underset{O}{||}}{C}-R+H_2 \quad (2)$$

$$R-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}-OH+H_2 \rightarrow R-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{CH}}+H_2O \quad (3)$$

Установлено, что вторичные спирты дегидрируются легче первичных. На активном катализаторе вторичные спирты дегидратизируются подобно третичным. Исследовалось влияние катализаторов на эти реакции. Как и в ранее выполненных работах [2, 3], активность Pt- и Pd-катализаторов зависела от их носителя: металл на необработанном диатомите был активнее, чем на хромосорбе *W*. В качестве катализатора применяли также медь, которая оказалась селективным катализатором дегидрирования спиртов; реакции гидрирования в этом случае почти не наблюдались. Описанные превращения проводили с изомерными пропиловыми и бутиловыми спиртами.

Однако неизученным осталось влияние длины углеродной цепи спирта на степень дегидрирования. Идентификации спиртов дегидрированием мешает отщепление водорода другими соединениями. По недавно опубликованным данным [4], альдегиды — продукты дегидрирования первичных спиртов — могут реагировать дальше, выделяя водород. Известно [3], что на активном катализаторе дегидрируются также циклогексановые структуры, образуя ароматические соединения.

Этим незатронутым вопросам — влиянию длины углеродной цепи на степень дегидрирования спирта, превращению альдегидов в условиях катализа, дегидрированию кислородсодержащих производных циклогексана — и посвящена настоящая работа.

Исследование влияния молекулярного веса спирта на степень его дегидрирования

Реакции спиртов исследовались по методике, описанной в [1, 2]. Так как нас интересовали соединения, имеющие различные молекулярные веса, температура кипения которых колебалась в широких пределах (97—230° С), то для хроматографического разделения применили программирование температуры колонки. Хроматографировали на аппарате УХ-1 с самодельным устройством для программирования [5]. Опыты проводились с искусственной смесью из нормальных спиртов с числом углеродных атомов от C_3 до C_{10}. Кроме того, в состав смеси входили вторичный октиловый и бензиловый спирты. Для их разделения применялась трехметровая колонка с 5% полипропиленгликольадипината на хромосорбе *W* (100—120 меш). Исследование газохроматографически разделенных соединений проводилось на трех катализаторах: 5% Pd/диатомит ИНЗ-600, 5% Pt/хромосорб *W*, 5% Cu/хромосорб *W*; количество катализатора во всех опытах 1 *мл*; содержание металла (*мг/см*³): Pd — 22,5, Pt — 13,0, Cu — 12,0. Для адсорбции продуктов реакции использовали при комнатной температуре стеклянную трубку длиной 20 *см*, заполненную активированным углем.

Результаты дегидрирования спиртов изображены на рис. 1. Степень выделения (поглощения) водорода (*моль* H_2/*моль* вещества) рассчитывалась по формуле

$$A = \frac{b_1}{a_1} \cdot \frac{a_0}{b_0} \cdot \frac{Mb}{Ma},$$

где a_1 — площадь пика олефина; b_1 — площадь пика спирта; a_0 — площадь пика исходного олефина; b_0 — площадь пика исходного спирта; *Ma* — молекулярный вес олефина; *Mb* — молекулярный вес спирта.

За внутренний стандарт была принята площадь пика водорода, поглощенного олефином (октеном-2). Необходимо отметить, что на катализаторе Pt/хромосорб *W* при температурах выше 300° олефин полностью не гидрировался. Поэтому для этого катализатора, а также для

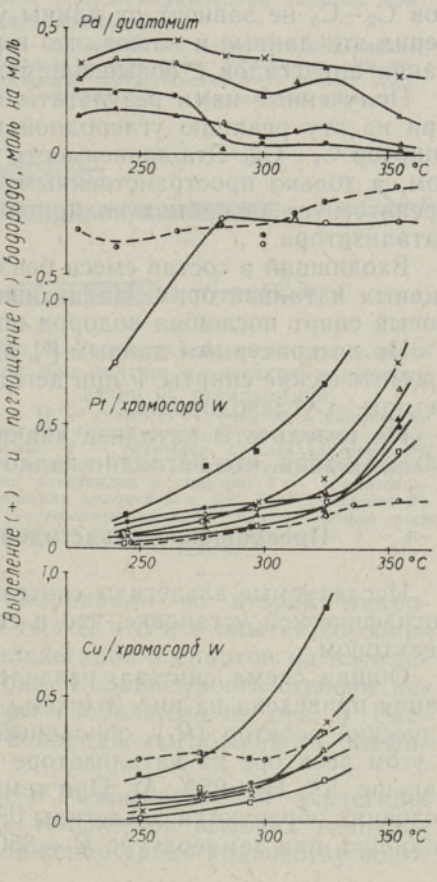


Рис. 1. Зависимость степени дегидрирования нормальных спиртов (C_3—C_{10}) от характера катализатора и температуры катализа:

