

А. М. РУБИНШТЕЙН и Н. А. ПРИБЫТКОВА

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КЕТОНИЗАЦИИ КИСЛОТ

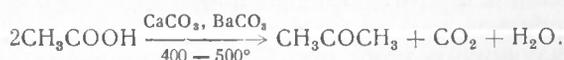
(Представлено академиком Б. А. Казанским 21 IV 1951)

Каталитическую кетонизацию кислот обычно проводят над карбонатами щелочноземельных металлов. Рентгеноструктурное исследование их привело к некоторым выводам о механизме этой реакции.

В случае применения в качестве гетерогенных катализаторов веществ, которым свойствен полиморфизм, обычно наблюдаются значительные изменения активности и избирательности действия катализаторов, если при их приготовлении или при проведении самой каталитической реакции достигаются температуры фазовых превращений. Таков, например, случай разложения спирта на двуокиси титана: TiO_2 анатаз избирательно ускоряет дегидратацию, TiO_2 рутил — дегидрогенизацию, причем удельная активность первой формы больше, чем второй (¹).

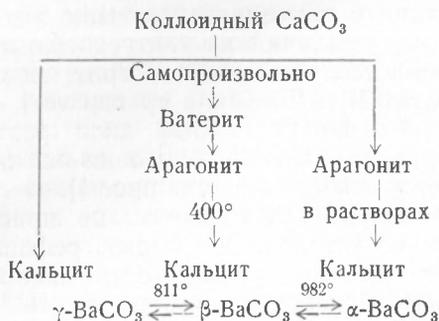
Различную активность в реакциях гидро- и дегидрогенизации проявляют также α (гексагональный) и β (гранцентрированный кубический) кобальт (^{2, 3}). Еще одним ярким примером различия каталитической активности полиморфных разновидностей являются разновидности окиси алюминия. Например, $\alpha-Al_2O_3$ гораздо менее активна, чем $\gamma-Al_2O_3$, входящая в состав катализаторов, применяемых в реакциях дегидроциклизации парафинов (⁴).

Продолжая изучение поведения полиморфных разновидностей веществ, служащих катализаторами тех или иных реакций, мы обратились к щелочноземельным карбонатам, применяемым для кетонизации кислот, протекающей по схеме:



При этом представляло интерес, с одной стороны, то, что механизм этой реакции в паровой фазе не был еще выяснен, а с другой, что характер фазовых превращений для $CaCO_3$ и для $BaCO_3$ различен: в первом случае фазовое превращение необратимо, во втором — обратимо.

Ниже приведены схемы этих фазовых превращений для $CaCO_3$ по данным Линка (⁵) и для $BaCO_3$ по данным Ббке (⁶).



Следует отметить, что коллоидный CaCO_3 и ватерит являются мимолетными формами, существующими при осаждении очень непродолжительное время; в качестве же катализатора можно использовать только арагонит и кальцит.

Точное исследование температурных условий превращения арагонита в кальцит было проведено П. Н. Лашенко (7), показавшим, что оно начинается при 445° и заканчивается при 470° ; по его данным, теплота этого превращения $+2,36$ ккал/моль.

Кристаллы кальцита принадлежат к гексагональной (простр. группа $3\text{Di}-6$), а арагонита к ромбической (простр. группа $2\text{Di}-16$) системе.

Ватерит ($\gamma\text{-BaCO}_3$) образует ромбические, псевдогексагональные, $\beta\text{-BaCO}_3$ — гексагональные и $\alpha\text{-BaCO}_3$ — кубические кристаллы; попытки сохранения α - и β -форм при обыкновенной температуре не дали положительных результатов (6).

Арагонит был нами приготовлен осаждением кипящего $2N$ раствора CaCl_2 кипящим $2N$ раствором Na_2CO_3 ; для предотвращения его перехода в кальцит, после осаждения раствор с осадком немедленно был охлажден в ледяной бане, осадок отфильтрован, промыт холодной водой, затем, для быстрого высушивания, спиртом и эфиром (в присутствии воды или маточного раствора после осаждения арагонит переходит в кальцит при комнатной температуре).

