

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ

Н. И. Шуйкин, Л. А. Эриванская

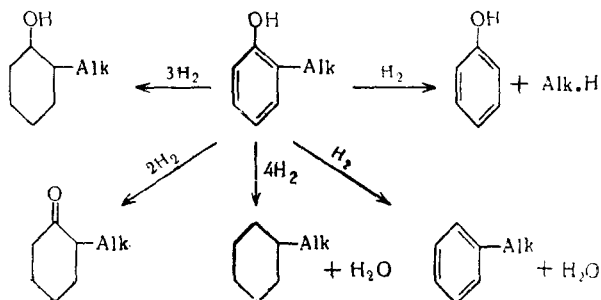
ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	648
I. Гидрирование фенолов в гидроароматические спирты	649
II. Гидрирование фенолов в гидроароматические кетоны	655
III. Восстановление фенолов в ароматические углеводороды	657
IV. Получение гидроароматических углеводородов	660
V. Гидрирование многоатомных фенолов	662
VI. Деструктивное гидрирование высших фенолов с образованием низших	662

ВВЕДЕНИЕ

В первичной смоле, получающейся при переработке твердого топлива, содержится значительное количество фенолов. Если простейший фенол и, до некоторой степени, крезолы находят широкое применение в промышленности для получения пластических масс, синтетических волокон, красителей, ядохимикатов, антиокислителей, дубителей, лаковых смол и т. п., то ксиленолы и другие высшие фенолы используются пока далеко недостаточно. Широкому применению этих фенолов отчасти препятствует отсутствие удовлетворительных способов их выделения из первичной смолы и эффективных методов разделения. Поэтому наряду с исследованием путей рационального использования индивидуальных фенолов, усилия исследователей направлены также на изыскание возможности превращения отдельных фракций первичной смолы в ценные для народного хозяйства химические продукты без выделения индивидуальных компонентов. Для такого использования фенолов большое значение может иметь их гидрогенизационная переработка, позволяющая, в зависимости от условий процесса, получать из высших фенолов либо фенол и крезолы, либо углеводороды. В настоящее время гидрогенизация получила широкое применение не только в лабораторной практике, но и в промышленности. Большое развитие получили процессы гидрирования угля, гидрокрекинга нефтепродуктов, а также обогащения и стабилизации топливного сырья.

Гидрогенизация фенолов может быть осуществлена в нескольких направлениях: 1) гидрирование бензольного кольца с сохранением гидроксильной группы; 2) гидрирование до гидроароматических кетонов; 3) превращение фенолов в ароматические и алициклические углеводороды; 4) гидродеалкилирование высших фенолов с образованием низших фенолов:



В обзоре литературных данных целесообразно выделить каждое из этих направлений. Описание ранних исследований по превращениям фенолов в условиях гидрирования дано Сабатье¹, Эллисом², а также в работах Тищенко и Белопольского³, Петрика⁴, Молдавского и Лившиц^{5, 6}, Рапопорта⁷ и в монографии Лозового и Дьяковой⁸.

Литература, относящаяся к области гидрирования фенолов, довольно обширна. Однако большинство работ посвящено гидрированию фенола, крезолов и, отчасти, ксиленолов. Поведение высших фенолов в условиях гидрирования изучено совершенно недостаточно. Исследование каталитических превращений высших фракций первичной смолы как в условиях гидрирования, так и в процессах алкилирования и дезалкилирования, необходимо для успешного решения вопроса рационального использования первичных смол. Поэтому следует признать целесообразным исследование каталитических превращений в условиях гидрирования как самих индивидуальных фенолов, входящих в состав высших фракций первичных смол, так и узких фракций, обогащенных тем или иным компонентом. Для выделения этих фракций могут быть использованы методы четкой ректификации и хроматографии, применению которых до сего времени, к сожалению, уделяется недостаточное внимание.

1. ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ В ГИДРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

Гидрирование фенола впервые было осуществлено Сабатье и Сандераном в 1903 г. Авторы¹ пропускали пары фенола с избытком водорода над восстановленным никелем при 215—230°. В качестве основного продукта они получали циклогексанол в смеси с циклогексаноном и небольшие количества циклогексена, циклогексана и бензола. При более высокой температуре (250—300°) гидрогенизация фенольного ядра совсем не шла, но наблюдалось частичное восстановление фенола в бензол. Было исследовано также гидрирование крезолов и ксиленолов; ксиленолы при гидрировании по Сабатье ведут себя по-разному: 2,4-ксиленол при 190—200° дает с хорошим выходом соответствующий алициклический спирт; при гидрировании 2,5-ксиленола, наряду с гидроароматическим спиртом, получается до 10% циклического кетона. В противоположность этому, главным продуктом гидрирования 3,4-ксиленола в тех же условиях является *o*-ксилол (67%); при этом диметилциклогексанола получается только 25, а кетона — 8%.

В 1906 г. Ипатьев^{9, 10} впервые осуществил гидрирование фенола в жидкой фазе, в бомбе при высоком давлении водорода и при повышенной температуре в присутствии окиси никеля. При гидрировании фенола в течение 55,5 часов при 238° и 104 ат он получил чистый циклогексанол; снижение температуры гидрирования до 215—220° привело к образованию смеси циклогексанола и циклогексанола. Эти результаты были затем воспроизведены Остербергом и Кендаллом¹¹. Орлов, Шостковский и Шабаров¹² показали, что при гидрировании в жидкой фазе по методу Ипатьева большое значение имеет количество катализатора; так, уменьшение окиси никеля с 8 до 0,4% от взятого фенола удлинит время реакции в три раза.

В дальнейшем оказалось, что для получения гомологов циклогексанола гидрированием фенолов совсем необязательно применение высоких температур и давлений. Броше¹³ показал, что гидрирование циклических двойных связей в феноле начинается уже при 50° и между 100 и 120° заканчивается полностью. С тремя образцами восстановленного никеля — (Nickel vif, Nickel carbonique, Nickel formique) в медном автоклаве при 130—150° и 10—15 ат начального давления Броше получал циклогексанол с высокими выходами без примеси кетона, циклогексена и циклогексана. Такие же результаты получили Тищенко и Белопольский, работая в аналогичных условиях¹³. Повышение давления водорода уве-

личивает скорость гидрирования фенола, но до определенного предела¹⁴.

Исследование реакции получения гидроароматических спиртов из фенолов проводилось в присутствии различных катализаторов гидрирования — платины, палладия, меди и никеля.

Гидрирование фенола в присутствии медных катализаторов протекало неудовлетворительно. Так, гидрированием фенола над восстановленной медью при 200—230° и 80 ат было получено всего лишь 58% циклогексанола наряду с 10% циклогексана и 3% дициклогексилового эфира¹⁵. Смешанный медно-никелевый катализатор дал несколько лучшие результаты, но только при гидрировании в жидкой фазе; гидрирование же в паровой фазе протекало очень медленно и приводило к смеси продуктов, содержащих, кроме циклогексанола, 9—14% циклогексанона и не менее 2—3% высококипящих продуктов, среди которых был идентифицирован дициклогексилциклогексанон¹⁶. Катализаторы на основе меди целесообразно применять для избирательного гидрирования арилфенолов. Так, например, в присутствии медно-хромового катализатора из *p*-фенилфенола можно получить фенилциклогексанол, тогда как в присутствии хромоникелевого катализатора получается циклогексилциклогексанол¹⁷.

Никелевые катализаторы благодаря высокой активности, сравнительно низкой стоимости, доступности и простоте приготовления получили широкое признание и вытеснили все другие катализаторы. Никелевые катализаторы применяются, главным образом, в виде никеля Ренея (преимущественно в лабораторной практике), сплава никеля с алюминием и в виде мелкодисперсного металла, отложенного на различных носителях. В последние годы японские исследователи усиленно рекомендуют применять для гидрирования фенолов и других органических соединений никелевый катализатор, полученный из формата никеля, отличающийся, по их данным, особо высокой активностью^{18, 19}.

Пальфри²⁰ исследовал способность к гидрированию трех изомерных крезолов в присутствии никеля Ренея. Было найдено, что скорость гидрирования *o*-, *m*- и *p*-крезолов неодинакова; их способность к гидрированию уменьшается в порядке $o > p > m$. Так, для гидрирования *o*-крезола до 2-метилциклогексанола в присутствии никеля Ренея при 95° и 120 ат требовалось 90 минут (выход 90%), для гидрирования *p*-крезола в соответствующий спирт потребовалось 160 мин. (выход 81%), а для гидрирования *m*-крезола — 244 мин. (выход спирта 68%). Повышение температуры до 250° способствовало образованию метилциклогексана, особенно в опытах с *m*-крезолом. 2,5-Ксиленол и 3,4-ксиленол также гидрировались сравнительно медленно.

В продуктах реакции кроме алициклического спирта присутствовали углеводороды. *m*-Крезол гидрировался с высоким выходом в 3-метилциклогексанол в присутствии никеля Ренея при 150° и 140 ат в абсолютном этиловом или метиловом спирте²¹, 2- и 4-метилциклогексанола были получены с хорошим выходом при гидрировании *o*- и *p*-крезолов при 150° и 180 ат без растворителя²².

Никелевые катализаторы на носителях, главным образом на кизельгуре и окиси алюминия, получили широкое распространение при гидрировании фенолов благодаря их высокой и устойчивой активности, а также способности легко регенерироваться, что позволяет вести процесс непрерывно. Регенерация катализаторов обычно проводится окислением воздухом при 300—350° с последующим их восстановлением, или же другим подходящим методом^{23, 24}. Юхновский и Сорокин²⁵ при гидрировании *o*-, *m*- и *p*-крезолов при 170—180° и 15—20 ат в присутствии никеля, отложенного на инфузорной земле, и на сме-

шанном кобальт-никелево-медном катализаторе получали с высокими выходами соответствующие метилциклогексанола. В присутствии никеля на кизельгуре при 160° и максимальном давлении водорода 126 ат *m*-крезол количественно гидрирован в 3-метилциклогексанол²⁶; гидрирование *m*-крезола при атмосферном давлении, $125\text{--}130^{\circ}$ и объемной скорости 0,1—0,2 в присутствии 10%-ного никель-глиноземного катализатора дает 3-метилциклогексанол с выходом 86%, причем катализатор довольно длительное время не требует регенерации²⁷. 3,4-Диметилциклогексанол был единственным продуктом гидрирования 3,4-ксиленола при 100° и 100 ат давления водорода в присутствии 20%-ного никельглиноземного катализатора²⁸. Катализатор терял селективность лишь при температуре выше 250° ^{28, 29}. Корньюбер с сотрудниками³⁰ получил смесь изомерных 3,5-диметилциклогексанолов с выходом 87% при гидрировании 3,5-ксиленола по методике Скита³¹ в присутствии никеля, осажденного на инфузорной земле. Никелевые катализаторы, а также платина и палладий, рекомендуются в некоторых патентах для гидрирования трет.-алкил- и дитрет.-алкилфенолов в соответствующие спирты, представляющие интерес как промежуточные продукты для органического синтеза, инсектициды и антиоксиданты минеральных масел и газаolina^{32–35}. Гидрирование алкилфенолов, имеющих в алкильной группе семь и больше атомов углерода³⁶, а также трет.-бутилфенолов^{37–38}, проводят в присутствии никеля на кизельгуре. Гидрирование алкилфенолов с боковой цепью, содержащей больше пяти атомов углерода, а также третичные алкильные группы, осложняется их гидрогенолизом. Установлено, что гидрогенолиз можно предотвратить, проводя гидрирование в присутствии органических оснований (пиридина, триэтиламина и др.). Алкилфенолы с боковой цепью, содержащей 9—12 атомов углерода, легко и с высоким выходом гидрируются до соответствующих алкилциклогексанолов над никелем на кизельгуре при 250° в присутствии пиридина, в то время как без пиридина эти алкилфенолы полностью восстанавливаются в углеводороды³⁹.