■ *н*-пропанол; × *н*-бутанол-1; △ *н*-пентанол-1; ▲ *н*-гексанол-1; ● *н*-октанол-1; □ *н*-деканол-1; ○ *н*-октанол-2; ◑ бензиловый спирт.

Cu/хромосорб *W* применялись относительные данные, полученные введением в хроматограф равных количеств смеси шприцем в 10 *мкл*. Как видно из рис. 1, реакция дегидрирования спирта зависит в первую очередь от температуры. Это хорошо можно видеть в опытах на катализаторах Cu/хромосорб *W* и Pt/хромосорб *W*. С повышением температуры степень дегидрирования спиртов на данных катализаторах, за исключением активного Pd/диатомита, значительно возрастает. В случае Pd/диатомита, очевидно, имеет место описанная в литературе [6] тенденция высокомолекулярных спиртов к дегидратации:

$$R-CH_2-CH_2-OH \rightarrow H_2O+R-CH=CH_2 \qquad (4)$$

Водород расходуется на гидрирование олефина, что и обусловливает изменение общего количества выделенного спиртом водорода.

В случае малоактивных катализаторов реакция (4), вероятно, не имеет места.

Данные рис. 1 показывают, что количество выделенного водорода, а значит, и степень дегидрирования спиртов уменьшаются с удлинением углеродной цепи. Это — общее явление для всех трех катализаторов. Максимальное количество водорода выделяет *н*-пропанол, минимальное — *н*-деканол. Отдельными опытами было установлено, что метанол и этанол выделяют водорода соответственно больше, чем *н*-пропанол. Литературные данные о зависимости скорости дегидрирования спиртов от их структуры неоднозначны. Пальмер и Констэбл [7] пришли к выводу, что на медном катализаторе скорость дегидрирования первичных спиртов C_2-C_5 не зависит от длины углеродной цепи. Позже Борк [8] проверил эти данные и нашел, что в ряду спиртов C_2-C_5 скорость образования альдегидов с повышением молекулярного веса уменьшается.

Полученные нами результаты ясно говорят о преобладающем влиянии на эту реакцию углеродной цепи в ряду нормальных первичных спиртов C_1-C_{10}. Эта зависимость объясняется не индукционным эффектом, а только пространственным влиянием алкильной цепи, которая препятствует адсорбции полярной группы спирта на активных центрах катализатора.

Входивший в состав смеси бензиловый спирт дегидрировался на пассивных катализаторах. На активном катализаторе Pd/диатомит бензиловый спирт поглощал водород подобно вторичному спирту октанолу-2.

По литературным данным [6], легко дегидратизируются также другие ароматические спирты, и при дегидрировании из них образуются не альдегиды, а углеводороды.

На результаты катализа значительное влияние оказывает характер катализатора, что наглядно видно на рис. 2.

Превращение альдегидов в условиях дегидрирования

Исследуемые альдегиды синтезировали на той же реакционно-хроматографической установке, что и спирты, но дополненной доколоночным реактором.

Общая схема синтеза, разделения и узла гидрирования-дегидрирования приведена на рис. 3 (схема I). До колонки устанавливали металлический реактор (R_1), описанный нами ранее [9]. Альдегиды получали в этом реакторе на катализаторе Cu/хромосорб *W*; газ-носитель, как и раньше, 5% H_2+95% Ar. При температуре выше 300° из спиртов в этих условиях образуются альдегиды [10]. В настоящей работе все опыты проводились при температуре $R_1=350°$.

