

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

А. В. МУШЕГЯН, Р. Х. ДЖУЛАКЯН и А. Р. ЦАГИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1980

Изучено гетерогенно-каталитическое превращение диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) в паровой фазе на молибден- и вольфрамсиликагельных катализаторах с различной текстурой. Показано, что выход продукта и селективность реакции изомеризации ДМЭК с образованием β -метилкротонового альдегида зависят как от характера кислотных центров, так и от текстуры катализаторов.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Каталитическая изомеризация непредельных спиртов является одним из удобных и простых способов получения таких ценных продуктов как акролеин, пропионовый альдегид, β -метилкротоновый альдегид и т. д. α,β -Ненасыщенные альдегиды широко применяются в производстве душистых веществ и в синтетической химии.

Из числа всех ненасыщенных спиртов трудно подвергаются изомеризации третичные ацетиленовые спирты [1—5]. В этой области интересна работа [6], в которой авторы показали каталитические свойства полимерных кремнийорганических эфиров ванадиевой кислоты при изомеризации дегидролиналлола и родственных ему третичных ацетиленовых спиртов.

Наши систематические исследования в области изомеризации пропаргилового спирта показали, что некоторые молибден- и вольфрамсиликатные катализаторы (носитель — SiO_2 марки КСК-2 [7]) и цеолиты [8] обладают высокой селективностью для изомеризации пропаргилового спирта. Попытки применить эти катализаторы для изомеризации ДМЭК не увенчались успехом. Основным направлением реакции при этом является расщепление, а β -метилкротоновый альдегид образуется как побочный продукт с выходом 25—30%.

Анализ литературных данных [1—6] и результатов наших исследований [7, 8] позволил предположить, что хорошими катализаторами изомеризации третичных ацетиленовых карбинолов должны являться соединения, имеющие протонные кислотные центры. Их роль должна



сводиться к исключению возможности протекания обратной реакции Фаворского, характеризующейся низким значением энергии активации и являющейся конкурирующей реакцией при изомеризации ДМЭК. Такими могут оказаться молибден- и вольфрамсиликагелевые катализаторы, приготовленные на базе особо чистых силикагелей с разной текстурой.

С этой целью нами был синтезирован ряд молибден- и вольфрам-силикагелевых катализаторов, отличающихся своей текстурой (удельной поверхностью, пористостью и др.). При помощи активации парами H_2 , CH_3COOH , CO_2 и воздухом (в течение 3 ч при 300°) мы добились широкого спектра кислотности поверхности исследуемых катализаторов. Для исключения возможности дегидратации до обработки активаторами катализаторы обрабатывали водным раствором фтористого аммония, а затем подвергали термообработке.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Широкопористые силикагели как носители катализаторов получили по методу, описанному в [9]. Попытки использовать чистый силикагель в качестве катализатора изомеризации ДМЭК не дали положительных результатов. На чистых носителях с малыми выходами идет реакция расщепления. Модифицирование силикагелей MoO_3 и WO_3 проведено из водных растворов молибдата и вольфрамата аммония: пропитка (10 ч), сушка при 120° (3 ч) и прокаливание при 500° (3 ч). Катализаторы готовили из расчета 7% MoO_3 и WO_3 от веса SiO_2 . Концентрацию кислотных центров определяли по методу Танабе, индикатором служил метилен красный ($pK = +4,8$). Значения текстурных параметров катализаторов и титры поверхностей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Текстуры катализаторов и титры поверхностей

Катализатор	Обработка	Т е к с т у р а				$T = \text{мэкв/м}^2$
		$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\chi}, \text{см}^3/\text{г}$	$\Delta, \text{г/см}^3$	разрез пор, Å	
MoO_3/SiO_2	воздух	255	1,49	0,283	234	0,0041
		65	2,41	0,191	1180	0,0053
MoO_3/SiO_2	H_2	255	1,49	0,283	234	0,0013
		65	2,41	0,191	1180	0,0044
MoO_3/SiO_2	CH_3COOH	255	1,49	0,283	234	0,0025
		65	2,41	0,191	1180	0,0009
WO_3/SiO_2	воздух	190	2,04	0,221	429	0,0006
		65	2,41	0,191	1180	0,0012
WO_3/SiO_2	H_2	190	2,04	0,221	429	0,0005
		65	2,41	0,191	1180	0,0030
WO_3/SiO_2	CO_2	190	2,04	0,221	429	0,0004
		65	2,41	0,191	1180	0,0018

$S_{уд}$ — удельная поверхность, V_{χ} — объем пор, Δ — насыпной вес.