Никелевые катализаторы успешно применяются для гидрирования фенолов как в жидкой, так и в паровой фазе в динамической системе. Для проведения парофазного гидрирования при атмосферном давлении Д'Ор и Ожеховский^{40–42}, а также Грифитс и Хилл⁴² рекомендуют применять никелевый катализатор, промотированный церием. В ряде патентов никелевые катализаторы рекомендуются для гидрирования фенолов в непрерывном процессе как в жидкой фазе с распыленным катализатором⁴⁴, так и в паровой фазе при атмосферном или несколько повышенном давлении водорода^{45, 46}.

По данным Унганаде и Найтингейля⁴⁷, благоприятное влияние на гидрирование фенолов оказывает промотирование никелевого катализатора щелочью. В присутствии малых количеств щелочи или соответствующего фенолята натрия или калия фенол и его алкилпроизводные (крезолы, ксиленолы, триметилфенолы, трет.-бутилфенолы) гидрируются быстрее и при более низкой температуре. Добавка щелочи особенно необходима при гидрировании пространственно-экранированных фенолов в частности, ди-орто-замещенных фенолов⁴⁸. Возможно, это объясняется тем, что в присутствии щелочи промежуточный продукт гидрирования фенолов — алициклический кетон легче превращается в енольную форму, которая, в свою очередь, значительно легче подвергается воздействию водорода. Промотирующее влияние щелочи на восстановление альдегидов и кетонов отмечалось и другими авторами^{49, 50}. Пати⁵¹, однако, склонен объяснять активацию скелетного никель-алюминиевого катализатора щелочью действием последней на сплав никеля с алюминием, что и приводит к изменению активности катализатора.

Цуцуми, Акацука и Сакамото⁵² также показали, что гидрирование крезолов в присутствии скелетного никелевого катализатора проходит более эффективно, если применено количество щелочи, достаточное для растворения всего алюминия, содержащегося в катализаторе.

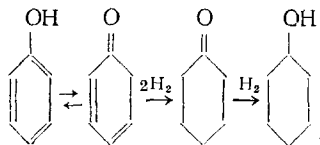
Таким образом, гидрирование чистых, индивидуальных фенолов в гидроароматические спирты может быть легко осуществлено при сравнительно невысокой температуре (до 200°) как при повышенном, так и при нормальном давлении в присутствии никеля или катализаторов платиновой группы. Гидрирование же технических фенольных смесей представляет собой более трудную задачу, вследствие отравления катализатора сернистыми соединениями^{25, 53}. В литературе этот вопрос освещен недостаточно и касается, главным образом, получения циклогексанола из технического фенола.

Белоцерковский⁵⁴ отметил, что катализатор, приготовленный нагреванием азотнокислого никеля при 200° и последующим его восстановлением водородом, гидрирует технический фенол в паровой фазе при 175—180° в случае отсутствия в нем соединений ряда тиафена.

Полозов⁵⁵ исследовал свойства ряда катализаторов, не подвергающихся отравлению серой ($\text{MoO}_3 + \text{CoS}$; MoS_3 ; $\text{MoS}_3 + \text{S}$; NiMoO_4), для получения циклогексанола из технического фенола и пришел к выводу, что эти катализаторы пригодны для гидрирования лишь при температурах порядка 220° и выше; однако в этих условиях проявляется их дегидратирующая способность, вызывающая снижение выхода спирта.

Высокий выход циклогексанола (90—95%) из технического фенола достигнут Раполпортом и Сильченко⁵⁶ в присутствии скелетных никель-алюминиевых и никель-кобальт-алюминиевых катализаторов при 173—200° и 50—100 ат давления водорода. Сплавной никель-алюминиевый катализатор впервые был применен для гидрирования фенола Багом, Егуповым и Волокитиным⁵⁷. Дерябин и Ясный⁵⁸ получили при гидрировании фенола при 130—140° и 1,5—2 ат в присутствии катализатора Бага 90—95% циклогексанола, 3—6% кетона и 0,5—1,0% циклогексана. Раполпорт и Сильченко, повысив давление водорода при гидрировании до 50—100 ат, значительно сократили длительность процесса. Для гидрирования фенольной смолы могут быть полезны также никелевые катализаторы на носителе, особенно предварительно обработанные сероводородом.

Значительное число исследований в области гидрирования фенолов в алициклические спирты посвящено выяснению механизма гидрирования и конфигурации получающихся циклогексанолов. При гидрировании фенола, в зависимости от условий опыта, получается либо чистый циклогексанол, либо смесь его с циклогексаноном, циклогексаном и бензолом. Сабатье¹ полагал, что циклогексанон получается вследствие разложения циклогексанола. Ипатьев^{9, 10} же считал циклогексанон первым продуктом гидрирования, последующее восстановление которого дает циклогексанол. Исходя из этих представлений, он предложил следующую схему гидрирования:



Подтверждение этой схемы он видел в том, что при более высокой температуре не получался кетон, образования которого следовало ожидать по схеме Сабатье. Такую же схему предложили Скита и Риттер⁵⁹. При гидрировании фенола по Сабатье при 100—120° на никеле они

нашли, что одновременно с гидрированием фенола частично идет дегидратация циклогексанола с образованием циклогексена и гидрирование последнего в циклогексан, часть которого дегидрируется в бензол. Образование циклогексанона как промежуточного продукта гидрирования фенола до циклогексанола было доказано также в работах Вавона^{60, 61, 62} и Гриньяра^{63, 64, 65}. Как показал Андо⁶⁶, при проведении реакции в отсутствие водорода и при температурах выше 250° может иметь место обратная реакция образования кетона из циклогексанола; в условиях же гидрирования фенола в циклогексанол частично идет дегидратация циклогексанола с образованием циклогексена и воды; циклогексен при этом гидрируется в циклогексан.

Данные Ипатьева и других исследователей относительно механизма гидрирования фенолов были впоследствии подтверждены кинетическими измерениями. Кинетика каталитического гидрирования фенола в жидкой фазе была изучена Юнгерсом с сотрудниками⁶⁷, которые показали, что гидрирование действительно идет через стадию образования циклогексанона; при этом выяснено, что скорость гидрирования последнего до спирта больше скорости образования кетона из фенола. Энергия активации для образования циклогексанона оказалась равной 8500 кал/моль, а для образования циклогексанола из циклогексанона — 6500 кал/моль. Порядок реакции гидрирования фенолов в гидроароматические спирты, по-видимому, лежит между 1 и 0^{68, 69}.

Парофазное гидрирование фенолов при нормальном давлении, как показал Ожеховский⁴², протекает по тому же пути, как и гидрирование в жидкой фазе при повышенном давлении, т. е. через промежуточную стадию образования кетона.

Литературные данные, касающиеся конфигурации геометрических изомеров гидроароматических спиртов, очень противоречивы. Получение того или иного геометрического изомера соответствующего спирта зависит от условий гидрирования. В патентах фирмы Шеринг — Кальбаум^{70, 71} описывается гидрирование водного раствора *p*-крезолята натрия на никеле под давлением с образованием *транс*-4-метил-циклогексанола. Браун и Гензель⁷² в результате гидрирования симметричного ксиленола в автоклаве при 230° в присутствии никелевого катализатора получили смесь *цис*- и *транс*-изомеров соответствующих спирта и кетона, причем содержание *транс*-изомера увеличивалось как для спирта, так и для кетона с уменьшением количества поглощенного ксиленолом водорода. Скит⁷³ нашел, что образование *транс*- или *цис*-формы спирта сильно зависит от температуры гидрирования и pH среды. При гидрировании *о*-, *т*- и *p*-крезолов в присутствии коллоидальной платины при 2—3 ат в сильно кислой среде (смесь уксусной и соляной кислот) при 70° он получил все три метилциклогексанола в *цис*-форме; при гидрировании в нейтральной или щелочной среде при комнатной температуре были получены *транс*-изомеры, а в слабо кислой среде — смесь *цис*- и *транс*-изомеров. Аналогичные результаты были получены Вавоном^{61, 62} при гидрировании *о*-пропилфенола и *о*- и *p*-изопропилфенолов в присутствии платиновой черни.

При гидрировании *о*- и *p*-крезолов в присутствии никелевого катализатора при 150° и повышенном давлении были получены преимущественно *транс*-2-метил- и *транс*-4-метилциклогексанола^{22, 74, 75}, так же как и при гидрировании в присутствии меднохромового катализатора⁷⁶. В результате гидрирования *о*- и *p*-крезолов при комнатной температуре как в присутствии окиси платины по Адамсу⁷⁷, так и в присутствии никеля Ренея⁷⁸ в метиловом спирте были получены соответствующие метилциклогексанола с преобладанием *цис*-формы.

Преимущественное образование *цис*-изомера наблюдалось также при гидрировании *p*-трет.-бутилфенола в присутствии родиевого катализатора⁷⁹.