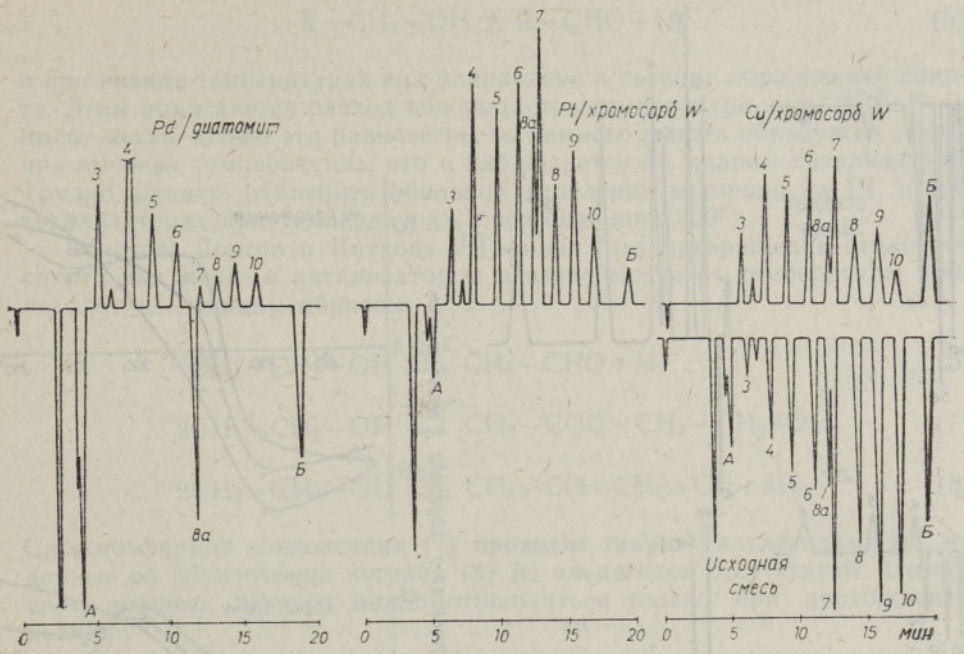


Рис. 2. Реакционные хроматограммы, полученные при дегидрировании спиртов при 290° на Pd-, Pt- и Cu-катализаторах:

Положительные пики на реакционных хроматограммах образовались в результате отщепления водорода от соответствующих компонентов, отрицательные — вследствие поглощения ими водорода. *3—10* — нормальные первичные спирты, содержащие соответственно 3—10 атомов углерода; *А* — октен-2 (внутренний стандарт); *8а* — *н*-октанол-2; *Б* — бензиловый спирт.

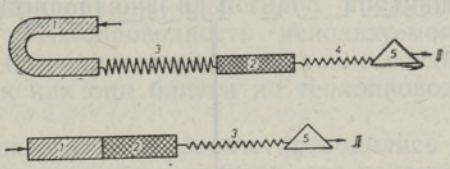


Рис. 3. Расположение реакторов и колонок при синтезе альдегидов и исследовании их превращений:

I и II — схемы. *1* — реактор с катализатором 5% Cu/хромосорб *W* для синтеза альдегидов; *2* — реакторы с катализатором 5% Pd/диатомит для гидрирования-дегидрирования альдегидов и спиртов; *3* — хроматографическая колонка 6 *м*, 20% ПЭГ/хромосорб *W*; *4* — угольные колонки (для адсорбции всех продуктов реакции, кроме водорода); *5* — детектор.

Дегидрировали искусственную смесь, состоящую из *н*-бутанола-1, *н*-пентанола-1, *н*-гексанола-1. В результате реакции в первом микрореакторе образовались соответствующие альдегиды: *н*-бутаналь, *н*-пентаналь и *н*-гексаналь.

Исходная хроматограмма альдегидов и непрореагировавших спиртов приведена на рис. 4. Температура кипения первых значительно ниже, чем спиртов, и они выходят из колонки раньше.

Разделенные альдегиды и спирты направляли во второй микрореактор (R_2) Катализаторы применяли те же, что и в опытах со спиртами. Хроматограммы катализа смеси альдегидов и спиртов на катализаторе Pt/хромосорб *W* приведены на рис. 4. Зависимость степени дегидрирования альдегидов от температуры изображена на рис. 5. Расчеты производились по величине пика водорода, поглощенного олефином на катализаторе Pd/диатомит.

