

Р. Д. ОБОЛЕНЦЕВ и Ю. Н. УСОВ

КРЕКИНГ УКСУСНОЭТИЛОВОГО ЭФИРА НАД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 16 I 1950)

В 1929 г. Н. Д. Зелинский и К. П. Лавровский (1) сообщили о превращении значительной части пчелиного воска под влиянием хлористого алюминия в жидкие и кристаллические углеводороды, что, в сопоставлении с более ранними работами Н. Д. Зелинского и сотрудников, позволило цитируемым авторам отнести воски к материнским веществам нефти. Следовательно, сложные эфиры высших одноатомных спиртов, входящие в состав воска, превращались в углеводороды. В 1940 г. А. В. Фрост (2) провел аналогию между каталитическими свойствами хлористого алюминия и алюмосиликатов. Впоследствии эта аналогия нашла подтверждение в ряде опубликованных работ и была развита в теорию образования нефтей под влиянием глин. Однако при ознакомлении с литературой вопроса мы не встретили работ, посвященных изучению превращений сложных эфиров одноатомных спиртов в присутствии алюмосиликатов. В связи с этим мы полагаем, что представляет интерес сделанное нами наблюдение над превращением уксусноэтилового эфира в присутствии алюмосиликатного катализатора.

Исходный уксусноэтиловый эфир имел: т. кип. 76,5—77,5°/760, $n_D^{20} = 1,3720$, $d_4^{20} = 0,8983$. В качестве катализатора применялся искусственный алюмосиликат. Методика работы и установка проточного типа, примененные в данной работе, были те же, что и описанные нами ранее (3). Опыты ставились при температурах от 250 до 400°, с объемной скоростью подачи сырья от 0,25 до 1 об/об катализатора в час. Газообразные продукты реакции анализировались на приборе ТИ. Кроме того, газ от опытов 1 и 2 подвергался низкотемпературной ректификации. Результаты ректификации подтвердили данные поглотительного анализа. Условия и результаты опытов приведены в табл. I. Из данных таблицы (опыт 9) видно, что в наших условиях термический распад уксусноэтилового эфира при температуре 400° не происходит, и следовательно, все превращения, наблюдавшиеся нами в других опытах, протекали под влиянием алюмосиликата.

При 250° уксусноэтиловый эфир в избранных нами условиях практически не подвергается каталитическому разложению. Катализаты, полученные при 400°, а также при 325°, имели характерный запах уксусной кислоты. Содержание кислоты в катализатах определялось алкалиметрическим титрованием. Катализаты от опытов 1—4 были объединены и подвергнуты перегонке на ректификационной колонке, эквивалентной по своей погоноразделительной способности 12 теоретическим тарелкам; при этом отбирались фракции: до 70°, 70—85°, 85—107° и 107—118°. Качественные пробы на содержание альдегидов для всех фракций

Таблица 1

№№ опытов	Условия опытов			Баланс опытов (в вес. %)			Концентрация уксусной к-ты в жидких продуктах	Выход в молях на 100 молей исходного уксусно-этилового эфира			
	т-ра в °С	объемная скорость подачи л/л к. в час	продолжит. опыта в мин.	жидкие продукты	газообразные продукты	«кокс» и потери		СН ₃ СООН	СО ₂	С ₂ H ₄	С ₂ H ₆
1*	400	1	45	57,1	44,2	1,7	69,3	15	97	2	
2*	400	1	45	53,0	45,5	1,5	66,1	18	109	2	
3	400	1	45	55,0	43,0	2,0	64,2				
4	400	1	45	58,2	40,2	1,6	64,5				
5	325	1	25	82,0	16,7	1,3	40,1	2	43	2	
6	325	0,5	30	77,5	21,0	1,5	64,0				
7	325	0,25	60	71,6	26,6	1,8	69,1				
8	250	1	45	99,8	нет	0,2	—				
9**	400	1	35	99,7	»	0,3	—				

* Выход (в молях): СН₃ ~ 1; С₂H₆ ~ 2; Σ С₂H₈ ~ 1.

** Реактор целиком заполнен насадкой из битого стекла.

дали отрицательный результат. При испытании фракции, выкипающей до 70°, на содержание ацетона иодформная проба дала положительный результат, а с 2,4-динитрофенилгидразином был получен кристаллический продукт, который после перекристаллизации из спирта плавился при 125,5°; его проба смешения с 2,4-динитрофенилгидразоном ацетона плавилась также при 125,5°. Фракция 70—85° представляла собой неразложившийся уксусно-этиловый эфир. Фракция с т. кип. 107—118° в основном представляла уксусную кислоту, которая была идентифицирована в виде серебряной соли (табл. 2).