ТАБ.7

Свойства метилциклоге

Наименование	Т. кип. °С/мм. рт. ст.	d_4^{20}	$d_4^{t^\circ}$	n_D^{20}	Температуры		
					o-Нитро-бензоат	p-Нитро-бензоат	3,5-динитробензоат
Цис-2-метилцикло-гексанол	77—78/20	—	0,9228(25)	—	—	35—36	—
	—	0,9337	—	1,4640	—	—	98—99
	50,5/2,9	—	0,9274(30)	1,4649	масло	56—57	100—101
Транс-2-метилцикло-гексанол	60,4/12	0,9360	0,9118(25)	1,4653	—	54,8—55,6	—
	79/20	—	0,9228(25)	—	—	65	—
	—	0,9238	—	1,4611	—	—	114—115
Цис-4-метилцикло-гексанол	53,0/3,5	—	0,9174(30)	1,4616	60—60,5	64,5—65	117
	66,7/12	0,9247	0,9208(25)	1,4616	—	63,7—64,2	—
	78—79/20	—	0,9180(25)	—	—	94	—
Транс-4-метилцикло-гексанол	—	0,914	—	1,4549	—	—	133—134
	52,0/2,0	—	0,9173(30)	1,4614	масло	—	106—107
	78—79/20	—	0,9080(25)	—	—	67	—
Цис-3-метилцикло-гексанол*	—	0,913	—	1,4534	—	—	139—140
	54,0/3,0	—	0,9040(30)	1,4561	68	64—65	142
	78—79/20	—	0,9104(25)	—	—	58	—
Транс-3-метилцикло-гексанол*	—	0,9155	0,9072(30)	1,4573	—	48	99
	—	—	0,9065(30)	1,4572	—	45,5—46,5	—
	77—78/20	—	0,9091(25)	—	—	65	—
Цис-3-метилцикло-гексанол*	—	—	0,9137(30)	1,4583	—	63	111
	—	0,9214	0,9138(30)	1,4590	—	83—83,5	—
	—	—	—	—	—	—	—

* В статьях ^{21, 81} *цис*-изомер обозначен как *транс*- и, наоборот, *транс*-форма как

Относительно свойств *цис*- и *транс*-изомеров 3-метилциклогексанола длительное время существовало ошибочное представление. В настоящее время доказано ^{80, 81, 82}, что изомер 3-метилциклогексанола, считавшийся Скита ^{73, 83} *транс*-изомером и принятый как таковой в ряде других работ ^{21, 84}, является на самом деле *цис*-изомером. Показано, что в согласии с концепцией полярно-экваториальной связи *цис*-конфигурация 3-метилциклогексанола является наиболее устойчивой. Этот изомер имеет более низкие значения плотности и показателя преломления в противоположность правилу Ауверса—Скита. Получены также новые данные относительно стереоизомерии 2,5-диметилциклогексанолов ⁸⁵.

В результате изучения гидрирования крезолов и соответствующих им алициклических кетонов Пеппиатт и Уиккер ⁸⁶ пришли к выводу, что гидрирование при комнатной температуре всегда приводит к образованию спиртов с высоким содержанием изомера с аксиальной (полярной) гидроксильной группой, т. е. *цис*-1,2, *транс*-1,3 и *цис*-1,4-изомеров; повышение температуры (100—200°) вызывает обогащение смеси другим изомером. Существующие в литературе противоречивые данные авторы объясняют возможной изомеризацией первоначально полученных изомеров в условиях гидрирования, так как никелевые и платиновые катализаторы, содержащие незначительное количество щелочи, катализируют при повышенной температуре взаимное превращение *цис*- и *транс*-форм ^{78, 86}.

В табл. 1 приведены свойства *цис*- и *транс*-метилциклогексанолов и температуры плавления их производных по данным различных авто-

ИЦА 1

ксанолов и их производных

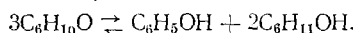
плавления производных, °С						
Кислый фталат	α-Нафтил- уретан	Фенил- уретан	p-Амино- бензоат	Кислый сукцинат	p-Толуол- сульфонат	Ссылка на литературу
89—90	—	78—80	—	30—31	—	84
—	—	90—91	—	—	—	83
102—104	112	92—93	—	—	—	22
103,8—105,0	—	92,6—93,4	—	—	56,7—57,2	75
124—125	—	105—106	—	44—46	27—28	84
—	—	105—106	—	—	—	83
124—125	156	105	—	—	—	22
125,2—125,8	—	105,2—105,5	—	—	27,5—28,4	75
72—73	—	124	—	—	—	84
—	—	118—119	—	—	—	83
84—85	106—107	103—104	—	—	—	22
119—120	—	124—125	—	—	71—72	84
—	—	124—125	—	—	—	83
120—121	159,5—160	124—124,5	—	—	—	22
93—94	—	92—94	—	масло	39—40	84
—	130	92	—	—	—	21
—	—	—	141,5—142,5	28,4—29	34—34,4	90
82—83	—	101—103	—	—	46—47	84
—	118	3—91; α—103;	—	—	—	21
68—71	—	91	111—112	48,5—49,0	18,6—19,2	90

цис-изомер.

ров. Встречающиеся значительные расхождения в значениях температуры плавления некоторых из этих производных, по-видимому, объясняются недостаточно полным разделением их изомеров, а также возможно полиморфизмом, особенно характерным для производных 3-метилциклогексанола. В настоящее время, благодаря успешному развитию стереохимии цикланов^{87, 88, 89}, разработаны методы преимущественного получения *цис*- и *транс*-изомеров алкилциклогексанолов и определены более надежные характеристики их производных^{22, 75, 90}. Теплоты сгорания метилциклогексанолов приведены в работе Илила и Хабера⁹¹.

II. ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ В ГИДРОАРОМАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

Как было указано выше, циклогексанон является промежуточным продуктом гидрирования фенола в циклогексанол. Гидрирование кетона идет быстрее, чем его образование из фенола, что затрудняет проведение гидрирования таким образом, чтобы можно было остановить процесс на стадии образования кетона. Положение осложняется еще тем обстоятельством, что циклогексанон и подобные ему кетоны, как показали Терентьев и Гусева^{92, 93}, даже при гидрировании в мягких условиях дают в заметном количестве фенолы, вследствие реакции дисмутации (диспропорционирования):



Назаров с сотрудниками⁹⁴ наблюдал такое превращение циклогексанона в присутствии окиси алюминия при 390—450°.

По данным Зильбермана⁹⁵, дисмутация циклогексанона термодинамически возможна в интервале температур 289—700° К и может оказаться полезной при каталитическом синтезе циклогексанона. Зильберман получил 35% кетона при пропускании паров фенола и циклогексанола в молярном соотношении 1:2 над нагретым до 150—200° содержащим никель катализатором.

Обзор литературы по гидрированию фенолов до гидроароматических спиртов показывает, что многие исследователи получали спирты с примесью кетона, однако количество последнего в большинстве случаев не превышало 10—15%. Андо⁶⁶ при гидрировании фенола в присутствии восстановленного никеля при 260° и 48 ат получил циклогексанон с выходом 37% от основной фракции катализата. Скита⁷³ удалось получить 80% метилциклогексанона при контролируемом поглощении водорода *о*-крезолом в нейтральной среде при 70° в присутствии коллоидальной платины. Барни и Хасс⁹⁶ путем каталитического гидрирования тимола в водном растворе щелочи при 150—160° и 42 ат получили соответствующий кетон с выходом 80% (считая на превращенный фенол). В 1958 г. Джорис и Витрон⁹⁷ взяли патент на селективное гидрирование фенола в циклогексанон в присутствии палладированного угля. Продукты гидрирования содержали 79% циклогексанона.

Учитывая неизбежность получения смеси спирта и кетона, в ряде работ рекомендуется проводить гидрирование фенолов в две стадии: 1) полное гидрирование любым способом до смеси спирта и кетона и 2) дегидрирование спирта до кетона^{29, 99}. Этим путем получали циклогексанон китайские исследователи⁹⁸. Сначала гидрированием фенола на никель-каолиновом катализаторе при 140° и 80 ат получался циклогексанол, а затем этот спирт дегидрировался до кетона (выход 55%) в проточной системе при 250—300° и пониженном давлении (155 мм) в присутствии меди, отложенной на асбесте. Барни и Хасс⁹⁶ провели количественное дегидрирование ментола непосредственно во время его ректификации на эффективной колонке, в куб которой вместе с неочищенным гидрированным тимолом загружался меднохромовый катализатор Адкинса.

Частичное гидрирование фенолов не всегда удается осуществить и при гидрировании пространственно-экранированных полиалкилфенолов. Уитакер¹⁰⁰ показал, что структура полиалкилфенола определяет продукты, которые могут быть получены при его гидрировании. Если хотя бы одно орто-положение в феноле не занято, то частичное гидрирование его до кетона невозможно, даже если другое орто-положение занято сильно экранирующей группой, как, например, трет.-бутильной. При двух орто-положениях, занятых метильной и трет.-бутильной группами, в зависимости от условий, можно получить либо спирт, либо кетон. Если же оба орто-положения заняты сильно экранирующими группами, то получаются исключительно кетоны, и гидрирование до спирта не идет. Эти результаты согласуются с данными Уитмора¹⁰¹ относительно влияния стерических препятствий на поведение кетонов в условиях гидрирования.

Уитакер¹⁰⁰ при гидрировании полиалкилфенолов в присутствии никеля Ренея (10%) при 140—240° и 85—175 ат получил следующие не описанные ранее спирты и кетоны: 6-трет.-бутил-3-метил; 4,6-дитрет.-бутил-2-метил; 4,6-дитрет.-бутил-3-метил- и 6-трет.-бутил-2-метил-циклогексанола; 6-трет.-бутил-2-метил-; 4,6-дитрет.-бутил-2-метил-; 2,4,6-третрет.-бутил; 2,6-дитрет.-бутил-4-метилциклогексаноны и 2,6-дитрет.-бутил-4-метициклогексен-2-он.

Таким образом, принципиально возможно получать алициклические кетоны гидрированием соответствующих фенолов, однако выход кетона зависит не только от условий гидрирования, природы катализатора и количества поглощенного водорода, но и от строения исходного фенола.

III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Восстановление фенолов в ароматические углеводороды издавна представляло интерес с точки зрения использования фенолов первичных смол. Это направление гидрирования фенолов наиболее полно изучено и довольно широко представлено в литературе.