Из рис. 5 видно, что на Pd/диатомите и Pt/хромосорбе *W* альдегиды выделяют большое количество водорода только при высоких температурах (~ 350°). В этом случае оно приближенно равно количеству водо-

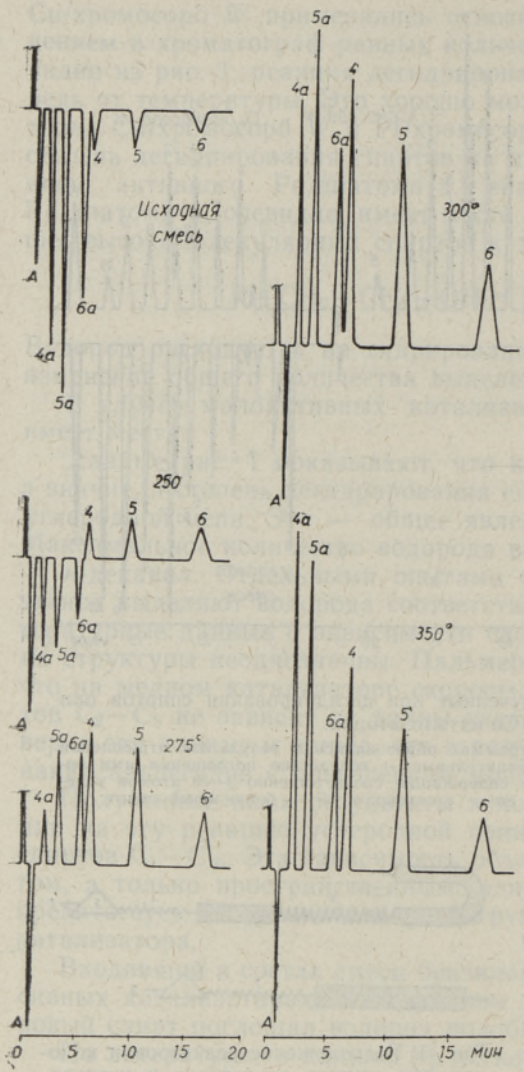


Рис. 4. Реакционные хроматограммы, полученные при дегидрировании альдегидов и спиртов на катализаторе 5% Pt/хромосорб *W* при различных температурах:

А — гептен-1; *4а* — бутаналь; *5а* — пентаналь; *6а* — гексаналь; *4* — бутанол; *5* — пентанол; *6* — гексанол.

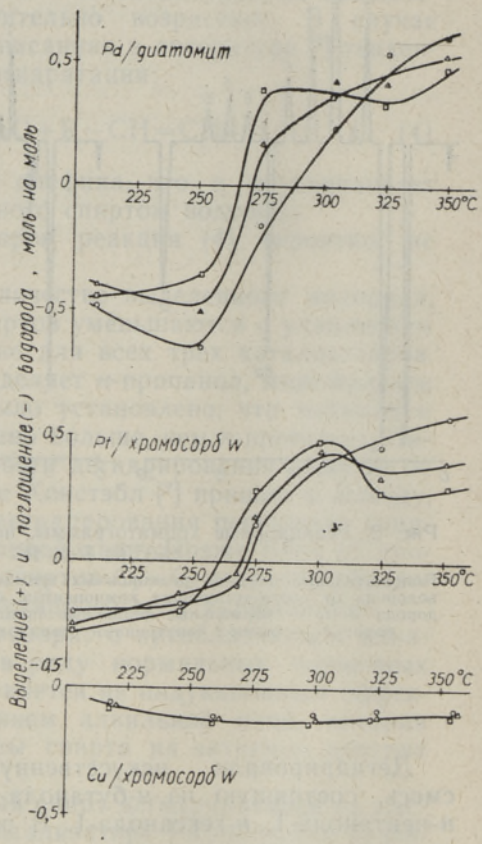


Рис. 5. Зависимость степени дегидрирования альдегидов от температуры и характера катализатора:

○ бутаналь; △ пентаналь; □ гексаналь.

рода, выделенному спиртами. Однако с понижением температуры степень выделения водорода — дегидрирования альдегидов — значительно снижается, и при температуре около 270° альдегиды начинают расходовать водород. На медном катализаторе альдегиды гидрируются во всем интервале исследуемых температур. Заслуживает внимания и тот факт, что скорость дегидрирования альдегидов в небольшой степени зависит от молекулярного веса. Это хорошо видно на рис. 5.

