



Reakcje i procesy katalityczne (cz. Xb)

Katalityczne wodoroodtlenianie (hydrodeoksygenacja, HDO)

Zenon Sarbak*

Przemiany eterów metylo-arylowych

Przedstawicielem tej grupy związków jest anizol (eter metylofenylowy lub metoksybenzen). Związek ten w obecności siarczowanego katalizatora niklowo-molibdenowego osadzonego na glinokrzemianie ($\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) w temperaturze 250 – 350°C i przy ciśnieniu wodoru 5 MPa ulega hydrogenolizie do fenolu i podstawionych grupą metylową fenoli. Stwierdzono [9], że temperaturze 350°C zachodzi całkowita konwersja anizolu. Ponadto wykazano, że niewielka ilość dodanej w czasie reakcji pirydyny powoduje znaczne obniżenie konwersji anizolu oraz powstawanie metylowych pochodnych benzenu. Wykazano [10], że

w przypadku katalizatora $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ powyżej opisywany efekt nie był tak silny jak w obecności katalizatora $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Jednocześnie stwierdzono, że dodatek pirydyny nie miał wpływu na selektywność reakcji wodoroodtleniania. Na tej podstawie można twierdzić, że podstawienie grupami metylowymi w pierścieniu aromatycznym zachodzi na centrach kwasowych (H^+) nośnika (Al_2O_3), a uwodornienie (HYD) i wodoroodtlenianie (HDO) na anionowych wakancjach katalizatora (rys. 12).

Chantal i współpracownicy [11] zastosowali jako katalizator wodorową formę sita cząsteczkowego ZSM-5 (H-ZSM-5) (rys.13) i wykazali, że w temperaturze 350°C głównymi

produktami reakcji były fenol, metylofenole i depozyt węglowy (koks).

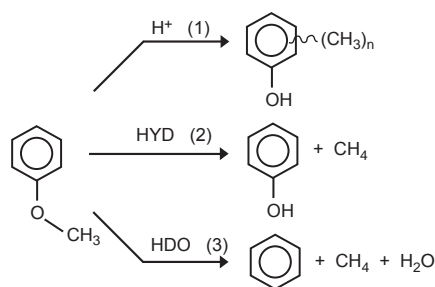
Badania przeprowadzone przez Hurffa i Kleina [12] wykazały, że fenol oraz cykliczne węglowodory C_6 i C_7 były głównymi produktami reakcji hydrogenolizy anizolu przeprowadzonej w autoklawie w temperaturze 250 – 325°C i ciśnieniu wodoru 3,5 MPa w obecności katalizatora $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Należy podkreślić, że w produktach reakcji nie znaleziono metylofenoli.

W przypadku katalitycznego hydrokrakingu tlenowego związku modelowego jakim jest gwajakol (*o*-hydroksyanizol lub *o*-metoksyfenol) wykazano [4,12] reakcja przebiega etapowo. Na pierwszym etapie odszczepiona zostaje grupa metylowa i tworzy się 1,2-di-

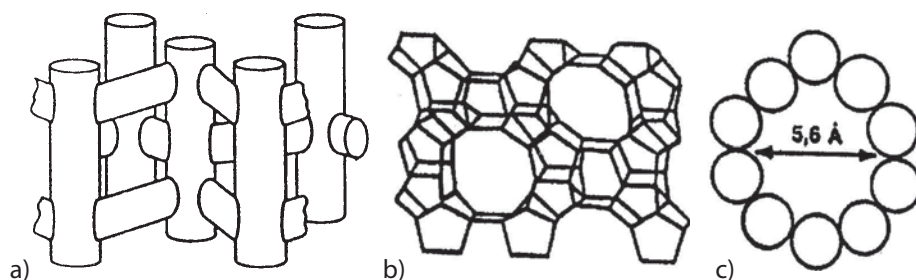
hydroksybenzen (pirokatechol), a na drugim następuje dehydroksylacja do fenolu. W przypadku gwajakolu pochodne metylowe benzenu nie odgrywają takiej roli jak w przypadku hydrogenolizy anizolu.

Bredenberg i współpracownicy [13] przeprowadzili szczegółowe badania hydrogenolizy *o*-, *m*- i *p*-metoksyfenoli w zakresie temperatur 275 – 325°C, przy ciśnieniu wodoru 5 MPa i w obecności siarczowanego katalizatora $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$. Stwierdzili, że reaktywność substratów użytych w tej reakcji zależy od miejsca podstawienia grupy metoksy i maleje zgodnie z poniższym szeregiem:

p-metoksyfenol > *o*-metoksyfenoli > *m*-metoksyfenoli



Rys. 12. Przemiany katalityczne anizolu [10]



Rys. 13. Struktura kanałowa –a), stereogram –b) i rozmiar głównego kanału –c) sita cząsteczkowego ZSM-5