Смит¹⁰² впервые в 1890 г. обратил внимание на образование бензола и толуола при пропускании фенола и крезола через накалившую трубку, наполненную углем. Однако выход углеводородов при этом невысок^{103–105}. Клинг и Флорентен¹⁰⁶ получили 35% углеводородов, нагревая технический крезол при 480° и 80 ат в присутствии хлористого алюминия. Ипатьеву и Орлову¹⁰⁷ удалось частично превратить фенол в бензол, а крезол — в смесь бензола и толуола в присутствии глинозема с окисью меди. Многочисленные работы в области восстановления фенолов в ароматические углеводороды принадлежат школе Ф. Фишера¹⁰⁸, который показал, что низшие фенолы (крезолы, ксиленолы, технические фенольные смеси) могут восстанавливаться водородом в ароматические углеводороды при пропускании их через железную трубку, оцинкованную, или покрытую серой, при 700—750°. Восстановление гомологов фенола сопровождается частичным отщеплением метильных групп. Так, например, из крезола была получена смесь бензола и толуола в соотношении 5:1 с общим выходом 65—78%. Образование ароматических углеводородов из фенолов, в частности, крезолов, происходит при таких высоких температурах и в отсутствие катализатора, но выход их сравнительно невелик¹⁰⁹.

Работы Фишера дали толчок многочисленным исследованиям в этом направлении. Усилия исследователей были направлены в сторону снижения температуры реакции и подбора ядоустойчивых активных катализаторов. Было предложено пользоваться для восстановления фенолов в ароматические углеводороды дегидратирующими окисными катализаторами типа окисей алюминия, тория, хрома^{110, 111, 112}, которые стойки к действию отравляющих веществ. Однако оказалось, что дегидратирующие контакты наиболее эффективны при активировании их небольшим количеством гидрирующих катализаторов^{113, 114} или же при использовании этих окисей в качестве носителей для последних^{115–117}.

Эффективными для восстановления фенолов в углеводороды оказались гидрирующие катализаторы на основе окислов и сульфидов металлов. Эти катализаторы, введенные в практику благодаря работам I. G. Farbenindustrie по бергинизации угля, обладают рядом преимуществ по сравнению с металлическими катализаторами: они устойчивы к отравлению и эффективны при высоких температурах. Наибольшее применение получили катализаторы на основе молибдена. Окись молибдена оказалась эффективной для гидрирования не только индивидуальных фенолов, но и их технических смесей, в частности, для восстановления «трикрезола»¹¹⁸, а также фенольного масла низкотемпературной смолы^{119–121}. Активная окись молибдена может быть получена различными способами: из молибдата аммония, молибденовой кислоты, растворением металла в азотной кислоте и последующим прокаливанием¹²², однако следует иметь в виду, что техническая окись молибдена неактивна. Бар и Петрик¹²³ заметили, что активность окиси молибдена снижается в условиях гидрирования фенольных смол при атмосферном давлении и объяснили это переходом активной трехокиси молибдена в менее активную двуокись молибдена. Однако специальное исследование генезиса окиси молибдена и ее рентгеноструктурный анализ это предположение не подтвердили. Оказалось, что активным началом катализатора гидрирования является именно двуокись, получающаяся восстановлением трехокиси молибдена в процессе реакции^{124, 125}. Для получения активного катализатора существенным, по-

видимому, является не способ получения окиси молибдена, а последующее ее восстановление в низшую окись. Маслянский и Шендерович¹²⁴, изучая генезис катализаторов деструктивной гидрогенизации топлива, нашли, что наибольшая активность катализатора наблюдается при полном восстановлении MoO_3 в MoO_2 . Оптимальная температура восстановления была определена на уровне 300° как при 50, так и при 200 ат давления водорода. Повышение, а также понижение температуры восстановления заметно снижало активность катализатора. В случае применения окиси молибдена на носителе активность ее в значительно меньшей степени зависела от изменения условий восстановления.

Восстановление фенолов в присутствии окиси молибдена можно проводить как при повышенном, так и при нормальном давлении. Для гидрирования при нормальном давлении достаточна температура порядка $325\text{--}450^\circ$. Ньюол¹⁰⁹ получил 70% толуола, 10% других жидких углеводородов и 14% воды при гидрировании крезольной фракции крекинг-смолы при атмосферном давлении, 450° и объемной скорости $0,2\text{ час}^{-1}$ в присутствии окиси молибдена, отложенной на активированном древесном угле. Однако скорость гидрирования фенолов находится в прямой зависимости от концентрации водорода. Повышение давления водорода способствует значительному сокращению длительности процесса и в некоторой степени уменьшает коксообразование. Поэтому выгоднее вести процесс при повышенном давлении, что, однако, как будет показано ниже, лимитируется выходом целевых углеводородов.

Активность молибденовых катализаторов повышается при введении в них добавок меди, окиси хрома^{122, 123, 126} и особенно серы или сернистых соединений. Промотирующее действие серы и ее соединений в процессе восстановления фенолов было отмечено в ряде работ^{127–131}. Тропш¹¹⁸ исследовал каталитическое действие ряда сернистых соединений в реакции гидрирования технической смеси крезолов и нашел, что наиболее активны сульфиды молибдена, вольфрама и кобальта. Молдавский и Прокопчук¹³², а также Прокопец и Еру¹³³ показали, что наиболее удобен катализатор MoS_2 , полученный восстановлением MoS_3 , так как MoS_3 так же, как и MoO_3 , мало устойчив и дает невоспроизводимые результаты, переходя в процессе работы в MoS_2 .

Молдавский и Лившиц⁵ подробно исследовали влияние физических факторов на процесс гидрогенизации фенола и *o*-крезола в автоклаве в присутствии 5% MoS_2 . Авторы показали, что фенол и *o*-крезол при $350\text{--}370^\circ$ и 25–50 ат легко восстанавливались в смесь ароматических углеводородов и нафтен. Полученные данные были проверены на технических фенольных смесях: керосине первичной смолы черемховских углей, содержащем 50% фенолов¹³⁴. Опыты, проведенные как в автоклаве, так и на установке непрерывного действия в присутствии двусернистого молибдена, отложенного на глине (1:9), дали хорошие результаты. Из трикрезола при 400° и 15–40 ат было получено 72,5% толуола, 1,5% непредельных соединений и 5–10% метилциклогексана; из высших фенолов был получен бензин такого же качества, как и из индивидуальных фенолов. Молдавский и Лившиц установили, что воздействие водорода на фенолы осуществляется в двух направлениях, протекающих независимо:

1. Восстановление фенола с образованием ароматического углеводорода и воды: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Гидрирование кольца, протекающее через ряд промежуточных стадий, результатом которых является гидроароматический углеводород: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{3\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_{10} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{C}_6\text{H}_{12}$.

Образование циклогексана за счет гидрирования бензола, если и имеет место, то в очень небольшой степени. Специально поставленными опытами было показано, что в присутствии MoS_2 при 350° и 100 ат гидрированию подвергалось не более 3–4% бензола и толуола. В при-

сутствии окиси молибдена при 400—450° и 65—100 ат бензол не гидрировался, тогда как фенол на 10—30% переходил в циклогексан¹³⁵. Кроме того, фенол, как показали Климов и Богданов¹³⁶, оказывает тормозящее действие на гидрирование ароматических углеводородов. Образование бензола из циклогексана при высоких давлениях и наличии гидрирующего катализатора также маловероятно. Таким образом, образование бензола при гидрировании фенола в присутствии молибденовых катализаторов при повышенных температурах и давлениях является результатом прямого восстановления фенола. Основная масса циклогексана образуется при этом за счет дегидратации циклогексанола и последующего гидрирования образующегося циклогексена. Такое представление о механизме образования ароматических и гидроароматических углеводородов в этих условиях совпадает со взглядами Роберти¹³⁷, Колэя¹³⁸ и Андо¹³⁹. Циклогексен (или метилциклогексен) был обнаружен в продуктах реакции, но обнаружить спирты пока не удалось. В ряде работ было изучено поведение циклогексанола при 340—470° и 100 ат в присутствии молибдата аммония¹²⁸, древесного угля, пропитанного молибденовой кислотой¹³⁸, окиси и сульфида молибдена¹⁴⁰, а также сульфида кобальта¹³⁷; при этом было показано, что циклогексанол полностью превращается в циклогексан. Молдавский и Лившиц⁵ обнаружили, что снижение давления водорода способствует первой реакции, а повышение давления увеличивает содержание гидроароматических углеводородов. Так, при повышении давления водорода от 50 до 150 ат количество ароматических соединений в бензине снижалось от 84,7 до 66,4%. Андо¹⁴¹ при гидрогенизации фенольного масла низкотемпературной смолы на MoO_3 при 465° и 250 ат получил 77% углеводородов, состоящих примерно из равных частей ароматических соединений и наftenов. При понижении давления до 50—100 ат была получена углеводородная смесь, содержащая, в зависимости от условий, 14—74% наftenовых и 23—86% ароматических соединений¹⁴². Колэй¹³⁸ получил из фенола в присутствии древесного угля, пропитанного молибдатом аммония, при 100 ат и 400° 37% C_6H_{12} и 25% бензола, а при 450° — 35% циклогексана и 44% бензола. На основании экспериментальных данных Молдавский и Лившиц⁵ сделали расчеты средних скоростей реакции восстановления и гидрирования фенола и *о*-крезола. Установлено, что скорость гидрирования при давлениях выше 20 ат прямо пропорциональна давлению водорода. Измерение температурного коэффициента реакции показало, что в интервале 330—370° скорость превращения фенола в присутствии MoS_2 значительно увеличивается с ростом температуры. Температурные коэффициенты этих реакций для фенола и *о*-крезола найдены равными 1,42—1,60. Энергии активации составляли для восстановления и для гидрирования фенола 37 000, для восстановления *о*-крезола 27 000, для его гидрирования — 33 000 кал/моль. По определению Бобышева, Дьяковой и Лозового¹⁴³ температурный коэффициент гидрогенизации фенола в присутствии MoS_2 при 200 ат в интервале 350—400°, равен 1,36—1,40, а энергия активации — 24 000 — 28 000 кал/моль.

Таким образом, опытные и термодинамические данные показывают, что при гидрировании фенолов в присутствии молибденовых катализаторов уменьшение давления вызывает возрастание количества ароматических углеводородов, однако при этом замедляется скорость реакции и увеличивается коксообразование. При высоких температурах фенолы склонны к различным реакциям конденсации и уплотнения. Среди продуктов превращений обнаружены дифениловый эфир и дициклогексил¹⁴⁴, *p*-циклогексилфенол и *p*-циклогексилбензол⁵, дициклогексил и продукты его изомеризации¹⁴⁵. Все эти продукты могут служить материалом для коксообразования. Учитывая это, Рапопорт, Минченков и Конов¹⁴⁶ предложили вести процесс превращения фенолов в аро-

матические углеводороды в две стадии: 1) получать смесь ароматических и гидроароматических углеводородов при $370\text{--}430^\circ$ и 90 ат давления водорода и 2) дегидрировать эту смесь в паровой фазе при $450\text{--}500^\circ$ и более низком давлении (20—40 ат) до ароматических углеводородов. В немецком патенте 1952 г.¹¹⁴ также рекомендуется ступенчатое получение ароматических углеводородов из высококипящих фенолов или масел, богатых фенолами.

