

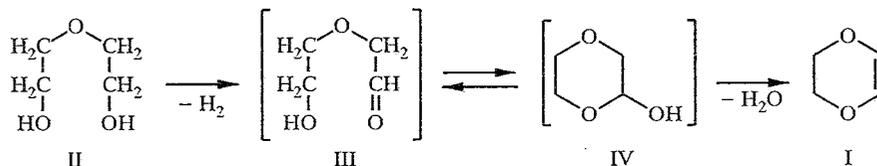
К. М. Гитис, Г. Е. Неумоева, Г. В. Исагулянц

**СИНТЕЗ 1,4-ДИОКСЕНА ИЗ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.  
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ  
ОБРАЗОВАНИЯ ДИОКСЕНА**

При синтезе 1,4-диоксена из диэтиленгликоля в присутствии бифункционального медьсодержащего катализатора изучен состав сопутствующих продуктов и исследовано влияние природы носителя на направленность превращений. Установлено, что на  $\text{Cu/SiO}_2$  наряду с диоксеном образуется 1,4-диоксанон, выход которого увеличивается с увеличением содержания меди в катализаторе, что объясняется усилением дегидрирующей функции последнего. На более кислом  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$  получается в основном 1,4-диоксан и в меньшей степени — метил-1,3-диоксолан, что связано с преобладанием реакций дегидратации и последующей изомеризации. На  $\text{Cu/HNaY}$  образуются диоксен, диоксан и метилдиоксолан, причем выход последних возрастает с увеличением степени кислотности (степени декатионирования) цеолита. Можно существенно увеличить селективность образования диоксена, используя катализатор с умеренно кислым цеолитом, варьируя содержание в нем меди и проводя разбавление водяным паром.

1,4-Диоксен (I) представляет интерес как исходное соединение для синтеза производных 1,4-диоксана, обладающих биологической активностью и нашедших применение в качестве лекарственных препаратов, инсектицидов, акарицидов [1, 2]. Наиболее перспективными способами его получения являются гетерогенно-каталитические, отличающиеся простотой технологического оформления процесса, возможностью использования стандартного технологического оборудования и такого сравнительно дешевого и доступного сырья, как диэтиленгликоль (II). Так, в соответствии с одним из первых способов [3] диэтиленгликоль превращается в диоксен I в присутствии  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , суспендированного в водном растворе  $\text{KHSO}_4$  [3]. Предполагается, что реакция протекает через дегидрирование одной из спиртовых групп диола II с образованием альдегидспирта III и последующей дегидратацией соответствующего ему циклического полуацетала IV (см. схему 1).

Схема 1



При этом  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  выполняет роль дегидрирующего, а  $\text{KHSO}_4$ —дегидратирующего агента. Можно было ожидать успешного осуществления подобных превращений в присутствии бифункциональных катализаторов, один из которых ( $\text{Cu/SiO}_2$ ) был предложен в 60—70-х гг. [4, 5]. Представляло интерес исследовать также другие бифункциональные катализаторы с различным соотношением кислотной и дегидрирующей функций и выяснить влияние этого соотношения на селективность образования диоксена I. С этой целью были изучены превращения диэтиленгликоля II на медных катализаторах с носителями, различающимися по своим кислотным свойствам, такими, как силикагель,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и цеолит NaY. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Превращения диэтиленгликоля на медьсодержащих катализаторах с разными носителями при 280 °С

Катализатор	Период отбора катализата, ч	Выход катализата, % мас.	Содержание в катализате, % мас.					Конверсия II, % мас.	Выход I, % от теор.	
			II	I	V	VI	VII		на пропущенный II	на преагир. II
5% Cu/SiO <sub>2</sub>	0...1	68,1	3,5	33,1	52,8	0,7	0,3	96,5	21,2	21,9
	1...2	77,6	21,1	19,4	50,4	0,2	0,2	78,9	15,4	19,5
10% Cu/SiO <sub>2</sub>	0...1	75,6	3,8	25,5	58,3	0,8	0,3	96,2	18,6	19,4
	1...2	78,0	8,4	20,0	56,7	1,6	0,4	91,6	15,4	16,8
10% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0...0,5	36,1	—	—	—	78,5	5,0	100,0	—	—
	0,5...1	58,1	—	—	—	49,4	34,9	100,0	—	—
5% Cu/цеолит NaY (13% Na <sub>2</sub> O)	0...1	65,0	9,5	19,2	—	48,9	2,9	90,5	11,7	12,9
	1...2	94,6	25,1	29,4	—	27,0	4,4	75,0	29,7	39,5

\* Температура опыта 250 °С.