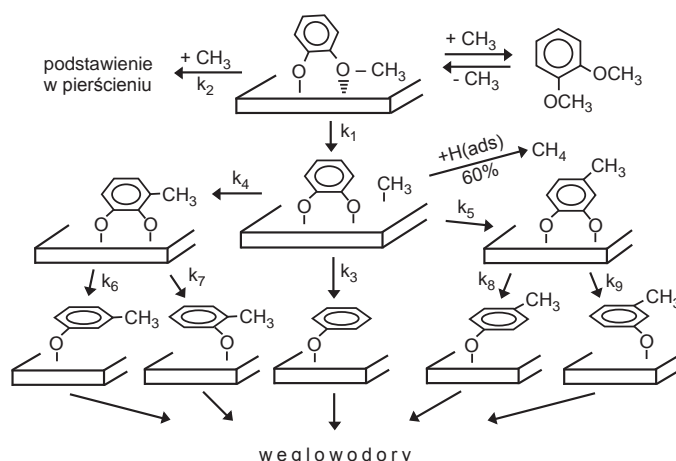
Na podstawie badań kinetycznych przedstawiono mechanizmy przemian metoksyfenoli (rys. 14 – 16)

W przypadku izomeru *para*-powstawały w najwyższej ilości węglowodory i *orto*-pochodne fenoli. Różnice w reaktywności przypisano różnej orientacji chemisorbowanych cząsteczek. Odszczepienie grupy metylowej w *meta*- i *para*-związkach związane było z adsorpcją płaską (planarną) a w *orto*-związkach z nieplanarną.

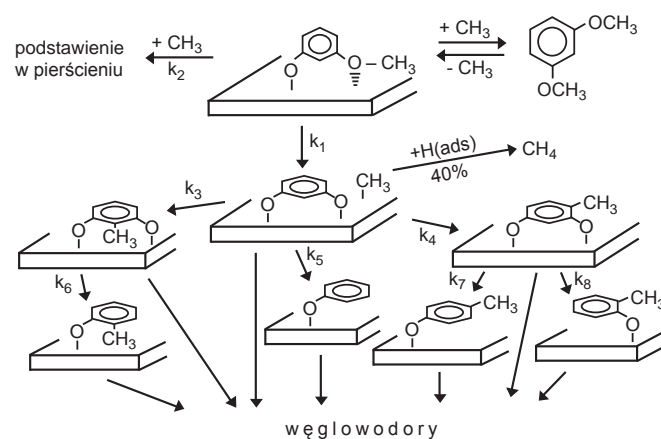
Podobne wyniki uzyskali Brendenberg i Sarbak [14], którzy badali chemisorpcję dihydroksybenzenów (katechol, rezorcynol, hydrochinon), *orto*-, *meta*- i *para*-metoksyfenoli oraz *orto*-, *meta*- i *para*-dimetoksybenzenów na Al_2O_3 , MoS_2 i katalizatorze $CoMo/Al_2O_3$. Badania prowadzono w temperaturach od pokojowej do 300°C.

Wykazano, że w przypadku badanych związków np. dihydroksybenzenów, rezorcynol i hydrochinon adsorbują się na powierzchni tlenku glinu płasko (rys.17) poprzez elektrony p pierścienia benzenowego oraz p-elektrony tlenów. Natomiast w przypadku katecholu adsorpcja następuje głównie poprzez p-elektrony tleny a pierścień benzenowy tylko nieznacznie oddziałuje z adsorbentem, wskutek czego jest nieco odchylony od pozycji pionowej.

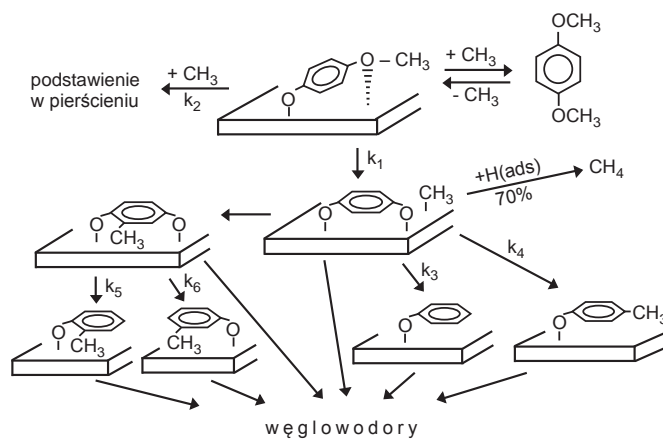
W przypadku hydrogenolizy syringolu (2,6-dimetoksyfenolu) wykazano [11], że przebiega ona podobnie jak gwajakolu a w produktach reakcji jest więcej metylofenoli. Wykazano, że *m*-metoksyfenol jest mniej reaktywny niż *o*-metoksyfenol, z kolei *p*-metoksyfenol