Для получения из фенолов углеводородов, богатых ароматическими соединениями и содержащих небольшое количество нафенов, Бар^{126,147} рекомендовал вести восстановление фенолов не водородом, а газом, более бедным водородом, например водяным. В случае же гидрирования чистым водородом он заменял молибденовый катализатор менее активным — железомедным (1:1). При гидрировании фенола в присутствии такого катализатора при $400\text{--}450^\circ$ и 30 ат содержание гидроароматических углеводородов не превышало 5—9%. Японские исследователи¹⁴⁸ рекомендуют применять окисный железный катализатор на носителе с добавками никеля и хрома и вести гидрирование фенолов при атмосферном давлении.

При гидрировании фенола в присутствии окисного железного катализатора при давлении порядка 150 ат получается, главным образом, циклогексан¹³⁶. Высокое содержание ароматических углеводородов в продуктах гидрирования фенолов характерно для сернистого вольфрама даже при повышенном давлении водорода^{136,149}. Углеводородная часть продукта гидрирования фенола при $400\text{--}420^\circ$ и 150 ат состояла в этом случае на 75—85% из бензола¹³⁶. Следует сказать, что процесс гидрирования фенолов в присутствии как железного, так и вольфрамового катализаторов, являющихся основой промышленных катализаторов деструктивной гидрогенизации различных видов топлива, освещен в литературе недостаточно. Есть данные, указывающие на целесообразность применения вольфрамового катализатора вместе с никелем^{111,150}, присутствие которого снижает крекирующее и изомеризующее действие сернистого вольфрама¹⁵¹.

Зависимость скорости восстановления фенолов от их строения, изучена пока недостаточно. Бобышев, Дьякова и Лозовой¹⁴³ измерили относительные скорости восстановления одиннадцати одноатомных фенолов и тиофенолов в ароматические углеводороды при 350° и рабочем давлении водорода ~ 100 ат в присутствии MoS_2 при глубине превращения, не превышающей 30%. Значительных различий в скоростях восстановления фенолов в зависимости от величины, числа и положения алкильных заместителей ими не наблюдалось. Большинство гомологов фенола восстанавливается в полтора раза медленнее чем сам фенол, нафтолы — вдвое быстрее, а тиофенол в 28 раз быстрее фенола.

Восстановление алкилфенолов в ароматические углеводороды может быть использовано также как препаративный и аналитический метод для получения индивидуальных ароматических углеводородов. Для этой цели сначала получают соответствующие арилдиэтилфосфаты или толуол-*p*-сульфонаты, а затем их восстанавливают до соответствующих углеводородов^{152,153,154}.

В настоящее время восстановление фенолов в ароматические углеводороды не представляет большого практического интереса, так как сами фенолы и продукты их гидрирования — гидроароматические спирты являются ценным сырьем для химической промышленности, находящим широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Гидроароматические углеводороды в процессе гидрирования фенолов получаются, как было указано выше, в основном за счет дегидратации

гидроароматических спиртов. Образование гидроароматических углеводов при гидрировании фенолов в соответствующие спирты наблюдали многие исследователи, однако они получались в небольшом количестве и сопутствовали основному продукту гидрирования — гидроароматическому спирту. Для преимущественного получения алициклического углеводорода необходимо вести гидрирование при более высокой температуре, обеспечивающей дегидратацию спирта. Андо^{66, 155} показал, что если в присутствии восстановленного никеля при повышенном давлении и 150—250° из фенола получается циклогексанол, то при 250—350° последний полностью дегидратируется в циклогексен, а затем превращается в циклогексан, не изменяющийся при нагревании до 470°. Андо удалось получить почти чистый циклогексан из фенола при 470° и 117 ат начального давления водорода. Скита³¹ при гидрировании 3,5-ксиленола при 250° и 50 ат в присутствии коллоидальной платины получил 1,3-диметилциклогексан с выходом 40%. Гидроароматические углеводороды можно получать из фенолов в присутствии никелевого катализатора при сравнительно низких температурах и нормальном давлении. Так, Шуйкин, Викторова, Покровская и Афанасьева²⁷ получили метилциклогексан с выходом 71% гидрированием *o*-крезола в проточной системе при 175°, применив в качестве катализатора никель (20%), отложенный на окиси алюминия; из 3,4-ксиленола при 200° был получен 1,2-диметилциклогексан с выходом 62%²⁸.

При гидрировании фенолов на окисных катализаторах обычно получается смесь ароматических и гидроароматических углеводов, причем количество последних максимально в присутствии окиси никеля¹⁵⁶ и снижается при гидрировании на молибденовом и, особенно, вольфрамовом катализаторах^{118, 141, 149}. Однако на никелевом катализаторе в большей степени идет гидрогенолиз с образованием легких алифатических углеводов¹¹³.

Алексеевой и Молдавским¹⁵⁷ при парофазном гидрировании фенолов в присутствии промышленного катализатора $WS_2 + NiS + Al_2O_3$ получены преимущественно нафтеновые углеводороды. Количество ароматических углеводов зависело от строения исходного фенола. Алкилированные фенолы давали больше ароматических соединений. Так, в результате превращений фенола, *o*- и *p*-крезола и *n*-бутилфенола содержание ароматических углеводов составляло 4; 5,5; 7 и 15% соответственно. Соотношение ароматических углеводов и нафтенных менялось также в зависимости от условий гидрирования: более высокие давления благоприятствовали образованию гидроароматических углеводов. Колэй¹⁵⁸ дает следующую зависимость степени превращения фенола в углеводороды в зависимости от температуры в присутствии дусернистого молибдена при давлении водорода 200 ат и времени контакта 5 сек: при 250° процент превращения 9,4, соотношение бензола и циклогексана равно 0,9 : 1; при 300° процент превращения достигает 62, при 350° — 98,5 и при 400° — 100%, а соотношение $C_6H_6 : C_6H_{12}$ делается равным 0,08 : 1. С высоким выходом гидроароматические углеводороды получаются при гидрировании фенолов в присутствии сернистого кобальта. Роберти¹³⁷ получил преимущественно нафтеновые углеводороды при гидрировании фенолов первичной смолы в присутствии сернистого кобальта при 300° и 100 ат рабочего давления водорода. В присутствии такого же катализатора при 370° и 50—90 ат Тропш¹¹⁸ получил метилциклогексан из технической смеси крезолов.

Гидроароматические углеводороды, полученные из фенолов, обычно содержат то или иное количество цикlopentanовых углеводов, особенно при гидрировании фенолов в присутствии изомеризующих катализаторов: MoS_2 и WS_2 . Следует отметить, что при гидрировании фенола получается больше метилциклопентана, чем его образуется обычно при изомеризации циклогексена в этих условиях^{140, 159, 160}.

V. ГИДРИРОВАНИЕ МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Многоатомные фенолы входят в состав первичных и генераторных смол различных горючих ископаемых. Их поведение в условиях гидрирования изучено недостаточно. Многоатомные фенолы термически менее устойчивы, чем одноатомные, и отличаются повышенной склонностью к распаду, конденсации и другим реакциям^{107, 128, 136, 141, 158}. Циклогександиолы можно получить гидрированием двухатомных фенолов в присутствии никелевого катализатора в этиловом спирте при 130—140° и 70—80 ат; гидрированием 800 г резорцина в этих условиях было получено 250 г смеси диолов и 150 г циклогексанола; из 800 г гидрохинона получено 650 г диолов (84% *цис*- и 16% *транс*-циклогександиола-1,4) и 32 г циклогексанола¹⁶¹.

Чистый *транс*-циклогександиол-1,4 рекомендуется получать гидролизом его диацетата, выделенного из продуктов ацетилированием смеси *цис*- и *транс*-циклогександиола-1,4, полученной при гидрировании гидрохинона¹⁶².

Фуйита¹⁶³ получал циклогександиолы и циклогексантриолы гидрированием соответствующих двух- и трехатомных фенолов при 180° и 100 ат в присутствии никелевого катализатора, приготовленного осаждением 10%-ного раствора азотнокислого никеля 10%-ной щелочью и восстановленного при 320°. При гидрировании резорцина было получено 48% циклогександиола-1,3, 19% циклогексанола и 7% моноциклогексилового эфира резорцина. Пирокатехин дал в тех же условиях циклогександиол-1,2 с выходом 71%; выход циклогександиола-1,4 в результате гидрирования гидрохинона составлял 94%. Скорость гидрирования двухатомных фенолов в присутствии никеля Ренея при 175° и 100 ат увеличивается при добавлении небольшого количества воды; в этих условиях заметно подавляются побочные реакции, снижающие обычно выход диолов¹⁶⁴. Циклогександиолы, судя по патентным данным, могут быть получены также гидрированием соответствующих фенолов в присутствии рутениевого и родиевого катализаторов^{165, 166}. Гидрирование полиалкилфенолов в присутствии «модифицированного» никеля Ренея освещено в работах Андерсена^{167, 168}.

Как видно из этого краткого перечня работ, многоатомные алициклические спирты могут быть получены гидрированием соответствующих многоатомных фенолов в значительно более мягких условиях по сравнению с условиями гидрирования одноатомных фенолов.

Гидрирование многоатомных фенолов при высоких давлениях в присутствии молибденовых катализаторов приводит к образованию смесей углеводородов, содержащих ароматические, гидроароматические и различные другие углеводороды; наблюдается также образование фенола.

VI. ДЕСТРУКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ВЫСШИХ ФЕНОЛОВ
С ОБРАЗОВАНИЕМ НИЗШИХ

Многие исследователи отметили возрастание доли низших фенолов в процессе деструктивной гидрогенизации смол и углей. Так, Тропш и Тер-Недден⁶ при гидрировании бурогоугольного полукокса при 460° и 200—260 ат получили 22% фенолов, на 2/3 состоящих из простейшего фенола и крезолов. Рапопорт, Грицевич и Иломанов¹⁶⁹ при деструктивной гидрогенизации челябинской смолы на непрерывнодействующей установке при 430° и 150 ат в присутствии трехокиси молибдена определили в бензиновой фракции с т. кип. до 200° ~40% фенолов (фенол, крезолы и ксиленолы). Сторч с сотрудниками¹⁷⁰ нашел, что гидрогенизат угольной пасты содержал 25% фенолов; при повторном гидрировании этого гидрогенизата было получено дополнительно 25% низших фенолов. Кошель¹⁷¹ обнаружил, что при гидрировании некоторых фрак-

ций первичной смолы бурых углей Украины в проточной системе при 100—200 ат в присутствии сульфида никеля, содержание низших фенолов увеличивается с 9% в исходном сырье до 12% в катализате. Ланин, Пронина и Князева¹⁷² нашли в жидкофазном гидрогенизате дегтя черемховского угля, полученном при 460° и 300 ат в присутствии железного катализатора, 32,2% фенолов, из которых 57% представляли собой низшие фенолы. Подобные же наблюдения были сделаны и в ряде других работ^{173—177}.