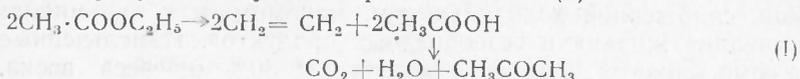
Таблица 2

Навеска серебряной соли исследуемой кислоты в г	Вес серебра после прокаливания в г	% серебра в соли исследуемой кислоты	% серебра в соли уксусной кислоты
0,1015	0,0653	64,3	64,7
0,9100	0,0587	64,5	64,7

Выход фракции 85—107° был очень мал, ввиду чего эта фракция, повидимому, промежуточная, анализу не подвергалась.

Из рассмотрения данных табл. 1 о выходах продуктов реакции, рассчитанных в молях на 100 молей исходного уксусно-этилового эфира, следует, что при 400° (опыт 1) число молей Σ С₂H₄, С₂H₆ в 1,7 раза превышает число молей уксусной кислоты, а при 325° (опыт 5) число молей Σ С₂H₄, С₂H₆ составляет 0,94 от числа молей уксусной кислоты. Сопоставив эти данные с тем, что при 400° выход СО₂ составляет 15—18 молей, а при 325° 2 моля, и с наличием ацетона в жидких продуктах реакции, мы пришли к выводу, что углекислый газ является продуктом вторичного происхождения, образовавшимся под влиянием алюмосиликата из уксусной кислоты. При крекинге над алюмосиликатным катализатором сложного

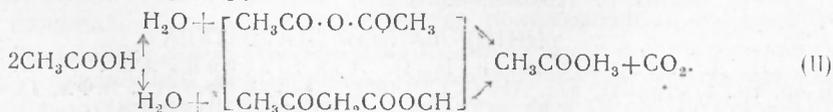
(укусноэтилового) эфира первичными продуктами превращения являются: кислота — уксусная и углеводород — этилен (I):



Попутно отметим, что эта схема отличается от предложенной Сендереном (4) схемы непосредственного превращения укусноэтилового эфира над окисью алюминия в углекислый газ, воду, ацетон и этилен.

Для экспериментального подтверждения второго звена нашей схемы мы пропустили над алюмосиликатным катализатором уксусную кислоту при 400° и объемной скорости 1 об/об катализатора в час. Состав полученного газа оказался следующим (по объему): CO₂ — 72,5; C₂H₄ — 6,1; H₂ — 6,4; изо-C₄H₈ — 10; Σ C₃H₆, *n*-C₄H₈ — 2,3; Σ C_n H_{2n+2} — 2,8. При обработке жидких продуктов реакции 2,4-динитрофенилгидразином выделился обильный золотисто-желтый кристаллический осадок, который после перекристаллизации из спирта плавился при 126° и выдерживал пробу смешения с 2,4-динитрофенилгидразоном ацетона. Следовательно, жидкий продукт, полученный в результате превращения уксусной кислоты над алюмосиликатным катализатором, содержал значительное количество ацетона. Найденные нами изобутилен и другие газообразные углеводороды на основании работы А. Я. Ларина и А. В. Фроста (5), посвященной изучению превращения ацетона над алюмосиликатом, следует рассматривать как результат превращения ацетона, образовавшегося из уксусной кислоты. Также вторичными реакциями мы объясняем выход «109 молей» этилена на 100 молей исходного укусноэтилового эфира (опыт 2); вероятно, и в опыте 1 небольшая часть этилена должна рассматриваться как продукт превращения ацетона.

Пользуемся случаем отметить, что мы получили те же продукты распада уксусной кислоты, что и Сендерен (4) над окисью алюминия и алюмосиликатом. Однако описанное Сендереном превращение уксусной кислоты отличается от наблюдавшегося нами побочными продуктами. Например, Сендерен обнаружил окись углерода и не нашел изобутилена; нами обнаружен изобутилен и не найдена окись углерода. Надо полагать, что распад укусноэтилового эфира и над окисью алюминия идет по установленной нами схеме для случая алюмосиликатного катализатора, но над окисью алюминия уксусная кислота, повидимому, настолько распадается на углекислый газ, ацетон и воду, что не была обнаружена Сендереном в продуктах реакции. Если реакция распада укусноэтилового эфира над окисью алюминия протекает по схеме Сендерена, то ее определяющее звено должно состоять из 12 перемещаемых связей, что, по Н. И. Кобозеву (6), потребовало бы активного центра из шести атомов. Для превращения же по установленной нами схеме достаточно двухатомного активного центра, наличие которого на алюмосиликатном катализаторе установили Б. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост (7). Что касается схемы Сендерена для непосредственного превращения уксусной кислоты над алюмосиликатом, то она требует активного центра из трех атомов. Мы полагаем, что схема (II), требующая активного центра из двух атомов, более достоверна и соответствует дегидратирующим и крекирующим свойствам алюмосиликатов:



С целью выяснения поведения высокомолекулярных сложных эфиров одноатомных спиртов в присутствии алюмосиликатов нами были проведены опыты по крекингу пчелиного воска над тем же катализатором,

который принимался для крекинга уксусноэтилового эфира, а также над асканской глиной. Опыты проводились в колбе с механической мешалкой, снабженной холодильником, манометром и приемниками для улавливания жидких и газообразных продуктов. Измельченные в порошок алюмосиликаты брались в количестве 30% от веса воска. В течение первых 5 час. температура реагирующих продуктов поддерживалась на уровне 195–200°, затем температура повышалась до 250° и поддерживалась на этом уровне еще в течение 6 час. По окончании каждого опыта продукты реакции растворялись в бензоле, алюмосиликатный порошок отфильтровывался, после чего бензол отгонялся на колонке, эквивалентной 10 теоретическим тарелкам. Жидкие продукты реакции не были выделены. Твердые продукты представляли собой мажеобразные коричнево-зеленые массы, которые охарактеризованы данными табл. 3. Газ во время опытов не отходил, но в воздухе, заполнявшем приборы, после опытов с алюмосиликатным катализатором было найдено 0,9% CO₂, а после опытов с асканской глиной — 1,6% CO₂.

Таблица 3

Продукт	Элементарный анализ (вс. %)			Кoeff. омы- ления	Кислотное число	Эфирное число	Бромное число	Т. пл. в °С
	С	Н	О					
Воск пчелиный, исходный для опытов *	80,23	13,42	6,35	104,1	20,1	84,0	1	63–68
Продукт, полученный над алюмосиликатным катализатором	82,32	12,72	4,96	88,9	62,1	26,8	10	37–41
Продукт, полученный над асканской глиной	83,77	12,96	3,27	36,4	23,5	12,9	12	47–52

* Продажный продукт, отбеленный нами по способу И. А. Каблукова (*).

Рассмотрение данных табл. 3 привело нас к выводу, что в условиях опытов разлагалось 68–85% содержащихся в воске эфиров. Судя по кислотным числам, первая стадия разложения заключается в превращении «эфиров» в кислоту и непредельный углеводород, а последующая стадия заключается в декарбокислировании кислоты и, как можно допустить на основании небольших величин бромных чисел, в гидрировании непредельных углеводородов. Сопоставление данных элементарного анализа с данными о кислотном и эфирном числах и литературными данными о химическом составе воска привело нас к заключению, что в наших опытах по превращению воска над алюмосиликатами значительное развитие имели реакции дегидратации, вероятно, спиртов, входящих в состав воска. По сравнению с температурой плавления исходного воска, низкая температура плавления продуктов реакции свидетельствует о значительном содержании в них углеводородов. Здесь же укажем, что распад высокомолекулярных сложных эфиров в присутствии асканской глины протекает более глубоко, чем в случае искусственного алюмосиликата.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
16 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский и К. П. Лавровский, Акад. Н. Д. Зелинский, Избр. тр., 1, стр. 641, изд. АН СССР, 1941. ² А. В. Фрост, ЖФХ, 14, 1313 (1940). ³ Р. Д. Оболенцев и Ю. Н. Усов, ЖОХ, 17, № 5, 897 (1947). ⁴ J. B. Sendegens, Bull. Soc. Chim. France, (4), 3, 824 (1908). ⁵ А. Я. Ларин и А. В. Фрост, ДАН, 54, № 5 (1946). ⁶ Н. И. Кобозев, Уч. зап. МГУ, 86, кн. 1, 27 (1946). ⁷ Б. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост, ДАН, 48, № 5 (1945). ⁸ И. А. Каблуков, О меде, воске, пчелином клее и их подмесах, М., 1941.