Rys. 14. Mechanizm hydrogenolizy *o*-metoksyfenolu ($k_1 \gg k_2$, $k_4 > k_5$, $k_7 > k_6 + k_9 > k_8$) [13]



Rys. 15. Mechanizm hydrogenolizy *m*-metoksyfenolu ($k_1 > k_2$, $k_3 \sim k_4$, $k_6 + k_8 > k_7$) [13]



Rys. 16. Mechanizm hydrogenolizy *p*-metoksyfenolu ($k_1 > k_2$, $k_4 \sim k_5 \sim k_6$) [13]

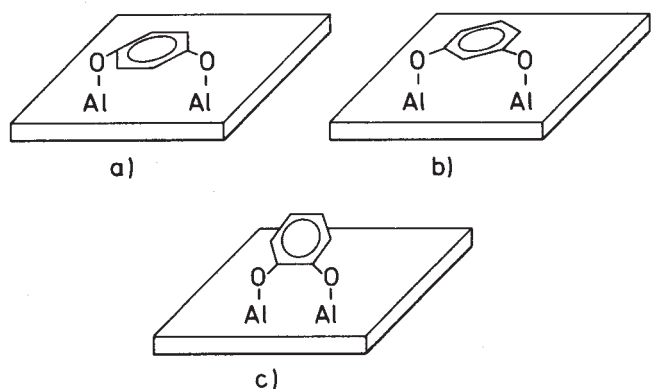
był najbardziej reaktywny i najbardziej podatny na całkowitą deoksygenację. W przypadku hydrogenolizy *meta*- pochodnej stwierdzono tworzenie się dużej ilości związków z podstawionymi grupami metylowymi.

Wykazano również [15], że hydrogenoliza 4-propylogwajakolu prowadzona na siarczowanym katalizatorze $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ była zasadniczo podobna do hydrogenolizy gwajakolu z niewielką tylko dealkilacją (rys.18).

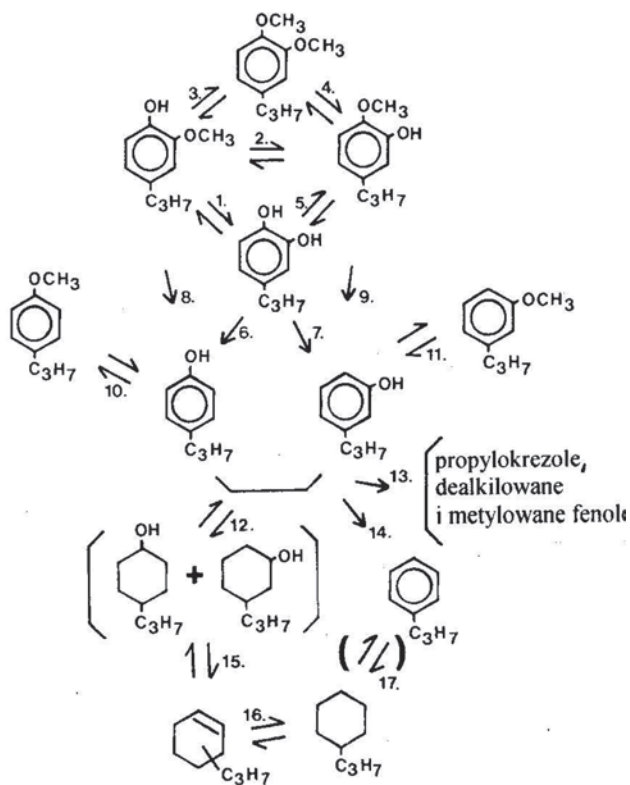
Hydrogenoliza gwajakolu, syringolu, eugenolu i izoeugenolu na katalizatorze HZSM-5 w [9] okazała się mało efektywna, co związane było z ograniczoną dyfuzją stosunkowo dużych cząsteczek reagentów w systemie kanałowym użytego sita cząsteczkowego (rys.13).

Przemiany eterów benzylowych

Ogólnie można stwierdzić, że etery zaliczane do tej grupy, łatwo ulegają wodoodtlenianiu już w niezbyt drastycznych warunkach reakcyjnych. Satterfield i Yang [16] wykazali, że eter dibenzylowy uległ całkowitej deoksygenacji w temperaturze 375°C i przy ciśnieniu wodoru 6,9 MPa w obecności katalizatora $NiMo/\gamma-Al_2O_3$, nawet przy krótkim czasie kontaktu. Głównym produktem reakcji był metylocykloheksan. Takemura i współpracownicy [17] stwierdzili, że całkowita konwersja eteru dibenzylowego zachodzi już w temperaturze 300°C w atmosferze $CO-H_2O$ na tlenkowym katalizatorze $CoMo/\gamma-Al_2O_3$.