Термодинамически процесс дезалкилирования фенолов возможен. Расчеты констант равновесия деметилирования крезолов показывают, что простейший фенол при этом может получаться с хорошим выходом^{178—179}.

Дезалкилирование фенолов может быть осуществлено при крекинге высших фенолов и в отсутствие катализаторов при высокой температуре, однако с небольшим выходом низших фенолов^{180—184}. Кроме того, значительное коксообразование делает процесс неосуществимым на практике. Дезалкилирование фенолов в условиях каталитического гидрирования значительно уменьшает образование кокса. Такие катализаторы, как окислы железа, алюминия, вольфрама, а также сульфиды железа, никеля, кадмия, цинка, вольфрама и других металлов способствуют отщеплению алкильных групп в фенолах. Однако практически при высоких температурах процесс осложняется реакциями конденсации и дегидроксилирования. Забавин¹⁸⁵ в результате пропускания фенольных фракций вместе с водородом при 650—660° через железную трубку, обработанную сероводородом и заполненную кусочками сернистого железа, получал, наряду с фенол-крезольной фракцией, значительное количество углеводородов бензольного ряда и соединения с конденсированными бензольными ядрами. Большой процент нейтрального масла в ущерб выходу низших фенолов получили также Хагеман и Нейгауз¹⁷⁸ при высокотемпературной обработке фенолов водородом в присутствии Fe_2O_3 . Во избежание реакций конденсации и уплотнения авторы рекомендуют проводить гидрирование в индифферентном растворителе, например, бензоле. Однако и в присутствии бензола им не удалось добиться высокого выхода низших фенолов. Не дало хороших результатов также проведение реакции в растворе едкого натра и в присутствии молибденовых катализаторов, вследствие значительного дегидроксилирования¹⁸⁶. Однако по некоторым патентным данным применение щелочи целесообразно¹⁸⁷.

Кузнецовым и Беловым^{188, 189}, а также Коновым¹⁹⁰ было показано, что увеличению выхода фенола из высших фенолов за счет снижения выхода ароматических углеводородов благоприятствует проведение реакции в присутствии водяных паров.

Рапорт и Масина¹⁹¹ исследовали гидрирование *o*-крезола в присутствии железного катализатора, водяных паров и различных растворителей. При 510° и 180 ат давления водяных паров в контакте с 5% Fe_2O_3 они получили до 25% фенола; бензол в качестве растворителя не дал положительных результатов; в присутствии пиридина выход фенола увеличивался. Повышенное давление водорода и применение гидрирующих добавок, например, MoS_3 в количестве 1% к катализатору в значительной мере способствовало подавлению конденсации.

В присутствии железного же катализатора Калечиц и Салимгареева¹⁹² исследовали возможность получения низших фенолов из фенолов черемховской смолы. Ими было показано, что низшие фенолы получают с наилучшими выходами гидрогенизацией смолы при 480—490° и 300—340 ат. При наличии в исходной смоле 12% низших фенолов гидрогенизаты содержали от 55 до 75% фенолов, выкипающих до 220° и состоящих из карболовой кислоты (21%), крезолов (39,8%) и ксиленолов (19,4%)¹⁹³. Было замечено, что с наибольшей легкостью отщепля-

ются заместители, стоящие в пара-положении к гидроксилу; *m*-изомеры наиболее устойчивы. Большая устойчивость *m*-изомеров была отмечена также при термическом крекинге алкилфенолов^{194, 195}.

Исследование гидрогенизации черемховской смолы как в автоклаве, так и на проточной установке, проведенное в ИГИ АН СССР, показало¹⁹⁶, что для получения низших фенолов с т. кип. до 230°, пригодны фенолы с т. кип. 230—255°, составляющие 30—35% всех высших фенолов из дистиллатов черемховской смолы и ее жидкофазного гидрогенизата с т. кип. до 320°. При полной переработке указанных фенолов при 50—100 ат, 475°, объемной скорости 1 л-ч. в присутствии Fe_2O_3 (1%) + Al_2O_3 , при соотношении исходных и возвратных высших фенолов от предыдущего цикла 1:1, выход фенола, крезолов и ксиленолов составлял 57,4 и 39,4% в расчете на фенолы смолы и ее жидкофазный гидрогенизат. Авторы рекомендуют сменно-циклический процесс переработки высших фенолов с регенерацией катализатора выжигом кокса кислородом воздуха. Поведение всей суммы кислородсодержащих соединений черемховской смолы при гидрогенизации в присутствии окиси железа на угле при 420—460° и 100—290 ат изучали также Алексеева и Молдавский¹⁹⁷.

Для получения низших фенолов с т. кип. до 225° деструктивным гидролизом высших фенолов буроугольной смолы Периа и Пелчик¹⁹⁸ рекомендуют применять катализатор, состоящий из смеси сульфидов вольфрама и ванадия, который оказался наиболее эффективным из всех обследованных ими катализаторов (Al_2O_3 , MoO_3 и их смеси с Fe_2O_3 или Cr_2O_3). В присутствии 0,15—0,75% этого катализатора при 460—480° и начальном давлении 30 ат в водном растворе аммиака было получено 55—57% низших фенолов, из которых 19,5—21,5% приходится на долю фенола и крезолов. Водный раствор аммиака может быть заменен водой (в количестве 20%) или пиридином. В этих условиях не наблюдалось полимеризации и конденсации и в значительной мере задерживалось восстановление фенолов в ароматические углеводороды.

Процесс дезалкилирования фенолов может идти и в отсутствие водорода, однако в этом случае в значительно большей степени идут реакции уплотнения и в результате образуется большое количество кокса. Роль водорода или любого другого газа, содержащего водород, в процессе дезалкилирования сводится, по-видимому, к насыщению осколков молекул и непредельных соединений и тем самым к снижению коксообразования. При проведении процесса проточным методом с селективным катализатором можно обойтись и без водорода, осуществляя периодически регенерацию катализатора. Это особенно целесообразно для дезалкилирования алкилфенолов, имеющих в алкильной группе не менее четырех атомов углерода, которые легко теряют алкильные группы при сравнительно низких температурах (350—400°). В этом случае можно получать не только простейшие фенолы, но и различные непредельные соединения.

В последнее время в ряде патентов рекомендуется проводить деструктивные превращения фенолов не только в присутствии окислов или сульфидов металлов, но и в контакте с катализаторами крекинга^{199–204}. Специальными исследованиями Ворожцова и Лисицына^{205, 206} и ряда других авторов^{207, 208} было показано, что на алюмосиликатном катализаторе фенолы претерпевают разнообразные реакции диспропорционирования, изомеризации, дезалкилирования и восстановления. При выборе соответствующих условий и добавок к катализатору удается направить процесс в определенную сторону. Так, Лютен и Гуд²⁰⁹ взяли патент на дезалкилирование алкилфенолов, имеющих в алкильной группе не менее 4 атомов углерода, при пропускании их паров с объемной скоростью 0,5—4,0 час⁻¹ при 350—400° и нормальном давлении над смешанным синтетическим катализатором типа $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ с добавками

V_2O_5 , ZnO_2 , ThO_2 и V_2O_5 ; метильные и этильные группы в этих условиях не отщепляются. Однако в присутствии водяных паров удается отщепить и CH_3 -группы; так из *o*-крезола было получено 14,5% фенола²¹⁰. Бутильные и более сложные алкильные группы легко отщепляются в виде олефинов при нагревании их с фосфорной кислотой²¹¹. Третичные бутильные группы легко отщепляются при 225—285° даже в отсутствие катализатора^{212, 213}.

* * *

Этот краткий обзор показывает, что процесс получения низших фенолов из высших изучен еще недостаточно. Исследования велись не систематически и разрозненно. Слабо изучено дезалкилирование фенолов в процессе деструктивной гидрогенизации. Только в последние годы начали появляться исследования, посвященные превращениям фенолов в присутствии различных алюмосиликатных катализаторов. Очевидно, что выбор условий дезалкилирования высших фенолов зависит от их строения. Дезалкилирование алкилфенолов, имеющих в алкильной группе 4 атома углерода или более, может быть осуществлено сравнительно легко при 300—400° в присутствии различных катализаторов крекинга, а также в присутствии других окисных или сульфидных катализаторов. Отщепление же алкильных групп, состоящих из одного, двух или даже трех атомов углерода, происходит в более жестких условиях. Повышенные требования предъявляются и к катализатору, особенно в отношении его селективности, так как в этом случае большее значение имеют конкурирующие реакции и, в частности, восстановление фенолов до углеводородов. Дезалкилирование таких алкилфенолов целесообразно проводить при повышенных давлениях водорода в присутствии азотистых оснований или водяного пара.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимтехиздат, 1932.
2. К. Эллис, Гидрогенизация органических соединений, Госхимтехиздат, Л., вып. 1, 1934; вып. III, 1935.
3. В. В. Тищенко, М. А. Белопольский, ЖПХ, 3, 1159 (1930).
4. A. J. Petrick, Ges. Abh. Kohle, 11, 216 (1934).
5. Б. Л. Молдавский, С. Е. Лифшиц, ЖОХ, 3, 603 (1933).
6. Сборник, Деструктивная гидрогенизация топлив, Госхимиздат, 1934.
7. И. Б. Рапопорт, Искусственное жидкое топливо, Гостоптехиздат, 1955.
8. А. В. Лозовой, М. К. Дьякова, Гидрогенизация топлива в СССР, Изд. АН СССР, 1940.
9. В. Н. Ипатьев, ЖРХО, 38, 89 (1906).
10. В. Н. Ипатьев, ЖРХО, 39, 693 (1907).
11. A. E. Osterberg, E. C. Kendall, J. Am. Chem. Soc., 42, 2616 (1920).
12. Н. А. Орлов, М. Ф. Шостаковский, В. В. Шабаров, ЖПХ, 7, 760 (1934).
13. A. Brochet, Цит. по В. В. Тищенко и М. А. Белопольскому, ЖПХ, 3, 1159 (1930).
14. H. Adkins, H. Cramer, R. Connor, J. Am. Chem. Soc., 53, 1402 (1931).
15. Sh. Komatsu, K. Sugino, M. Nagivara, Proc. Imp. Akad. Japan, 6, 194 (1930); C. A., 24, 4271 (1930).
16. W. Schrauth, W. Wege, F. Donner, Ber., 56, 260 (1923).
17. W. A. Lazier, Ам. пат. 2087691; C. A., 31, 6255 (1937).
18. Ts. Sasa, J. Soc. Org. Synthetic Chem. (Japan), 11, 463 (1953); C. A., 49, 919 (1955).
19. K. Hoizumi, T. Jamanaka, Repts. Scient. Res. Inst., 32, 161 (1956); РЖХим, 1958, 53021.
20. L. Pallfray, Bull. Soc. Chim. France, (5), 7, 401 (1940).
21. A. K. Macbeth, J. A. Mills, J. Chem. Soc., 1945, 709.
22. L. K. Jackman, A. K. Macbeth, J. A. Mills, там же, 1949, 1717.
23. E. B. Maxted, Англ. пат. 644239 (1950); C. A., 45, 2608 (1951).
24. L. O. Winstrom, Ам. пат. 2794056 (1957); РЖХим, 1959, 43315.
25. Г. Л. Юхновский, И. И. Сорокин, Укр. хим. журн., 6, 159 (1931).
26. J. M. Lambert, T. W. Reynolds, H. H. Chan, Natl. Advisory Comm. Aeronaut. Tech. Note, 1946, № 1163, 8; C. A., 41, 2009 (1947).
27. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова, И. Е. Покровская, А. И. Афанасьева, Вестник МГУ, 1957, № 2, 157.
28. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова, М. И. Черкашин, Вестник МГУ, 1956, № 6, 57.