Кальцит получен осаждением из тех же растворов, что и арагонит, но на холоду; раствор с осадком выдержан перед фильтрованием 24 часа.

Углекислый барий, полученный осаждением Na_2CO_3 из раствора BaCl_2 , был разделен на 3 части, подвергавшиеся различной термической обработке: I — высушивание в сушильном шкафу при 100° , II — нагревание до $800-820^\circ$ 6 час. и III — 6-часовое нагревание до 1000° .

Со всеми этими препаратами катализаторов были проведены опыты по кетонизации ледяной уксусной кислоты, результаты которых приведены в табл. 1. Опыты проводились в блочной печи, температура которой регулировалась контактным гальванометром. Температура катализатора замерялась термопарой, горячий спай которой находился в центре его слоя. Количество катализатора во всех опытах 1,5 г. Уксусная кислота пропускалась с постоянной объемной скоростью 1,34 л/л кат/час. Продолжительность каждого опыта 2 часа.

Так как на каждый моль получающегося ацетона образуется 1 моль CO_2 , контроль глубины превращения производился газоаналитически, путем определения количества CO_2 в полностью улавливаемых газообразных продуктах реакции.

Для установления кристаллического строения все препараты катализатора подвергались как до, так и после опытов рентгеноструктурной съемке с излучением меди при 30 кв, 15 ма с экспозицией 15 час.

В связи с обратимостью фазовых превращений BaCO_3 и в соответствии с приведенными выше литературными данными мы не обнаружили различий на рентгенограммах наших препаратов BaCO_3 ; все они представляли собой ватерит, значительно менее дисперсный в препаратах II и III, чем в препарате I.

Препараты CaCO_3 дали рентгенограммы, подтверждающие, что примененные нами условия осаждения привели к образованию арагонита и кальцита (см. рис. 1).

По рентгенограммам, не прибегая к их микрофотометрированию, легко установить (разрыв рефлексов на рентгенограмме кальцита на точки), что дисперсность кальцита (10^{-4} см) на 2 порядка меньше, чем дисперсность арагонита (10^{-6} см).

Результаты опытов по кетонизации уксусной кислоты сведены

в табл. 1 (в которой активность катализаторов представлена в мл CO_2 на 1 мл пропущенной уксусной кислоты).

Таблица 1

Т опыта в °	330	400	420	440	470
Кальцит	37,5	88,2	112,2	146,5	174,4
Арагонит	41,5	87,9	112,8	141,9	178,3
BaCO_3 I	—	—	44,3	54,6	104,6
BaCO_3 II	—	—	—	—	97,9
BaCO_3 III	—	—	—	—	97,9

Из табл. 1 видно, что арагонит и кальцит проявляют в пределах ошибки опыта совершенно одинаковую активность как при температуре ниже температуры фазового превращения, так и в области, совпадающей с последней.

Таким образом, с полной очевидностью установлено: 1) фазовое превращение CaCO_3 не влияет на активность катализатора и 2) вопреки многочисленным данным, полученным с другими катализаторами и для других реакций⁽⁸⁾, в случае кетонизации на CaCO_3 активность последней не зависит также и от дисперсности.

Как уже было отмечено выше, препараты BaCO_3 отличались только по дисперсности и не являлись различными полиморфными разновидностями. Данные табл. 1 показывают, что и у этих препаратов активность не зависела от дисперсности.

Насыпной удельный вес полученного нами кальцита оказался приблизительно в 2 раза больше, чем таковой арагонита; это свидетельствует и о резких различиях в их удельной поверхности и в то же время о том, что в исследованном нами случае никакой зависимости между поверхностью и активностью этих препаратов также не имеется.

Анализируя причины такого резкого расхождения данных, полученных в настоящей работе, с данными, полученными в наших предыдущих исследованиях^(1, 2, 8) и в работах других авторов^(3, 4) и др.), мы пришли к выводу, что это расхождение обусловлено различием в механизме сопоставляемых реакций.