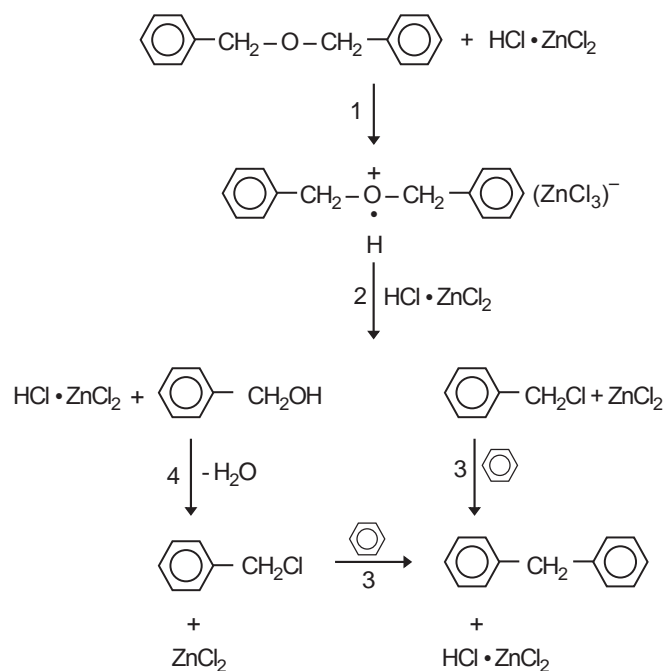
Rys. 17. Modele chemisorpcji hydrochinonu - a), rezorcynolu - b) i katecholu - c) na γ -Al₂O₃ [14]



Rys. 18. Katalityczne przemiany 4-propylogwajakolu [15]

Wykazano, że głównym produktem reakcji był toluen. W przypadku eteru benzylofenyloвого całkowita deoksygenacja przeprowadzona w tych samych co powyżej opisanych warunkach pro-

wadziła do fenolu i toluenu jako głównych produktów. Te same główne produkty reakcji otrzymali Matsushita i współpracownicy [18] stosując katalizatory zawierające żelazo. Ponadto na



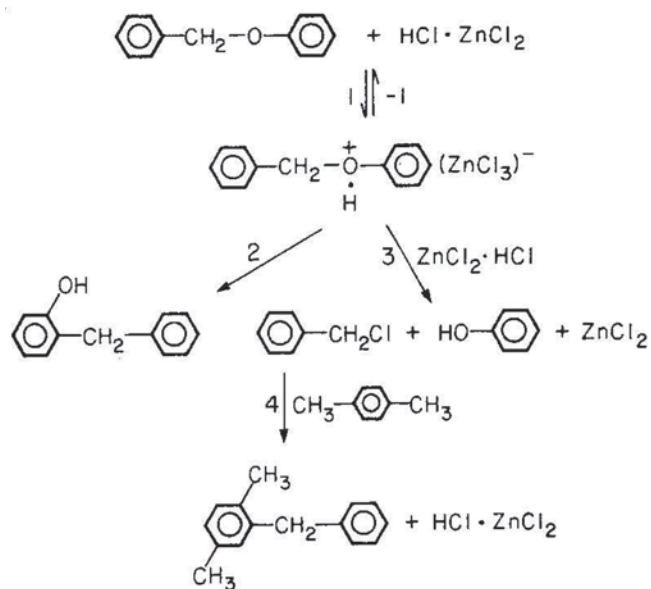
Rys. 19. Mechanizm przemiany eteru dibenzylowego [23]

kwasowych katalizatorach żelazowych otrzymali znaczne ilości bicyklicznych i tricyklicznych fenoli.

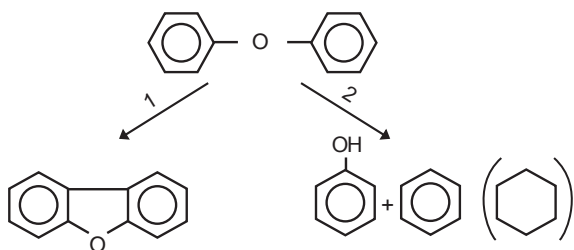
Badano [19,20] uwodornienie wybranych eterów aromatycznych, a w tym eterów dibenzylowego, benzylofenylowego i 2-fenyletylofenylowego w obecności katalizatorów żelazowych i cynowych oraz bez nich. Wykazano tylko nieznaczny wpływ tych metali na aktywność. Stwierdzono jedynie, że mają one wpływ na cofanie się polimeryzacji. Z kolei Ozawa i współpracownicy [21] wykazali, że na powierzchni stopionej cyny konwersja eteru benzylofenylowego jest nieznaczna. Z kolei Mondragon i współpracownicy [22] przeprowadzili katalityczne uwodornienie na stabilizowanych proszkach Ni i Co z użyciem metanolu jako źródła wodoru i czynnika alkilującego. Wykazano, że w tempera-

turze 365°C eter dibenzylowy ulegał szybko przemianie do toluenu – głównego produktu reakcji.