29. I. Borecka, E. Treszpanowicz, *Przem. chem.* 13, 537 (1957); *РЖХим*, 1958, 29701.
30. R. Cornubert, H. Lemoine, G. Vivant, *C. r.*, 244, 1986 (1957).
31. A. Skita, W. Faust, *Ber.*, 72, 1127 (1939).
32. Англ. пат. 455820 (1936); *C. A.*, 31, 1821 (1937).
33. Англ. пат. 461957 (1937); *C.*, 1937, II, 1896.
34. Ам. пат. 2026668 (1936); *C. A.*, 30, 1065 (1936).
35. A. C. Whitaker, W. W. Weinrich, *Ам. пат.* 2574077—78 (1951); *C. A.*, 46, 5082 (1952).
36. M. M. Brubaker, B. W. Howk, *Ам. пат.* 2100468 (1937); *C. A.*, 32, 954 (1938).
37. L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1121 (1947).
38. H. L. Goering, R. L. Recves, H. H. Espry, *там же*, 78, 4926 (1956).
39. W. Clingman, F. Wadsworth, *J. Org. Chem.* 23, 276 (1958); см. перевод в журн. *Химия и химич. техн.*, 1958, № 11, 56.
40. L. D'Or, A. Orzechowski, *C. r.*, 235, 368, 430 (1952).
41. L. D'Or, A. Orzechowski, *J. Chim. phys. et phys.-chim. Biol.*, 51, 467 (1954); *РЖХим.*, 1956, 18820.
42. A. Orzechowski, *Mem. Soc. roy. Sci. Liege*, 12, 11 (1952); *C. A.*, 48, 12 531 (1954).
43. R. H. Griffith, S. G. Hill, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 405 (1937).
44. Итал. пат. 431 592 (1948); *C. A.*, 44, 1136 (1950).
45. A. S. Houghton, H. E. McNutt, *Ам. пат.* 2328719 (1943); *C. A.*, 38, 978 (1944).
46. H. Arita, Япон. пат. 4480 (1952); *C. A.*, 47, 11220 (1953).
47. H. E. Ungnade, D. V. Nightingale, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1218 (1944).
48. H. E. Ungnade, A. D. McLaren, *там же*, 66, 118 (1944).
49. M. Delépine, A. Horeau, *C. r.*, 201, 1301 (1935).
50. P. Chabrier, A. Sekera, *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, 1038.
51. M. Paty, *C. r.*, 220, 827 (1945).
52. Sh. Tsutsumi, H. Akatsuka, J. Sakamoto, *Technol. Repts. Osaka Univ.*, 6, 163 (1956); *РЖХим*, 1953, 57981.
53. A. G. Deen, J. E. Kaveckis, *Ind. Eng. Chem.*, 33, 1373 (1941).
54. M. I. Belotzerkovskii, *Plasticheskie Massui*, 1935, № 3, 12; *C. A.*, 30, 1369 (1936).
55. В. Ф. Полозов, *Химия тверд. топлива*, 6, 78 (1935).
56. И. Б. Рапопорт, Е. И. Сильченко, *ЖПХ*, 10, 1427 (1937).
57. А. Бар, Т. Егупов, Д. Волокитин, *Ж. пром. орг. хим.*, 2, № 15—16, 141 (1936).
58. С. А. Дерябин, А. М. Ясный, *Маслоб. жир. дело*, 13, № 5, 24 (1937).
59. A. Skita, H. Ritter, *Ber.*, 44, 668 (1911).
60. G. Vavon, A. L. Berton, *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 37, 296 (1925).
61. G. Vavon, P. Anziari, *там же*, (4), 41, 1638 (1927).
62. G. Vavon, A. Callier, *там же*, (4), 41, 357, 677 (1927).
63. V. Grignard, G. Mingasson, *C. r.*, 185, 1552 (1927).
64. V. Grignard, *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 43, 473 (1928).
65. V. Grignard, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 37, 41 (1928).
66. S. Ando, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 34, 320b (1931); см. перевод в сб. *Гидрогенизация кислородсодержащих соединений*, Госхимтехиздат, 1933.
67. F. Coussement, J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 59, 295 (1950).
68. E. Ruiter, J. C. Jungers, *там же*, 58, 210 (1949).
69. J. Slavik, J. Jansa, *Chem. Olzor*, 25, 8 (1950); *C. A.*, 44, 6711 (1950).
70. Англ. пат. 366 244 (1931); *C.*, 1932, II, 289.
71. Герм. пат. 571972 (1933); *C.*, 1933, I, 3005.
72. J. Braun, W. Haensel, *Ber.*, 59, 1999 (1926).
73. A. Skita, *Lieb. Ann.*, 431, 1 (1923).
74. K. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Japan*, 60, 451 (1939); *C. A.*, 35, 5099 (1941).
75. W. Hüchel, A. Hubele, *Lieb. Ann.*, 613, 27 (1958).
76. W. R. Brode, R. W. van Dolan, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1157 (1947).
77. R. H. Baker, R. D. Schuetz, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1250 (1947).
78. R. J. Wicker, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2165.
79. W. T. Somerville, E. T. Theimer, *Амер. пат.* 2840599 (1958); *C. A.*, 52, 18265 (1958).
80. H. L. Goering, C. Serres, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5908 (1952).
81. S. Siegel, *там же*, 75, 1317 (1953).
82. D. S. Noyce, D. B. Denney, *там же*, 74, 5912 (1952).
83. A. Skita, W. Faust, *Ber.*, 64, 2878 (1931).
84. G. A. C. Gough, H. Hunter, J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2052.
85. W. Hüchel, Mohamed Gamel El-Dine Ibrahim, *Ber.*, 91, 1970 (1958).
86. E. G. Peppiatt, R. J. Wicker, *Chem. and Ind.*, 1955, 747.
87. D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc.*, 1953, 1027.
88. R. Cornubert и др., *Bull. Soc. Chim. France*, 1955, 400 408.
89. G. Barrand, R. Cornubert, A. M. Lemoine-Tressont, *там же*, 1957, 1499.
90. W. Hüchel, *J. Kurz. Ber.*, 90, 1290 (1958).
91. E. L. Eliel, R. G. Haber, *J. Org. chem.*, 23, 2041 (1958).
92. А. П. Терентьев, А. Н. Гусева, *ДАН*, 52, 135 (1946).
93. А. Н. Гусева, *Вестник МГУ*, 1947, 131.

94. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, В. Н. Кузнецов, ЖОХ, 22, 1147 (1952).
95. Е. Н. Зильберман, Хим. пром., 1954, № 3, 24.
96. A. L. Barney, H. B. Pass, Ind. Eng. Chem., 36, 85 (1944).
97. G. G. Joris, J. Vitrone, Jr., Ам. пат., 2829166 (1958); РЖХим., 1959, 72213.
98. Ping-Juan и др., Formosan Sci., 7, 27 (1953); С. А., 49, 3033 (1955).
99. O. Probst, Пат. ФРГ 970684; РЖХим., 1959, 65296.
100. A. C. Whitaker, J. Am. Chem. Soc., 69, 2414 (1947).
101. F. C. Whitmore, R. S. George, там же, 64, 1239 (1942).
102. W. Smith, J. Chem. Soc. Ind., 9, 445 (1890).
103. F. Fischer, H. Schrader, W. Meyer, Ges. Abh. Kohle, 5, 440 (1920).
104. Н. Д. Зелинский, М. В. Гавердовская, Бер. 61, 1049 (1928); Собрание Трудов, Изд. АН СССР, М., 1955, т. III, стр. 691.
105. Г. Стадников, Н. Гаврилов, А. Виноградов, Brennst.-Chem., 7, 7 (1926).
106. A. Kling, D. Florentin, там же, 7, 2 (1926).
107. В. Н. Ипатьев, Н. А. Орлов, Бер., 60, 1963 (1927).
108. Ф. Фишер, Превращение углей в жидкое топливо, М.—Л., 1926.
109. H. E. Newall, Fuel Res. Tech. Paper, 1938, № 48, 55; С. А., 32, 9448 (1938).
110. A. Kling, D. Florentin, С. г., 182, 389, 526 (1926).
111. Герм. пат. 623001 (1936); С. А., 30, 4869 (1936).
112. Герм. пат. 698498 (1940); С. А., 35, 6599 (1941).
113. A. Kling, D. Florentin, С. г., 193, 859, 1023 (1931). См. Сб. Гидрогенизация кислородсодержащих соединений, Госхимтехиздат, 1933.
114. Герм. пат. 844001 (1952); С. А., 49, 9919 (1955).
115. А. В. Лозовой, А. Б. Харламович, Химия тверд. топлива, 5, 781 (1934).
116. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind., Japan, 42, 213^b (1939); С. А., 33, 9596 (1939).
117. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 43, 2218 (1940); С. А., 35, 1603 (1941).
118. H. Tropsch, Fuel, 11, 61 (1932); См. сб. Гидрогенизация кислородсодержащих соединений, Госхимтехиздат, 1933.
119. Б. Л. Молдавский, Э. Кумари, Химия тверд. топлива, 3, 146 (1932).
120. F. Perta, J. Pelčik, Paliva, 31, 151 (1951); С. А., 47, 20200 (1953).
121. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind., Japan, 41, 317^b (1938); С. А., 33, 1474 (1939).
122. F. Fischer, Th. Bahr, A. J. Petrick, Brennst.-Chem., 13, 45 (1932); См. сб. Гидрогенизация кислородсодержащих соединений, Госхимтехиздат, 1933.
123. Th. Bahr, A. J. Petrick, Brennst.-Chem., 14, 161 (1933).
124. Г. Н. Маслянский, Ф. С. Шендерович, ЖФХ, 14, 1301 (1940).
125. L. A. Woodward, A. T. Glover, Trans. Faraday Soc., 44, 608 (1948).
126. Th. Bahr, K. Wiedening, Ges. Abh. Kohle, 12, 183 (1937).
127. H. Schrader, там же, 6, 154 (1921).
128. Н. А. Орлов, В. В. Тищенко, Н. Д. Лихачев, ЖПХ, 3, 699 (1930).
129. Н. А. Орлов, Е. И. Прокопец, И. И. Еру, Химия тверд. топлива, 2, 6 (1931).
130. A. Bogner, Magyar. Chem. Folyoirat., 40, 105 (1934); С., 1935, 1, 2626.
131. J. Varga, I. Makray, Brennst.-Chem., 17, 81 (1936).
132. Б. Л. Молдавский, Н. Прокопчук, ЖПХ, 5, 619 (1932).
133. Е. И. Прокопец, И. И. Еру, Химия тверд. топлива, 6, 67 (1935).
134. Б. Л. Молдавский, С. Е. Лифшиц, там же, 5, 91 (1934).
135. В. Н. Ипатьев, J. Am. Chem. Soc., 55, 3696 (1933).
136. Б. К. Климов, И. Ф. Бсгданов, Труды ИГИ, АН СССР, 3, 151 (1954).
137. G. Roberti, Ann. Chim. Applicata, 21, 5 (1931); См. сб. Гидрогенизация кислородсодержащих соединений, Госхимтехиздат, 1933.
138. C. M. Sawley, Fuel, 11, 217 (1932); См. тот же сборник.
139. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 41, 286 b (1938); С. А., 33, 3564 (1939).
140. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 43, 355 b (1940); С. А., 35, 3980 (1941).
141. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 40, 83 b (1937); С. А., 31, 6851 (1937).
142. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 41, 126 b. (1938); С. А., 32, 6839 (1938).
143. В. И. Бобышев, М. К. Дьякова, А. В. Лозовой, ЖПХ, 13, 942 (1940).
144. В. Н. Ипатьев, Н. А. Орлов, С. г., 181, 793 (1925).
145. C. M. Sawley, C. C. Hall, J. Soc. Chem. Ind., 63, 33 (1944).
146. И. Б. Рапопорт, М. П. Минченков, В. П. Конов, Химия тверд. топлива, 6, 146 (1935).
147. Th. Bahr, Brennst.-Chem., 16, 47 (1935).
148. W. Funasaka, Ch. Jokogawa, S. Matsumoto, J. Chem. Soc. Ind. Japan, Chem. Sect., 51, 26 (1948); С. А., 44, 9138 (1950).
149. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 42, 27 b (1939); С. А., 33, 4406 (1939).
150. А. В. Лозовой, С. А. Сенявин, А. Б. Воль-Эпштейн, ЖПХ, 28, 175 (1955).
151. M. Pier, Ztschr. Electrochem., 53, 291 (1949).
152. H. McCombie, B. C. Saunders, G. J. Stacey, J. Chem. Soc., 1945, 380.
153. G. W. Kenner, N. R. Williams, там же, 1955, 522.
154. S. W. Pelletier, D. M. Locke, J. Org. Chem., 23, 131 (1958).
155. S. Ando, J. Fuel Soc. Japan, 12, 62 (1933); С. А., 27, 3702 (1933).
156. В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, Изд. АН СССР, 1936.

157. К. А. Алексеева, Б. Л. Молдавский, Химия и технол. топлива и масел, **1959**, № 1, 43.
158. C. M. Cawley, Research, **1**, 553 (1948).
159. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind., Japan, **41**, 413 b (1938); C. A., **33**, 6807 (1939).
160. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **43**, 328 b (1940); C. A., **35**, 1770 (1941).
161. J. Coops, J. W. Dienske, A. Aten, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **57**, 303 (1938).
162. M. Takahashi, Scient. Repts. Tokyo Rayon Co., **12**, 128 (1957); РЖХим., **1959**, 31261.
163. Sh. Fujita, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., **23** A, 399 (1942); C. A., **44**, 3445 (1950).
164. Герм. пат., 857962 (1952); C. A., **47**, 11239 (1953).
165. Ам. пат., 2478261 (1949); C. A., **44**, 1136 (1950).
166. Ам. пат., 2675390 (1954); C., **1956**, 4283.
167. R. Ch. Anderson, E. S. Wallis, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2931 (1948).
168. R. Ch. Anderson, Dissertation Abstr., **15**, 334 (1955).
169. И. Б. Рапопорт, Т. Грицевич, В. Иломанов, Химия тверд. топлива, **7**, 545, (1936).
170. L. L. Hirst, H. H. Storch, C. H. Fischer, Q. C. Sprunk, Ind. Eng. Chem., **32**, 1372 (1940).
171. Г. З. Кошель, Автореферат диссертации, Харьков, 1955.
172. В. А. Ланин, М. В. Пронина, М. С. Князева, Сб. Химическая переработка топлива, Изд. АН СССР, 1957, стр. 231.
173. И. С. Динер, М. С. Немцов, Химия тверд. топлива, **5**, 438 (1934).
174. S. Ando, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **42**, 171 b (1939); C. A., **33**, 8961 (1939).
175. M. Orchin, H. H. Storch, J. Soc. Chem. Ind., **69**, 121 (1950).
176. И. В. Калечиц, Н. И. Попова, Ф. Г. Салимгареева, Сб. Химическая переработка топлива, Изд. АН СССР, 1957, стр. 216.
177. Си Цзю-вей, И. В. Калечиц, Acta focalia sinica, **2**, 152, 333 (1957); РЖХим., **1959**, 32763.
178. A. Nagemann, M. Neuhaus, Braunkohle, **1931**, 945, 976; см. Сб. Гидрогенизация кислородсодержащих соединений, Госхимтехиздат, 1933.
179. J. F. Jelínek, Chem. průmysl., **1957**, № 1, 4; РЖХим., **1957**, 53877.
180. С. Е. Sensemann, Ind. Eng. Chem., **22**, 81 (1930).
181. Герм. пат. 553410 (1932); C., **1932**, II, 1870.
182. Англ. пат. 427 145 (1935); C. A., **29**, 6252 (1935).
183. Франц. пат. 772856 (1934); C. A., **29**, 1439 (1935).
184. Герм. пат. 657207 (1938); C. A., **32**, 3774 (1938).
185. В. И. Забавин, Химия тверд. топлива, **3**, 587 (1932).
186. И. Б. Рапопорт, М. С. Судзиловская, там же, **5**, 805 (1934).
187. Е. О. Ohsoi, J. S. Maskey, Ам. пат., 2786873 (1957); РЖХим., **1959**, 58496.
188. М. И. Кузнецов, К. А. Белов, Химия тверд. топлива, **4**, 592 (1933).
189. М. И. Кузнецов, К. А. Белов, Укр. хим. журн., **12**, 412 (1937).
190. В. П. Конов, Химия тверд. топлива, **7**, 711 (1936).
191. И. Б. Рапопорт, Н. П. Масина, там же, **7**, 694 (1936).
192. И. В. Калечиц, Ф. Г. Салимгареева, Труды Вост.-Сиб. филиала АН СССР, **1955**, вып. 3, стр. 79.
193. И. В. Калечиц, Ф. Г. Салимгареева, там же, **1956**, вып. 4, стр. 5.
194. J. Kosaka, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **34**, 10 (1931); C. A., **25**, 1971 (1931).
195. V. W. Jones, M. V. Neuworth, Ind. Eng. Chem., **45**, 2704 (1953).
196. А. Б. Воль-Эпштейн, Н. А. Давтян, М. К. Дьякова, М. И. Жарова, Тезисы докладов на совещании по новым методам рационального использования местных топлив. Рига, Изд. АН ЛатвССР, 1958, стр. 47.
197. К. А. Алексеева, Б. Л. Молдавский, Химия и технология топлива и масел, **1958**, № 10, 7.
198. F. Perna, J. Pelčik, Paliva, **33**, 126 (1953); РЖХим., **1953**, 1391.
199. Англ. пат. 519721 (1940); C. A., **36**, 97 (1942).
200. Англ. пат. 519796 (1947); C. A., **42**, 1315 (1948).
201. Ам. пат. 2295672-75 (1942); C. A., **37**, 1132 (1943).
202. Ам. пат. 2435038 (1948); C. A., **42**, 3433 (1948).
203. Пат. ФРГ, 874911; C., **1953**, 8206.
204. Пат. ГДР 12422 (1956); РЖХим., **1959**, 61725.
205. Н. Н. Ворожцов мл., В. Н. Лисицин, Авт. свид. № 97056 (1953).
206. Н. Н. Ворожцов мл., В. Н. Лисицин, ЖОХ, **27**, 1770 (1957).
207. J. Pigman, E. D. Bel, M. V. Neuworth, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6169 (1954).
208. R. H. Given, J. Appl. Chem., **7**, 172 (1957).
209. D. V. Luten, Jr., G. M. Good, Ам. пат., 2514960 (1950); C. A., **44**, 9479 (1950).
210. R. H. Given, Англ. пат., 874 911 (1953); РЖХим., **1955**, 15077.
211. G. H. Stillson, J. V. Fischel, Ам. пат., 2383279 (1945); C. A., **40**, 95 (1946).
212. O. H. Dawson, Ам. пат., 2366497 (1945); C. A., **39**, 1881 (1945).
213. J. R. Hoatson, R. H. Rosenwald, Ам. пат., 2676191 (1954); C. A., **49**, 4714 (1955).