Как объяснить эти реакции альдегидов? Реакция дегидрирования первичных спиртов обратимая:

$$R-CH_2-OH \rightleftarrows R-CHO+H_2 \quad (5)$$

и при низких температурах она направлена в сторону образования спирта. Этим объясняется расход водорода при температуре ниже 270°. Если имеет место только это равновесие, то немного спирта образуется также при высоких температурах, что и наблюдается на медном катализаторе. Трудно, однако, объяснить обильное выделение водорода на Pt- и Pd-катализаторах при температурах, превышающих 300°.

Болотов, Долгов и Каткова [11] нашли, что превращение этилового спирта над медным катализатором в зависимости от температуры происходит следующим образом:

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{200^\circ} CH_3-CHO+H_2 \quad (6)$$

$$2CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{250^\circ} CH_3-COO-CH_2-CH_3+2H_2 \quad (7)$$

$$2CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{325^\circ} CH_3-CO-CH_3+CO+3H_2 \quad (8)$$

Сложноэфирная конденсация (7) проходит также с альдегидами [12], но данные об образовании кетонов (8) из альдегидов отсутствуют. По нашему мнению, водород может отщепляться только при прохождении реакции

$$2R-CHO \rightarrow R-CO-R+CO+H_2 \quad (9)$$

Водород остается, если сразу не проходит реакция

$$CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O \quad (10)$$

Для объяснения механизма дегидрирования альдегидов продукты катализа исследовались отдельно. Теплопроводность используемого газа-носителя (5% H_2+95% Ar) не позволяет определить такие соединения, как CO, CH_4, C_2H_6 и пр., так как они близки по теплопроводности.

Чтобы выяснить состав продуктов катализа, опыты проводились в токе гелия (рис. 3, схема II). Спирты вводили в реактор, где последовательно находились катализаторы Cu/хромосорб *W* и Pd/диатомит, по 1 *мл* каждый. На первом катализаторе образовывались альдегиды, на втором — происходило их дальнейшее дегидрирование.

Опыты проводили при 300°. В отсутствие водорода катализатор быстро отравлялся, и его регенерировали после каждого опыта последовательно воздухом и водородом.

Для анализа газообразных продуктов использовали угольную колонку (30 *см*, при комнатной температуре). Выяснилось, что в большинстве опытов действительно образуется CO, а выделение CH_4 незначительное.

Анализ катализата проводили в 6-метровой колонке (20% полиэтиленгликоля 4000 на хромосорбе *W*, при 100°). На хроматограммах было видно, что при дегидрировании первичных спиртов C_4-C_6, кроме альдегида, образуется еще соединение, время выхода которого больше, чем у альдегида, но значительно меньше по сравнению с кетоном, образования которого можно было ожидать. В рамках настоящей работы эти соединения не идентифицированы.

Хотя образование CO указывает на кетонный механизм дегидрирования альдегидов, экспериментальные данные не позволяют считать это

однозначно доказанным. Следует учесть, что концентрация альдегида в газе-носителе ниже 1%. Дегидрирование альдегидов по (9) является бимолекулярной реакцией, сильное разбавление затрудняет встречу двух молекул альдегида и, значит, замедляет скорость этой реакции. Описанные в литературе опыты кетонизации [6, 11, 12] проведены с исходной концентрацией спирта не меньше 50%.

Установлено [13, 14], что в условиях реакционной газовой хроматографии в присутствии водорода разложение первичных альдегидов (и спиртов) происходит по схеме

$$R-CHO+3H_2 \rightarrow RH+CH_4+H_2O \qquad (11)$$

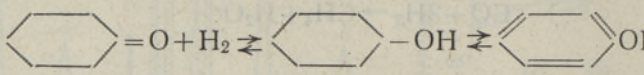
В отсутствие водорода реакция останавливается на промежуточной ступени [15]:

$$R-CHO \rightarrow RH+CO \qquad (12)$$

(11) и (12), как и все газохроматографические реакции, являются реакциями первого порядка. Бимолекулярная реакция кетонизации (9) может произойти в таких условиях только в связи со значительным уменьшением свободной энергии.