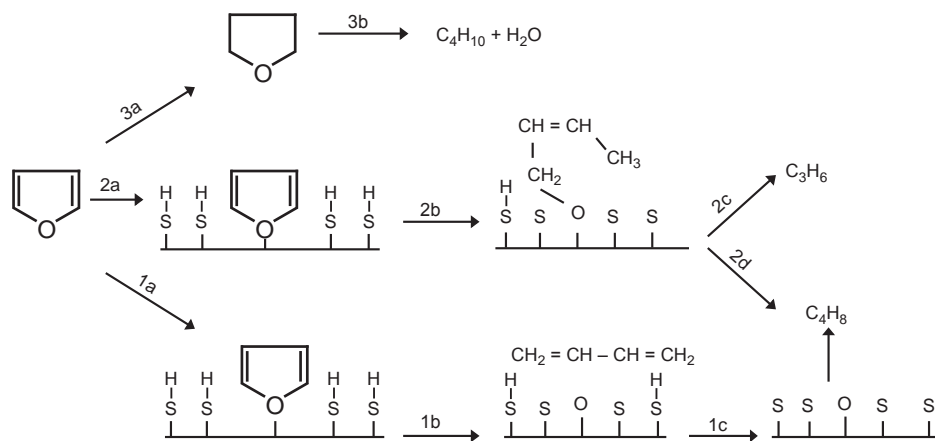
Mobley i Bell [23] oraz Frederick i Bell [24,25] badali wpływ centrów kwasowych Lewisa katalizatora ZnCl₂ na przemianę eteru dibenzylowego. Stwierdzili, że w 225°C, reagent ten ulegał szybkiej przemianie poprzez utworzenie przejściowego jonu karboniowego. W obecności rozpuszczalnika aromatycznego tworzył się produkt benzylowania, natomiast w reakcji bez udziału rozpuszczalnika aromatycznego powstawał produkt kondensacji (rys.19). Wykazano również, że wodór nie miał wpływu na badaną reakcję, gdyż w przypadku eterów fenylowych (np. eteru benzylofenylowego) atom tlenu pozostaje w fenolu i nie stwierdzono tworzenia się wody (rys. 20).



Rys. 20. Mechanizm przemiany eteru benzylofenylowego [24]



Rys. 21. Mechanizm przemian eteru difenylowego [1]



Rys. 22. Mechanizm katalitycznych przemian furanu [1]

Hydrogenoliza eterów dia-rylowych

W tej grupie jednym z badanych związków jest eter difenyloowy, w którym wiązanie węgiel-tlen jest bardzo silne. Z tego powodu do jego zerwania potrzebna jest wysoka temperatura i katalizator. Take-mura i współpracownicy [17] donoszą o względnie dużej konwersji eteru difenylowego uzyskanej w 300°C na tlenkowym katalizatorze CoMo/Al₂O₃ w obecności CO-H₂O lub wodoru. Głównymi produktami reakcji był fenol i benzen oraz małe ilości dibenzofurana, toluenu i bifenylu.

Według Hattoriego i współpracowników [26] całkowita konwersja tego eteru na katalizatorze zachodzi w 425°C. Natomiast Stenberg i współpracownicy [27] stwierdzili, że w temperaturze 425°C na katalizatorach CoMo/Al₂O₃, MoO₃-SiO₂, Fe/SiO₂ i Fe/TiO₂ zachodzi z wydajnością 10 – 15%, a głównymi produktami reakcji były fenol i benzen. W przypadku stopionego ZnCl₂ jako katalizatora eter difenylowy nie ulegał żadnej

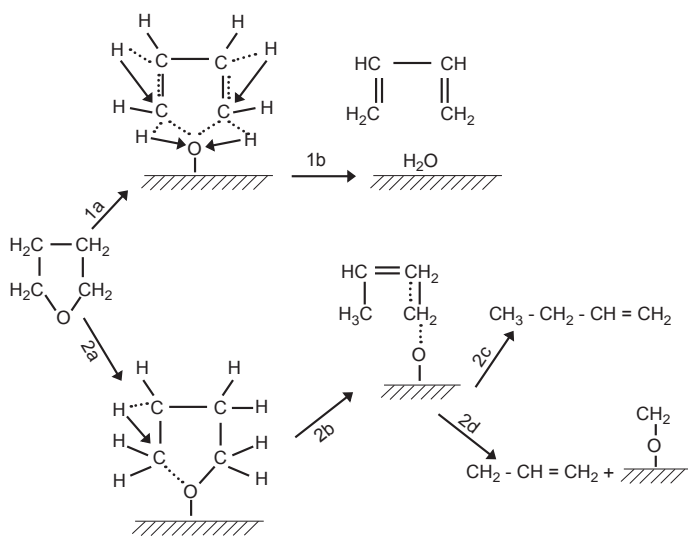
reakcji w temperaturze 325°C [23], a zastosowanie żelaza i cyny jako katalizatorów nie spowodowało rozkładu tego związku nawet w temperaturze 460°C [19,20]. Matsuhashi i współpracownicy [18] zastosowali katalizator NiO-MoO₃/Al₂O₃, który działał efektywnie w hydrokrakingu eteru difenylowego w porównaniu do kilku badanych katalizatorów żelazowych. Wykazano, że w temperaturze 300°C i ciśnieniu wodoru 1MPa głównym produktem reakcji był benzen.