Каталитический процесс превращения ДМЭК проведен в двухступенчатом кварцевом реакторе: первая ступень обеспечивает подогрев паров при 100°, а вторая—контактирование вещества с катализатором. Катализат собирался в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Реакция проведена с объемной скоростью 450 ч⁻¹ при давлении 10—15 тор. Период реакцией катализатор вакуумировали при 500° в течение 3 ч.

Таблица 2

Каталитическое превращение ДМЭК на катализаторе $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ($S_{\text{уд}}=255 \text{ м}^2/\text{г}$)

Темп. реак-ции, °С	Обработка	Метил-изопро-пенил-кетон, %	β-Метил-критоно-вый аль-дегид, %	Расщеп-ление по аце-тону, %	ДМЭК после реак-ции, %	Селек-тивная реакция альде-гида, %	Превра-щение, %	$T = \text{мэка}/\text{м}^2$
300	—	19,8	11,0	—	69,2	35,7	30,8	0,0044
350	—	17,5	16,0	34,0	22,0	20,5	78,0	
400	воздух	16,3	19,0	50,0	14,6	22,3	85,3	
450	—	13,2	18,0	54,0	14,8	21,1	85,2	
500	—	12,5	16,5	53,1	17,9	20,1	82,0	
300	—	—	—	80,6	19,4	—	80,6	0,0013
350	—	—	—	82,0	18,0	—	82,0	
400	H_2	—	—	84,9	15,1	—	84,9	
450	—	—	—	85,0	15,0	—	85,0	
500	—	—	—	85,1	14,9	—	85,1	
300	—	6,9	41,7	51,5	—	41,7	100,0	0,0025
350	—	6,0	39,0	34,0	21,0	49,4	70,0	
400	CH_3COOH	2,5	35,8	32,3	29,3	50,7	70,3	
450	—	3,0	34,0	36,0	27,0	46,6	73,0	
500	—	11,6	30,2	39,4	18,8	37,2	81,2	

Каталитическое превращение ДМЭК на катализаторе $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ($S_{\text{уд}} = 65 \text{ м}^2/\text{г}$)

300	—	14,9	24,1	44,0	17,0	29,0	83,0	0,0053
350	—	7,0	12,0	65,0	16,0	14,3	84,0	
400	воздух	3,0	8,0	75,8	13,2	9,2	86,8	
450	—	2,0	10,0	74,0	14,0	11,6	86,0	
500	—	4,0	27,7	68,3	—	27,7	100,0	
300	—	—	—	76,0	24,0	—	76,0	0,0044
350	—	—	—	81,0	19,0	—	81,0	
400	H_2	—	—	85,8	14,2	—	85,8	
450	—	—	—	90,0	10,0	—	90,0	
500	—	—	—	94,1	5,9	—	94,1	
300	—	—	—	94,0	6,0	—	94,0	0,0009
350	—	—	—	94,5	5,5	—	94,5	
400	CH_3COOH	—	—	96,0	4,0	—	96,0	
450	—	—	—	96,5	3,5	—	96,5	
500	—	—	—	97,0	3,0	—	97,0	

В табл. 2 и на рисунке приведены результаты каталитических пре-вращений ДМЭК на катализаторах $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ($S_{\text{уд}} = 255 \text{ м}^2/\text{г}$ и $65 \text{ м}^2/\text{г}$) и WO_3/SiO_2 ($S_{\text{уд}} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$ и $65 \text{ м}^2/\text{г}$) соответственно в интервале 200—500°. Анализ продуктов превращения выполнен с помощью ГЖХ.

Как следует из экспериментальных данных, превращение ДМЭК протекает с образованием β-метилкритонового альдегида (а), ацетона и ацетилен (б), метилизопропенилкетона (в).