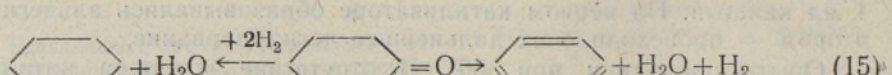
Исследование дегидрирования кислородных производных циклогексана

На катализаторе гидрирования-дегидрирования в присутствии водорода имеет место равновесие



(13)

хорошо изученное в [16, 17]: при температурах до 300° преобладает циклогексанол, выше 300° — фенол. При большом количестве водорода и активном катализаторе происходит необратимое отщепление кислорода. Одновременно (выше 300°) может происходить дегидрирование цикла:



(14)

(15)

Как видно, при дегидрировании цикла водород отщепляется как от спирта, так и от кетона, что может препятствовать идентификации спиртов методом дегидрирования.

Изучение кинетики превращения циклических соединений производилось аналогично изучению нормальных спиртов. Специальными опытами было установлено, что простые одноатомные фенолы в пределах 280—350° стабильны, не расходуют и не выделяют водород. Данные о количестве выделившегося водорода приведены на рис. 6. Сравнение рис. 1 и 6 показывает, что степень дегидрирования циклогексанолов намного выше степени дегидрирования нормальных спиртов. Максимальное количество водорода выделяют циклогексанолы на активном катализаторе Pd/диатомите. Выделение некоторыми молекулами производных циклогексана двух молекул водорода указывает на дегидрирование циклогексанового кольца.

Дегидрирование цикла начинается на активном катализаторе уже при 250°. Циклогексанолы по характеру функциональной группы близки к вторичным спиртам, но их поведение с повышением температуры катализа изменяется. Гидроксильная группа сохраняется и явно облегчает дегидрирование цикла. Эта реакция протекает также на пассивном катализаторе Pt/хромосорбе *W*, на котором обычно углеводородные производные циклогексана не дегидрируются. Благоприятное влияние гидроксильной группы на дегидрирование цикла отмечалось в литературе уже раньше [18].

Присутствующий в смеси спиртов циклогексанон также отщепляет водород на Pt- и Pd-катализаторах, но до 325° в небольших количествах. Известно, что каталитическое дегидрирование циклогексанонов также приводит к образованию фенолов [19]. Как видно из рис. 6, эта реакция начинается уже при 250°. Алифатические карбонильные соединения при этой температуре обычно расходуют водород (см. рис. 4).

Своеобразные данные получены при катализе на меди. Циклогексанон в этих условиях не дегидрируется, что может служить признаком для идентификации этой группы соединений. В противоречии с отмеченным явлением находится высокая степень дегидрирования циклогексанолов.

Введение алкильного радикала в молекулу циклогексанола также влияет на степень его дегидрирования. Так, 2-этилциклогексанол выделяет водорода меньше, чем метилциклогексанол, при всех трех (Pd, Pt, Cu) катализаторах. Разное количество метильных радикалов на катализаторах сказывалось по-разному. Однозначной зависимости не установлено.

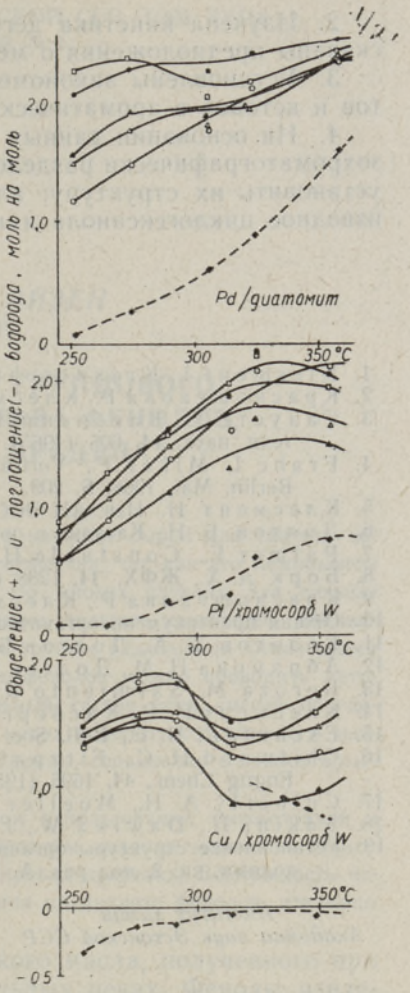


Рис. 6. Зависимость степени дегидрирования кислородсодержащих производных циклогексана от катализатора и температуры катализа:

■ циклогексанон; ○ циклогексанол, • 2-метил-циклогексанол; □ 2,4-диметилциклогексанол; ▲ 2-этил-циклогексанол; △ 2,3,5-триметилциклогексанол.