Tlenowe związki heterocykliczne

Hydrogenoliza heterocyklicznych związków tlenu zachodzi znacznie trudniej niż fenoli i eterów arylowych. Furimsky [1] wykazał, że na katalizatorze CoMo/Al₂O₃ w temperaturze i ciśnieniu wodoru bliskim atmosferycznego 400°C furan ulega przemianom, które przedstawiono na rys. 22.

W zastosowanych warunkach reakcja przebiega według ścieżki 1, natomiast wzrost stężenia wodoru aktywnego zachodzi częściowe uwodornienie pierścienia, a następnie jego otwarcie z utworzeniem propenu lub butenów (ścieżka 2). Wzrost ciśnienia wodoru do takiego jakie stosowane jest w wodoroczyszczaniu (ang. *hydrotreating* lub *hydrorefining*) powoduje całkowite uwodornienie pierścienia i wówczas butan oraz woda są końcowymi produktami reakcji (ścieżka 3).

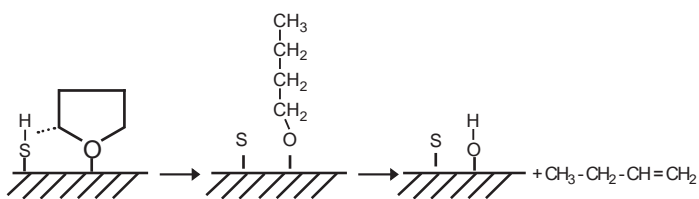
Na rys. 23 przedstawiono przegrupowanie w tetrahydrofuranie przy ciśnieniu wodoru bliskim atmosferycz-



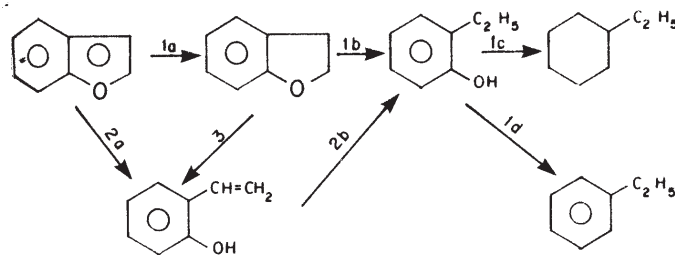
Rys. 23. Wodoroodtlenianie tetrahydrofuranu [1]

nego zachodzące z udziałem atomów wodoru [28]. Tetrahydrofuran ulega dwójakiemu przegrupowaniu. Na ścieżce 1 na pierwszym etapie następuje chemisorpcja na katalizatorze, a następnie odszczepienie cząsteczki wody i powstanie butadienu. Strzałki wskazują kierunki migracji wodoru. Przy wzroście ciśnienia wodoru oczekuje się, że wewnątrzcząsteczkowa migracja atomów wodoru będzie zahamowana, a powstawać będzie całkowicie nasycony produkt. Na ścieżce 2 obserwuje się rozzerwanie wiązania C–O z wcześniejszym wytworzeniem produktu przejściowego. Końcowymi produktami są buten-1 jako

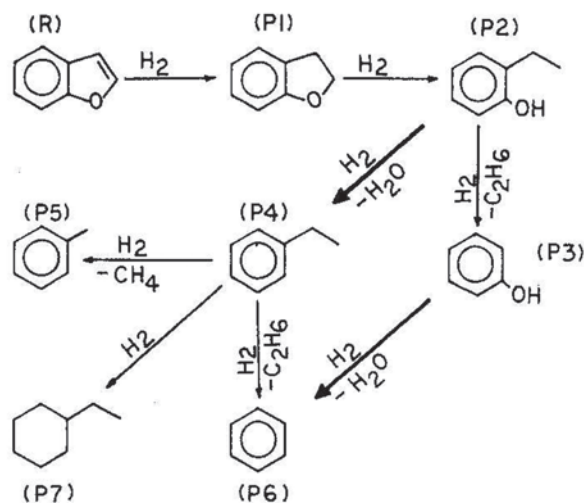
produkt rozszczępienia wiązania C–O lub propylen jako produkt rozszczępienia wiązania C–C oraz ugrupowanie formaldehydowe. W badanej reakcji obserwuje się wzrost stężenia butenu-1 ze wzrostem temperatury, co spowodowane jest oddziaływaniem wodoru grupy tiolowej siarczkozanego katalizatora (rys. 24) [28]. W przypadku wodoroodtleniania benzofuranu na katalizatorze CoMo/Al₂O₃ pod ciśnieniem wodoru 4,9 MPa zachodzi głównie uwodornienie pierścienia heterocyklicznego i może także zachodzić uwodornienie *o*-etylofenolu przed ostateczną eliminacją tlenu (rys. 25).