Влияние декатионирования цеолита NaY на состав продуктов превращения диэтиленгликоля при 280 °С

Катализатор	Выход катализата, % мас.	Содержание в катализате, % мас.					Конверсия II, % мас.	Выход I, % от теор.	
		II	I	V	VI	VII		на пропущенный II	на превращенный II
5% Cu/NaY (13% Na <sub>2</sub> O)	94,6	25,2	29,4	—	27,0	4,4	75,0	29,7	39,5
5% Cu/HNaY (3,6% Na <sub>2</sub> O)	100,0	70,3	7,2	0,3	10,0	3,0	29,7	8,7	29,1
5% Cu/HNaY (1,1% Na <sub>2</sub> O)	97,1	40,0	14,4	0,5	20,2	7,2	60,0	15,4	25,6
5% Cu/HNaY (0,7% Na <sub>2</sub> O)	89,6	28,8	9,0	0,9	29,7	10,3	71,2	8,7	12,2

Влияние разбавления диэтиленгликоля водяным паром на его превращения  
в присутствии медьсодержащих катализаторов при 300 °С

Катализатор	Вариант опыта*	Период отбора катализата, мин	Выход катализата, % мас.	Содержание в катализате, % мас.					Конверсия II, % масс	Выход I, % от теор.	
				II	I	V	VI	VII		На пропущенный II	На превращенный II
5% Cu/SiO <sub>2</sub>	А	0...1	68,1	3,5	33,1	52,8	0,7	0,3	96,5	21,2	21,9
		1...2	77,6	21,1	19,4	50,4	0,2	0,2	78,9	15,4	19,5
	Б	0...1	75,6	23,7	31,2	32,5	0,3	—	76,3	17,3	22,7
		1...2	100,0	27,5	39,7	27,1	0,2	—	72,5	39,6	54,6
5% Cu/HNaY* <sup>2</sup>	А	0...1	65,5	50,9	8,2	0,3	26,9	3,2	49,1	5,8	11,8
		1...2	100,0	70,3	7,2	0,3	10,0	3,0	29,7	8,7	29,1
	Б	0...1	78,7	43,8	34,1	1,3	10,5	0,5	56,2	27,4	48,8
		1...2	94,4	50,2	27,4	0,5	8,2	1,0	49,8	28,7	57,7
Регенерированный 5% Cu/HNaY* <sup>2</sup>	А	0...1	80,0	43,4	34,2	2,3	9,3	0,5	56,6	28,2	49,7
		1...2	95,5	65,9	22,7	0,6	6,0	0,3	34,1	24,9	72,8
	Б	0...1	76,5	26,9	50,9	0,7	12,8	0,5	73,1	37,7	51,6
		1...2	89,1	64,4	17,5	0,6	9,3	0,5	35,6	17,6	49,2

\* А — без разбавления водяным паром;

Б — разбавление водяным паром, молярное соотношение II : пар 1 : 1.

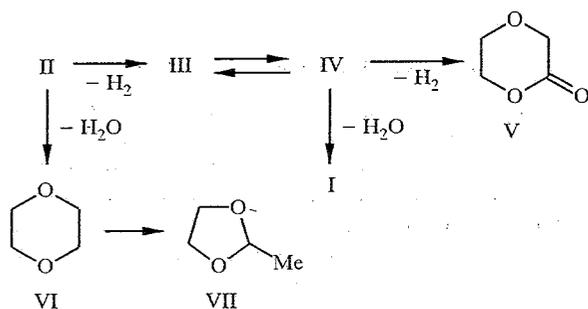
\*2 Катализатор содержит 3,6% Na<sub>2</sub>O.

Как видно из приведенных данных, на образцах Cu/SiO<sub>2</sub>, содержащих 5 и 10% меди, конверсия диэтиленгликоля II при 280 °С достигает 79...96% при селективности по диоксену I (выход на прореагировавший гликоль II) 17...22%. Основным продуктом превращения является 1,4-диоксанон (V), содержание которого в катализате превышает 50%. Особенно заметно увеличивается выход соединения V (57...58%) на образце с более высоким содержанием меди. Кроме того, в катализате в небольших количествах обнаружены 1,4-диоксан (VI) и 2-метил-1,3-диоксолан (VII).

На Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конверсия гликоля II достигает 100% даже при температуре 250°С. Диоксен при этом не образуется вообще и основным продуктом реакции является диоксан VI или (при большей продолжительности опыта) его смесь с метилдиоксоланом VII.

При исследовании в качестве носителя цеолита NaY (5% Cu/NaY) конверсия гликоля II ниже (75...90%, см. также опыты с Cu/SiO<sub>2</sub>). В катализате присутствуют диоксен I, диоксан VI и небольшое количество метилдиоксолана VII. При этом содержание продукта VI близко или даже выше содержания диоксена, вследствие чего селективность по диоксену не превышает 40%.

Таким образом, наблюдается изменение состава продуктов превращения диэтиленгликоля II в зависимости от кислотности носителя, а следовательно, и от соотношения кислотной и дегидрирующей функций катализатора. Возможные пути превращения гликоля II на этих катализаторах представлены на схеме 2. На меди, нанесенной на силикагель, кислотность которого невелика [6], продукт IV (см. схему 2), по-видимому, в большей степени дегидрируется, чем дегидратируется, что приводит к преимущественному образованию диоксанона V. Отметим, что образование последнего из диэтиленгликоля на Cu/SiO<sub>2</sub> ранее не наблюдалось. Естественно, что увеличение содержания дегидрирующего компонента (меди) приводит к увеличению содержания диоксанона в реакционной смеси. На значительно более кислом катализаторе Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вероятно, в большей степени протекают процессы дегидратации, приводящие к диоксану VI, который в условиях кислотного катализа частично изомеризуется в метилдиоксолан VII. Следовательно, в зависимости от относительной силы кислотных и дегидрирующих центров реакция идет в направлении образования продуктов V или VI и VII. Для получения диоксена I, очевидно, необходима определенная сбалансированность кислотной и дегидрирующей функций, обеспечивающая превращение гликоля II в желательном направлении. Такой сбалансированности можно достичь путем изменения дегидрирующей активности катализатора (например, варьированием содержания меди) или путем изменения его кислотности (например, в случае цеолитсодержащих катализаторов — изменением степени декатионирования цеолита).



Данные о конверсии и составе продуктов превращения диэтиленгликоля на медьсодержащих цеолитных катализаторах с разной степенью декатионирования цеолита (табл. 2) показывают, что с ее увеличением выход диоксена снижается, по-видимому, за счет ускорения кислотно-ката-

лизируемых реакций дегидратации и изомеризации. В самом деле, содержание в реакционной смеси диоксана VI и метилдиоксолана VII при этом возрастает, достигая 30 и 10% соответственно для наиболее декатионированного образца (остаточное содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,7%).

Известно, что в каталитических процессах, где образуются непредельные соединения, в большем или меньшем количестве получают и продукты их олигомеризации. При повышенных температурах последние частично теряют водород, образуя продукты уплотнения (кокс). Выделяющийся водород может насыщать молекулы других непредельных соединений, находящихся в реакционной смеси. В соответствии с этими представлениями образование диоксана может быть в известной степени связано с переносом водорода от олигомерных продуктов к молекуле диоксана I:



В углеводородном катализе образованию продуктов уплотнения препятствует разбавление исходного углеводорода водяным паром [7]. Это приводит к уменьшению образования насыщенных углеводородов и тем самым к увеличению селективности по непредельным соединениям.

В таблице 3 приведены данные опытов без разбавления и с разбавлением исходного гликоля II водяным паром на нанесенных медных катализаторах, где в качестве носителя использовали силикагель или цеолит NaY с разной степенью декатионирования последнего. Можно видеть, что при использовании водяного пара выходы целевого продукта — диоксена — действительно повышаются. Например, на катализаторе  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  разбавление водяным паром позволило увеличить селективность по диоксену с 20 до 55%. Еще более значительный рост селективности под влиянием такого разбавления наблюдается на образце  $\text{Cu}/\text{HNaY}$ . Как видно из табл. 3, при близких конверсиях диэтиленгликоля (49 и 50%) селективность по диоксену в случае применения пара увеличилась с 12 до 58%, благодаря чему выход этого продукта на пропущенный гликоль II возрос с 6...9 до 27...29%. Относительно высокие (до 40%) выходы достигаются лишь в первые 2 ч опыта, после чего они снижаются, в основном, за счет снижения конверсии диэтиленгликоля. Существенно, что после проведения окислительной регенерации катализатора выходы диоксена близки к получаемым со свежим катализатором.