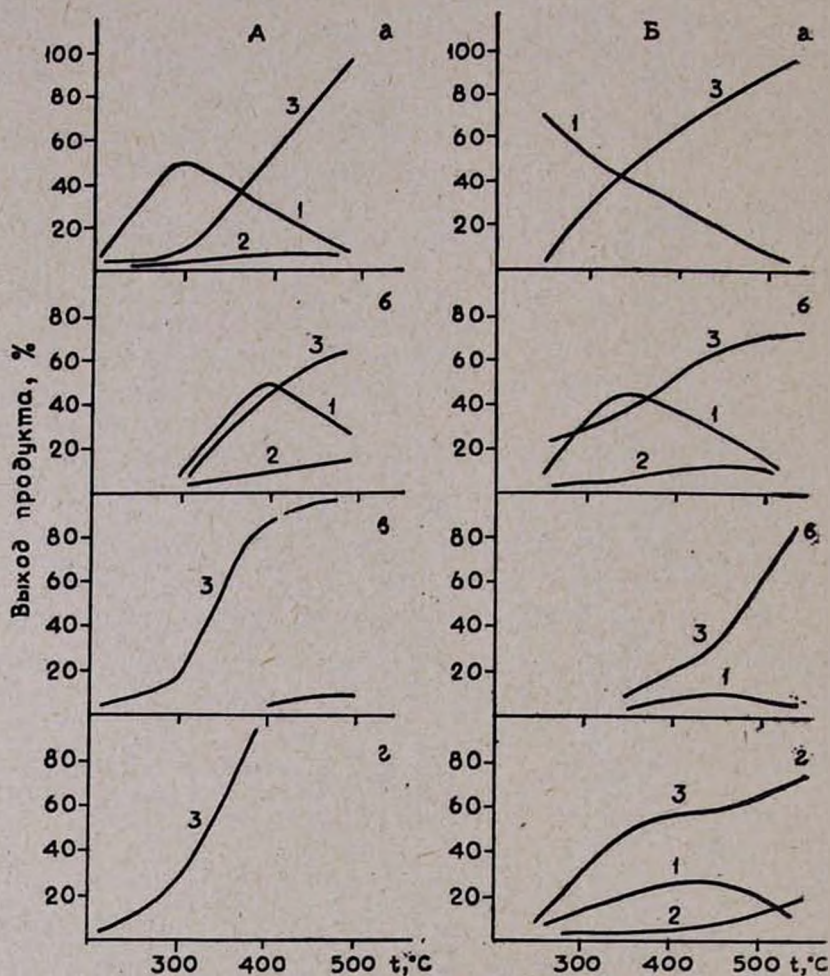
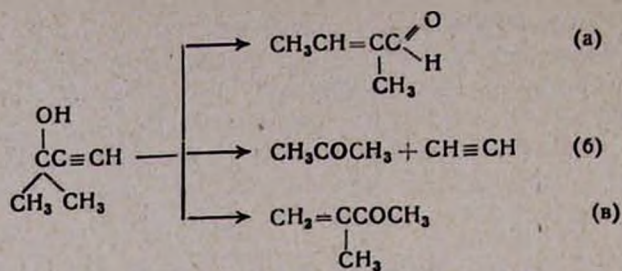


Рис. Зависимость продуктов превращения ДМЭК от температуры при различных активациях: А — катализатор WO_3/SiO_2 , $S_{\text{уд}}=65 \text{ м}^2/\text{г}$, Б — катализатор WO_3/SiO_2 , $S_{\text{уд}}=190 \text{ м}^2/\text{г}$. Условия активации катализаторов: а, б, в — обработка воздухом, CO_2 и водородом (при 300°Зч). 1 — β -метилкротоновый альдегид, 2 — метилизопропенилкетон, 3 — ацетон + ацетилен.

Самая высокая активность по альдегидообразованию на катализаторе MoO/SiO_2 ($S_{\text{уд}} = 255 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдается при его обработке парами

уксусной кислоты при 300° (табл. 2). В остальных же случаях реакция расщепления увеличивается с повышением температуры и почти всегда достигает максимального значения при 500°.

Установлено, что активность катализаторов по реакции изомеризации увеличивается с увеличением кислотности поверхности. Однако начальная кислотность не является определяющей для альдегидообразования, т. к. кислотность поверхности может меняться в ходе реакции. Исключение составляют катализаторы, обработанные водородом. Несмотря на кислотный характер этих катализаторов процесса альдегидообразования не наблюдается. Этот факт обусловлен, по-видимому, тем, что в процессе обработки катализаторов водородом происходит глубокое восстановление окиси переходного металла. Такие катализаторы проявляют высокую активность к реакциям диспропорционирования первичных ацетиленовых спиртов, третичные же ацетиленовые спирты (ДМЭК) подвергаются только расщеплению.