Rys. 24. Wodoroodtlenianie na katalizatorze siarczkozanym [28]



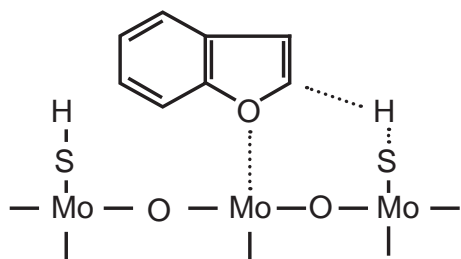
Rys. 25. Katalityczna przemiana benzofuranu [1]



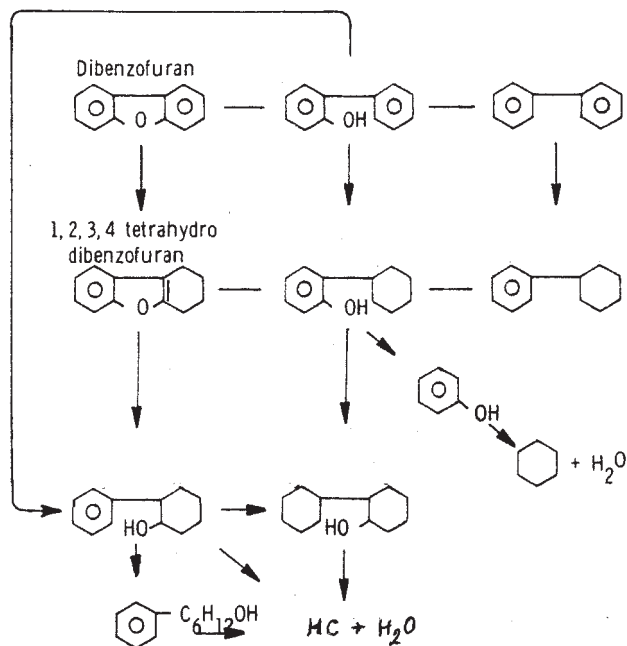
Rys. 26. Katalityczna przemiana benzofuranu [29]

Zastosowanie siarczkozanego katalizatora NiMo/γ-Al₂O₃ w temperaturach w zakresie 300 – 400°C i ciśnieniu wodoru 3,4 MPa w wodoroodtlenianiu benzofuranu [29] przedstawiono na rys. 26. Mechanizm ten różni się od tego przedstawionego na rys. 25 od etapu wytworzenia *o*-etylofenolu (P2). Satterfield i Yang [16] stosując siarczkozany katalizator CoMo/Al₂O₃ w temperaturze 375°C i przy ciśnieniu wodoru 6,9 MPa, również stwierdzili tworzenie się *o*-etylofenolu jako produktu pośredniego. Ponadto wykazali, że związki zawierające azot powodują

znaczne obniżenie aktywności w wodoroodtlenianiu. Badania przeprowadzone przez Lee i Ollisa [30] wykazały, że benzofuran ulega znacznie silniejszej chemisorpcji niż *o*-etylofenol, a to znacznie hamuje hydrogenolizę wiązania C–O tego ostatniego. W przypadku katalitycznego wodoroodtleniania benzofuranu zakłada się, że na siarczkozanych katalizatorach Co-(Ni)Mo/Al₂O₃ na pierwszym etapie następuje jego chemisorpcja, a następnie uwodornienie z udziałem wodoru grupy tiolowej katalizatora, co schematycznie przedstawiono na rys. 27.