Однако вполне очевидно, что методику идентификации нормальных спиртов по их дегидрированию можно полностью применять и при идентификации циклогексанолов с учетом того, что степень их дегидрирования намного выше, чем у нормальных спиртов.

Выводы

1. Установлено, что скорость дегидрирования нормальных первичных спиртов уменьшается с повышением молекулярного веса. Определена зависимость кинетики этого процесса от температуры реакции и характера катализатора.

2. Изучена кинетика дегидрирования нормальных альдегидов; высказаны предположения о механизме этой реакции.

3. Установлены закономерности дегидрирования циклических спиртов и кетонов в ароматические соединения.

4. На основании данных по выделению и поглощению водорода газохроматографически разделенными кислородными соединениями можно установить их структуру: алифатический спирт, альдегид, кетон, производное циклогексанола или циклогексанона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klesment I., Krasnoschtschokova, R., J. Chromatogr., **37**, 385 (1968).
2. Краснощекова Р., Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 346 (1968).
3. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, 605 (1965).
4. Franc I, Mikeš F., Vorträge des VI Symposiums über Gas-Chromatographie, Berlin, Mai, 1968, S. 209.
5. Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 285 (1968).
6. Долгов Б. Н., Катализ в органической химии, М., 1959, с. 282, 284.
7. Palmer E., Constable H., Proc. Roy. Soc., **A98**, 13 (1920).
8. Борк А. Х., ЖФХ, **14**, 1288 (1940).
9. Краснощекова Р., Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **18**, 3 (1969).
10. Общий практикум по органической химии, М., 1965, с. 343.
11. Болотов Б. А., Долгов Б. Н., Каткова К. П., ЖПХ, **28**, 414 (1955).
12. Абрамова Н. М., Долгов Б. Н., ЖОХ, **7**, 1109 (1937).
13. Beroza M., Sarmiento R., Anal. Chem., **36**, 1745 (1964).
14. Клесмент И. Р., Касберг А. Ф., Газовая хроматография, вып. 7, 1967, с. 100.
15. Eschinazi H. E., Bull. Soc. chim. France, 967 (1952).
16. Chitwood H. C., Fitzpatrick J. T., Fowler G. W., Freuer B. T., Ind. Engng Chem., **44**, 1696 (1952).
17. Culberly A. H., Mueller M. B., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1535 (1947).
18. Adkins H., Dawis J. W., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2955 (1949).
19. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, кн. 2, под ред. А. Вайсбергера, М., 1967, с. 174.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/XII 1968

I. KLESMENT, R. KRASNOSTSOKOVA

HAPNIKUÜHENDITE DEHÜDROGEENIMISE UURIMINE REAKTSIOONI-GAASIKROMATOGRAAFIA ABIL

Uuriti primaarsete *n*-alkoholide C_3—C_{10} karbonüülühenditeks dehüdrogeenimise kineetikat Pt-, Pd- ja Cu-katalüsaatoreil 200—350° C piirkonnas. Samades tingimustes katalüüsiti ka mõningaid aldehüüde, tsüklilisi alkohole ja ketoone. Gaasikromatograafi abil lahutatud hapnikuühenditega teostatava katalüüsi tulemuste alusel võib järeldusi teha komponentide struktuuri kohta.

I. KLESMENT, R. KRASNOSTSCHOKOWA

UNTERSUCHUNG DER DEHYDROGENATION DER SAUERSTOFFVERBINDUNGEN MIT REAKTIONS-GASCHROMATOGRAPHIE

Man untersuchte die Kinetik der Dehydrogenation von primären *n*-Alkoholen C_3—C_{10} zu Karbonylverbindungen auf Pt-, Pd- und Cu-Katalysatoren im Temperaturbereich 200—350° C. In denselben Bedingungen wurden auch einige Aldehyde, cyclische Alkohole und Ketone katalysiert. Die Ergebnisse der Katalyse mit gaschromatographisch getrennten Sauerstoffverbindungen ermöglichten es, die Struktur der Komponenten zu bestimmen.