Интересные результаты каталитических превращений ДМЭК были получены на катализаторах WO_3/SiO_2 с $S_{уд} = 65 \text{ м}^2/\text{г}$ и $S_{уд} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$, обработанных воздухом, CO_2 , H_2 (рис.). В отличие от молибденсиликагельных, на этих катализаторах альдегидообразование протекает при более низких температурах. Так, например, на WO_3/SiO_2 с $S_{уд} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис., Б, а) выход β -метилкротонового альдегида достигает 69% с 96,7% селективностью по альдегидообразованию при 200°. При повышении температуры выход альдегида быстро уменьшается с увеличением образования продуктов расщепления. В отличие от молибденсиликагельного, обработка вольфрамсиликагельного катализатора водородом полностью не исключает процесса альдегидообразования; наблюдаются параллельные процессы. Однако при других обработках они проявляют малую активность в реакциях изомеризации.

Таким образом, регулируя поверхность широкопористых молибден- и вольфрамсиликагельных катализаторов разными активаторами, можно подобрать высокоселективные катализаторы для изомеризации ДМЭК в β -метилкротоновый альдегид.

Исследовав ряд катализаторов с различными кислотными поверхностями, мы предложили высокоэффективный катализатор изомеризации ДМЭК: MoO_3/SiO_2 с $S_{уд} = 158 \text{ м}^2/\text{г}$, для которого выход альдегида при 400° достигает 85%, селективность процесса 95,5%.

**ԴԻՄԵԹԻԼԵԹԻՆԻԼԿԱՐԲԵՆՈՒԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ
ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՁԵՎԱՓՈԽՎԱՄ ՍԻԼԻԿԱԳԵՆՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ**

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԴՅԱՆ, Ռ. Խ. ԶՈՒԼՍԿՅԱՆ և Հ. Ռ. ՄԱՂԻԿՅԱՆ

Գազային ֆազում առամեխսիրված է դիմեթիլէթինիլկարբինոլի հետերոգեն-կատալիտիկ փոխարկումները մոլիբդենսիլիկագելային և վոլֆրամսիլիկագելային կատալիզատորների ներկայութեամբ, որոնք ունեն տարբեր տե-

սակարար մակերեսներ, Ստացված նյութերի անալիզի արդյունքները վկայում են, որ դիմեթիլէթինիլկարբինոլի փոխարկումները β -մեթիլկրոտոնալդին ալդեհիդի կախված է ինչպես մակերեսի թթվային կենտրոնների բնույթից, այնպես էլ կատալիզատորների տեսակարար մակերեսից:

SOME HETEROGENEOUS CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF DIMETHYLETHYNYLCARBINOL ON MODIFIED SILICA GEL SURFACES

A. V. MUSHEGIAN, R. Kh. JULAKIAN and A. R. TSAGIKIAN

Some heterogeneous catalytic transformations of dimethylethynylcarbinol have been studied in the presence of molybdenum-silica gel and wolfram-silica gel catalysts with different specific surfaces.

The analytical results of the reaction products show that the transformation of dimethylethynylcarbinol into β -methylcrotonaldehyde depends both upon the nature of acid centres of the surface and the specific surface of the catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. G. Fisher, K. Lowenber, E. Korbll, *Helv. Chim. Acta*, 9, 6721 (1926).
2. H. Rupe, R. Hirsehmnn, *Helv. Chim. Acta*, 14, 687 (1931).
3. H. Rupe, E. Korbll, *Helv. Chim. Acta*, 9, 672 (1926).
4. H. Rupe, *Helv. Chim. Acta*, 14, 701 (1931); 16, 685 (1933).
5. E. D. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1218 (1951).
6. М. Б. Эрман, И. С. Аульченко, Л. А. Хейфиц, В. Г. Дулова, Ю. Н. Новиков, М. Е. Вольпин, XI Менделеевский съезд общей и прикладной химии, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 91.
7. А. В. Мушегян, В. Х. Ксиптеридис, *Арм. хим. ж.*, 29, 996 (1976).
8. Тезисы докладов XIV респ. научно-тех. конференции аспирантов обществ. аспирантуры, Ереван, 1974.
9. В. Б. Фенелонов, Д. В. Тарасова, В. Ю. Гаврилов, *Изв. СО АН СССР, сер. хим.*, вып. 4, № 9, 1978, стр. 116.