Rys. 27. Hipotetyczny model chemisorpcji benzofuranu [1]



Rys. 28. Mechanizm katalitycznej przemiany dibenzofuranu [32]

Katalityczne wodoroodtlenianie dibenzofuranu (DBF) zachodzi znacznie trudniej niż np. fenolu, eteru difenylowego [17] lub naftolu-1 i *p*-krezolu [31]. Krishnamurthy i współpracownicy [32] stosując siarczkowany katalizator NiMo/ γ -Al₂O₃ w temperaturach 288 – 376°C, pod ciśnieniem wodoru 7 – 14 MPa wykazali, że głównymi produktami reakcji są bifenyl, cykloheksylobenzen i bicykloheksyl i inne węglowodory (HC), natomiast fenole ulegały szybkiej przemianie docykloheksanu. Kluczowymi

tlenowymi produktami reakcji były *o*-fenylofenol oraz *o*-cykloheksylofenol. Na podstawie badań kinetycznych zaproponowano mechanizm przemian BDF (rys. 28). Należy podkreślić, że obecnie coraz większego znaczenia energetycznego oraz jako źródło specyficznych i cennych organicznych związków tlenowych nabiera biomasa. Surowiec ten pod względem rodzaju jest bardzo zróżnicowany i można w nim wyróżnić:

- uprawy celowe (wierzba, topola, trzcina i buraki cukrowe),

- odpady (słoma, obornik i drewno),
- wodorosty.

W ich skład wchodzi z bardzo znacznymi ilościami tlenu. Z tego powodu ważnym i aktualnym zagadnieniem jest znajomość katalitycznych procesów przemian tych związków.

Literatura

[1] E. Furimsky, Catal. Rev.-Sci. Eng., 25, 421 (1983).
 [2] J.A. Howard, Adv. Free-Radical Chem., 4,49 (1972).
 [3] H. Weigold, Fuel, 61, 1021 (1982).
 [4] D.C. Elliott, Prepr. ACS, Div. Pter. Chem., 28, 667 (1983).
 [5] D.R.Taylor, K.H. Ludlum, J.Phys. Chem., 76, 2882 (1972).
 [6] E. Furimsky, J.H. Mikhlin, D.Q. Jones, T. Adley, H. Baikowitz, Can. J. Chem. Eng., 64, 982 (1986).
 [7] E.O.Odebunimi, D.F. Ollis, J. Catal., 80, 56 (1983).
 [8] B.S. Gevert, J.E.. Ottersted, F.E. Massoth, Appl. Catal., 31, 119 (1987).
 [9] M. Huuska, J. Rintala, J. Catal., 94, 230 (1985).
 [10] M.K. Huuska, Polyhedron, 5, 223 (1986).
 [11] P.D. Chantal, S. Kaliaguine, J.L. Grandmaison, Appl. Catal., 18, 133 (1985).
 [12] S.J. Hurff, M.T. Klein, Ind. Eng. Chem. Fundam., 22, 426 (1983).
 [13] J.B-son Bredenberg, M.Huuska, P.Toropainen, Proc. 9th Iberoamerican Symp. Catalysis, Lisboa 1984, s.650.
 [14] J.B-son Bredenberg, Z.Sarbak, J. Chem. Technol. Biotechnol., 42, 221 (1988).
 [15] A.Vuori, J. B-son Bredenberg, Holzforschung, 38, 253 (1984).

[16] C. N. Satterfield, S.H. Yang, J. Catal., 81, 335 (1983).
 [17] Y. Takemura, H. Itoh, K. Ouchi, Fuel, 60, 379 (1981).
 [18] H. Matsushashi, H. Hattori, K. Tanabe, Fuel, 64, 1224 (1985).
 [19] P.J. Cassidy, P.A.Hertan, W.R. Jackson, F.P. Larkins, D. Rash, Fuel, 61, 939 (1982).
 [20] P.J. Cassidy, W.R. Jackson, F.P. Larkins, Fuel, 62, 1404 (1983).
 [21] S. Ozawa, T. Suenaga, Y. Ogino, Fuel, 64, 712 (1985).
 [22] F. Mondragon, R. Komoshita, T. Katoh, H. Itoh, K. Ouchi, Fuel, 63, 579 (1984).
 [23] D.P. Mobley, A.T. Bell, Fuel, 58, 661 (1979).
 [24] T.J. Frederick, A.T. Bell, J. Catal., 87, 210 (1984).
 [25] T.J. Frederick, A.T. Bell, J. Catal., 87, 226 (1984).
 [26] H.Hattori, F.A. Jones, T. Ogawa, C.L. Knudsen, L.J. Radonovich, V.I. Stenberg, Prepr. Pap.-ACS, Div. Fuel Chem., 29 (4), 286 (1984).
 [27] V.I. Stenberg, V.R. Srinivas, K. Tanabe, T. Jin, H. Hattori, Chemistry Letters, 1547 (1982).
 [28] E. Furimsky, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22,31, (1983).
 [29] M.C. Edelman, M.K. Maholland, R. Baldwin, S.W. Cowley, J. Catal., 111, 243 (1988).
 [30] C.L. Lee, D.F. Ollis, J. Catal., 87, 325 (1984).
 [31] T.O. Mitchell, Coal Process. Technol., 6, 28 (1980).
 [32] S. Krishnamurthy, S. Panvelker, Y.T. Shah, AIChE Journal, 27, 994 (1981).

* Prof. Zenon Sarbak – Wydział Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, sarbak@amu.edu.pl