Таким образом, кислотные свойства носителя оказывают существенное влияние на направленность превращения диэтиленгликоля на медьсодержащих катализаторах. Используя катализатор с умеренно кислым цеолитным носителем, варьируя содержание в нем меди и проводя разбавление водяным паром, можно существенно увеличить селективность образования диоксена.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на колонке ( $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ ) с 10% апиезона L на инертоне при 80...180 °С. Идентификацию основных продуктов реакции осуществляли хромато-масс-спектрометрически на приборе Incos 50 фирмы Finnigan MAT при потенциале ионизации электронным ударом 70 эВ. Разделение проводили на стеклянной капиллярной колонке (30 м), смоченной RSL-200, в режиме программированного повышения температуры от 40 до 250 °С. Спектры, снимавшиеся по ходу хроматографирования, автоматически сравнивались с заложенной в компьютер «библиотекой» на 10000 соединений и из нескольких вариантов выбирались те, которые наилучшим образом соответствовали спектру исследуемого вещества и химизму процесса.

Катализаторы. В работе использовали катализаторы, содержащие 5 и 10% меди, которые готовили пропиткой носителей водными растворами  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с последующей сушкой и прокаливанием образцов при 140 и 550 °С соответственно. В качестве носителей применяли

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (марка А-64, удельная поверхность  $162 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $\text{SiO}_2$  (ШСМ), а также цеолит типа Y ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8 \text{ SiO}_2 \cdot 8,9 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,74$ ), который подвергали частичному декатионированию. Декатионирование осуществляли обменом ионов  $\text{Na}^+$  в цеолите на ионы  $\text{NH}_4^+$  из водного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с последующей сушкой и прокаливанием образца, в ходе которого происходит разложение обменных ионов  $\text{NH}_4^+$  до  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}^+$ . В частности, смесь  $80 \text{ см}^3$  ( $56,3 \text{ г}$ ) порошка цеолита NaY и  $1800 \text{ мл}$  водного раствора, содержащего  $31,14 \text{ г}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ , выдерживали, перемешивая, в 2-литровой колбе на кипящей водяной бане в течение 6 ч. После отстаивания суспензии раствор декантировали, а осадок промывали на стеклянном фильтре до исчезновения из фильтрата реакции на Cl-ионы. Обработку цеолита хлоридом аммония повторяли дважды, после чего промытый осадок сушили при  $120^\circ\text{C}$ , а затем прокаливали в муфельной печи при  $500^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Описанным способом получали однократно декатионированный цеолит с остаточным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  3,6%. Повторяя с последним описанную выше процедуру, получали двукратно декатионированный образец, содержащий 1,1%  $\text{Na}_2\text{O}$ , а из него, в результате аналогичной обработки, — трехкратно декатионированный образец с 0,7%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Методика опытов. Опыты проводили на установке проточного типа с вертикальным кварцевым реактором, содержащим  $17 \text{ см}^3$  катализатора (зерно  $1...2 \text{ мм}$ ) и помещенным в блочную электропечь. Исходный диэтиленгликоль или его смесь с водой подавали в реактор насосом, катализат собирали в охлаждаемых ловушках. Опыты проводили при температурах  $280...300^\circ\text{C}$  и объемной скорости пропускания гликоля  $0,7 \text{ ч}^{-1}$ . Для анализа собирали 2 порции катализата в течение первого и второго часа опыта (см. табл. 1, 3) или в течение первых 30 мин и последующих 30 мин опыта (см. табл. 1). После опытов катализатор подвергали окислительной регенерации путем продувания током воздуха при  $500^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Окончание регенерации контролировали по прекращению выделения  $\text{CO}_2$  (прекращению поглощения  $\text{CO}_2$  аскаритом).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант М9 № 300).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домбровский А. В. 1,4-Диоксан. — Киев: Наукова Думка, 1984. — С. 140.
2. Цивунин В. С. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1986. — Т. 29. — С. 12.
3. Moss R. D., Paige J. // J. Chem. Eng. Data. — 1967. — Vol. 12. — P. 285.
4. Пат. 3766179 USA / Soapp T. C., Blood A. E. / С. А. — 1974. — Vol. 80. — 14939.
5. Кузнецов Н. В., Красавцев И. И. // Укр. хим. ж. — 1976. — Т. 42. — С. 1063.
6. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973. — С. 66.
7. Томас Т. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. — М.: Мир, 1973.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Москва 117913

Поступило в редакцию 10.10.95