Действительно, реакции гидро- и дегидрогенизации, дегидратации и дегидроциклизации — типичные реакции, протекающие на поверхности катализаторов с образованием активированного комплекса. Реакция же кетонизации представляет собой предельный случай — типичную реакцию с образованием не поверхностного адсорбционного комплекса, а настоящего химического соединения — ацетата кальция (или бария) во всей массе катализатора, причем карбонат щелочно-земельного металла все время регенерируется при разложении ацетата. Лимитирующей стадией этого процесса является не диффузия кислоты в твердую фазу, а скорость разложения ацетата в твердой фазе. Различия кристаллической структуры карбонатов не сказываются на процессе именно потому, что разложению подвергается не уксусная кислота, а ацетат металла, представляющий твердую фазу с присущей ей кристаллической структурой. В области более высоких (выше 470°) температур скорость разложения ацетата, уравниваясь со скоростью его образования, перестает быть лимитирующей. В этом случае реакция может протекать уже только на поверхности. Однако, как показали наши опыты, она тогда сопровождается сильным пиролизом с выделением угля. Так как при этих температурах карбонат кальция существует только в виде кальцита, вопрос об активности полиморфных разновидностей отпадает.

Этот вывод подтверждается данными рентгеносъемки препаратов катализаторов после опытов. Так, после опыта с кальцитом при 330° ,

т. е. при температуре, при которой разложение ацетата кальция протекает еще с крайне малой скоростью, получена рентгенограмма (см. рис. 1), резко отличная как от кальцита, так и от арагонита — рефлексы на ней обусловлены именно ацетатом кальция. При действии HCl этот препарат уже не выделял CO_2 в сколько-нибудь заметных количествах.

Интересно отметить, что при температуре, близкой к области фазового превращения, как и в самой этой области, ацетат кальция разлагается с большой скоростью и только с образованием кальцита, причем в гораздо более дисперсной форме, чем при получении его осаждением из раствора. Это было видно по рентгенограммам арагонита, после его использования в опытах при 400, 440 и 470°. После опытов при 440 и 470° катализаторы сильно обуглились во всей их массе.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Рубинштейн и С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 84 (1950). ² А. М. Рубинштейн и Н. А. Прибыткова, там же, № 1 (1951). ³ G. Dupont et P. Piganiol, Bull. (Fr.), (5), 6, 322 (1939); R. Fricke u. H. Muller, Naturwiss., 30, 439 (1942). ⁴ G. M. Webb, H. A. Smith and C. H. Erhardt, Petroleum, 2, 834 (1947). ⁵ C. Link, Naturwiss. Wochennachr., 8, 691 (1919). ⁶ Н. Е. Воеске, С., 1913, 1909. ⁷ П. Н. Лашенко, ЖРХО, 43, 793 (1911). ⁸ А. М. Рубинштейн, Сборн. Методы изучения катализаторов, изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 11.

К статье А. М. Рубинштейна и Н. А. Прибыткова, стр. 920

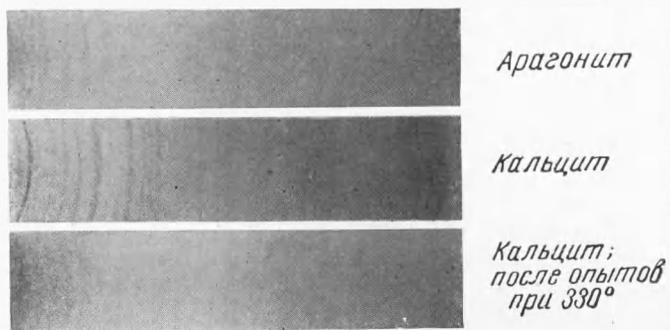


Рис. 1

К статье Ю. М. Залесского, стр. 1005



Рис. 2. Отпечаток переднего крыла *Tsch. uralica* G. Zalessky
нов. sp.