

М. Я. КАГАН и В. Б. ФАЛЬКОВСКИЙ

**О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КЕТЕНА ИЗ АЦЕТОНА
В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 15 VII 1946)

Вследствие важного значения кетена, как ацетилирующего агента, работы по изучению условий его получения продолжают по настоящий день. Практически наилучшим является метод получения кетена из ацетона. Достаточно упомянуть работы Райса и Вальтерса с сотрудниками (1), а также работы Гиншельвуда с сотрудниками (2) по кинетике распада ацетона. Все эти работы касаются катализа или ингибирования гомогенного распада ацетона.

Очень медленный гомогенный распад ацетона до кетена, как показал Аллен (3), начинается при 460°С. В практических условиях пиролиз ацетона до кетена ведется в динамической системе при температуре около 700°С и малых временах контакта. При снижении температуры требуются большие времена контакта, что ведет к преобладанию побочных реакций распада до СО, СН₄ и угля.

Применение гетерогенных катализаторов в реакции крекинга ацетона до кетена успеха не имело. В предложениях, имевшихся в этой области (4), указывалась температура реакции порядка 600—650°С, что мало отличается от температуры пиролиза. В работе Кагана, Леонова и Любарского (5) был сделан вывод, что в условиях гетерогенного катализа при температуре порядка 600° кетен менее устойчив, чем ацетон, а потому применение твердых катализаторов для реакции прямого расщепления ацетона на кетен и метан не дает положительного эффекта.

Наши термодинамические расчеты, основанные на предложенном Брюинсом и Чернецким (6) методе аддитивности свободных энергий связей, показали, что уже при температуре 300°С кетен может быть получен из ацетона с выходом более 80%. При повышении температуры выход повышается, в соответствии с эндотермическим эффектом реакции.

В свое время Митчелл (7) показал, что в присутствии силикагеля распад ацетона дает до 4,4% кетена при атмосферном давлении и температуре 400°С, что значительно ниже температуры начала гомогенного распада ацетона. Никем не была показана возможность каталитического распада ацетона до кетена при более низкой температуре.

В опытах Митчелла ацетон распадался на 65%, давая газ, содержащий в основном углекислоту, предельные и непредельные углеводороды и жидкие продукты конденсации ацетона, главным образом мезитилен, с небольшой примесью окиси мезитила и форона. Наши опыты подтвердили эти данные. Кетен невозможно было выделить из реакционной смеси, содержащей большое количество водяных паров,

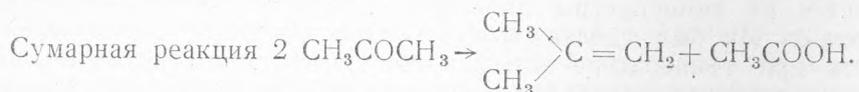
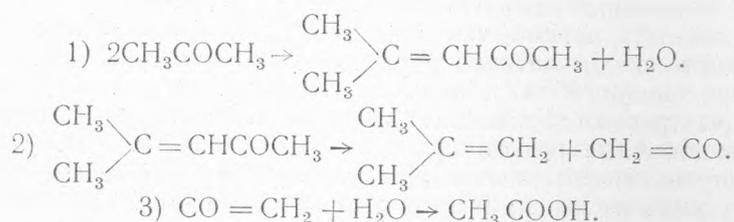
получающихся в результате реакций конденсации ацетона в присутствии катализатора и связывающих кетен в уксусную кислоту. В опытах Митчелла кетен в чистом виде также не выделялся.

В 1945 г. А. В. Фрост сделал наблюдение, что при длительном пребывании паров ацетона над алюмосиликатным катализатором при 200°С образуются уксусная кислота и углеводороды. Механизм такого превращения оставался неясным.

Ввиду того, что на окиси алюминия и силикагеле основными реакциями превращения ацетона являются реакции конденсации с отщеплением воды (образование окиси мезитила, мезитилена, форона), мы предположили, что в случае применения алюмосиликатного катализатора, обеспечивающего как конденсацию, так и низкотемпературную активацию С—С связи, возможен крекинг образовавшейся окиси мезитила до кетена и углеводорода.

Испытанный нами в динамической системе при атмосферном давлении алюмосиликатный катализатор оказался довольно эффективным при температуре 300°С и ниже. Ацетон на алюмосиликате при этих условиях дает уксусную кислоту, газ, состоящий в основном из изобутилена, и побочные продукты конденсаций ацетона. Получающаяся в этом случае уксусная кислота, повидимому, обязана своим происхождением кетену, подобно тому как она получается в случае применения силикагеля.

При 350°С и ниже молярное отношение изобутилена к уксусной кислоте приблизительно равно единице, что может быть объяснено следующими последовательными реакциями:



В наших опытах в присутствии алюмосиликатного катализатора при 300°С, атмосферном давлении и времени контакта 3—5 сек. выход уксусной кислоты достигает 5—6%, считая на пропущенный ацетон, а выход продуктов конденсации ацетона составляет 20—30%; при увеличении времени контакта до 20—30 сек. выход уксусной кислоты достигает 10—15%, а выход продуктов конденсации ацетона повышается до 45—60%.

Опыты в присутствии водяных паров показали, что можно одну из параллельных реакций, а именно реакцию конденсации окиси мезитила с ацетоном, идущую с отщеплением воды, в значительной степени подавить и направить процесс преимущественно в сторону крекинга до изобутилена и кетена. При 300°С из смеси ацетона и воды в молярном отношении 1:1 и времени контакта 5—6 сек. выход уксусной кислоты достигает 11—17%, тогда как количество продуктов конденсации снижается до 8% и ниже; при увеличении времени контакта до 25—30 сек. выход уксусной кислоты за один проход возрастает до 24—28% (больше 50% теории), тогда как выход продуктов конденсации составляет не более 11%.

Катализатор после каждого опыта выжигался от отложений угля продувкой воздуха при 600°С. Уксусная кислота, получающаяся при

процессе, выделена в виде водного раствора. Выход кислоты определялся титрованием щелочью. Возвратный ацетон определялся оксимным методом. Изобутилен определялся поглощением 68% серной кислотой.

Опыты по каталитическому разложению на том же алюмосиликатном катализаторе окиси мезитила, полученной из ацетона синтетически, показали, что она действительно способна крекироваться с образованием кетена, дающего с водой уксусную кислоту. При наличии избытка воды выход уксусной кислоты за однократное контактирование достигает 65% теории. В свободном виде кетен не выделен.

Работа в направлении изучения механизма реакции и оптимальных ее условий продолжается. Аналогичным превращениям должны подвергаться на поверхности алюмосиликатов и другие кетоны.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 VII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹F. Rice, W. Walters, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1701 (1941); G. M. Gantz, W. D. Walters, *ibid.*, **63**, 3412 (1941); C. N. Klute, W. D. Walters, *ibid.*, **67**, 550 (1945). ²R. E. Smith, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., **183**, A, 33 (1944). ³A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1052 (1936). ⁴Ketoid Co., E. P. 237573, 1924; Berl, Kullman, DRP 536423, 1927. ⁵М. Я. Каган, Г. Д. Любарский и П. П. Леонов, Ин-т им. Л. Я. Карлова, 1935 г., отчет. ⁶P. F. Bruins, J. D. Czarnecki, Ind. Eng. Chem., **33**, 201 (1941). ⁷J. Mitchell, J. Am. Chem. Soc., **53**, 330 (1931).