

УДК 661.183.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ПАНЧЕНКОВ, О. И. КУЗНЕЦОВ, А. М. Д. ГУСЕЙНОВ, С. Л. МУНД

ПРЕВРАЩЕНИЕ АЦЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ИОНООБМЕННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 4 I 1971)

Каталитическое действие цеолитов в реакции конденсации жирно-ароматического кетона — ацетофенона в трифенилбензол и другие соединения с конденсированными бензольными ядрами было исследовано Венуто с сотрудниками (¹). В связи с этим представляет научный и практический интерес изучение реакции конденсации простейшего предельного кетона — ацетона в присутствии цеолитов. Эксперименты по превращению ацетона (марки х.ч., d_4^{20} 0,789—0,792) в присутствии алюминиевых и декатионированных форм цеолитов типа X ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,55$) и Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,3$) проводили на проточной динамической установке (²). Методика эксперимента подробно изложена в работе (³).

Состав газообразных и жидких продуктов превращения ацетона определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографах марки ЛХМ-8 и ЛХМ-8М. Структуру жидких продуктов реакции оценивали ме-

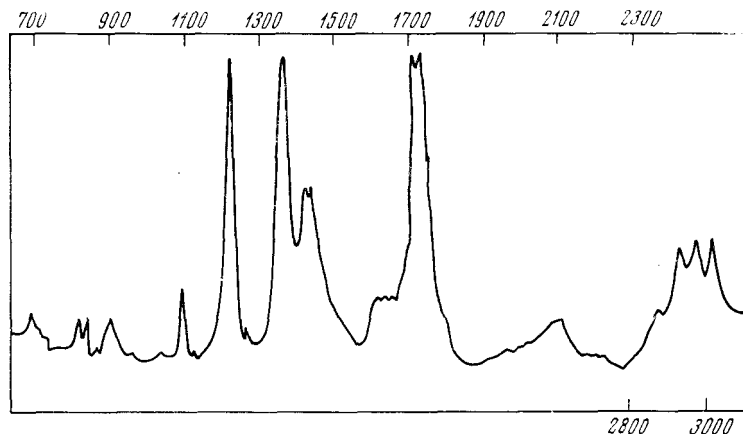


Рис. 1. И.-к. спектры жидких продуктов превращения ацетона в присутствии цеолита AlX

тодом инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре UR-20 (призмы KBr, NaCl, LiF; толщина кюветы 37 μ). И.-к. спектры, снятые для жидких продуктов превращения ацетона в присутствии цеолитов AlX, AlY, HX, HY, имеют один и тот же характер и свидетельствуют о сложности химических реакций, сопровождающих превращение ацетона. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены и.-к. спектры катализата в присутствии цеолита AlX. В спектрах поглощения присутствуют полосы в области 3030 и 1600 см^{-1} , отвечающие соответственно валентным колебаниям C—H и C=C в бензольном кольце. Подтверждением наличия ароматической структуры являются полосы 1225, 900, 820 и 690 см^{-1} деформационных колебаний C—H в моно-, ди- и три-алкилароматических углеводородах.

В алкильных радикалах алкилароматических углеводородов можно ожидать метильные и метиленовые группы, для которых найдены полосы поглощения при частотах 2965, 1440 см^{-1} , отвечающие валентным деформационным колебаниям С—Н в метильной группе и 2925, 2870 и 780 см^{-1} , которые соответствуют С—Н в метиленовой группе. Кроме того, в спектрах присутствуют характеристические частоты $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ в области 1640 и 1420 см^{-1} соответственно, характерные для всех олефинов. Отсутствие полос поглощения α -олефинов в области 895—885 см^{-1} и 985—995 см^{-1} указывает на наличие только олефинов строения $\text{CHR}_1=\text{CHR}_2$ и $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$. Полоса поглощения 1720 см^{-1} характерна для карбонильной группы диметилкетона. Кроме того, в данной области поглощают окись мезитила (1716 см^{-1}), ароматические альдегиды (1695—1715 см^{-1}) и циклогексаноны (1720—1700 см^{-1}). При превращениях ацетона образование указанных соединений принципиально возможно. Присутствие ароматических альдегидов в катализате подтверждено качественной реакцией (с фуксинсерной кислотой) и наличием характеристических частот поглощения ароматических альдегидов в других областях спектра (1365 см^{-1} и др.). Исследование и.-к. спектра катализата слабаразбавленного растворителем (CCl_4) позволило обнаружить характеристические полосы валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ (2140 и 2260 см^{-1}) алкиновых углеводородов, соответствующих структурам $\text{RC}\equiv\text{CH}$ и $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$. Необходимо отметить, что в газообразных продуктах превращения нами обнаружены следы $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (0,01—0,05 об. %).

Как показывает анализ и.-к. спектров, присутствие в катализате углеводородов, не содержащих количество углеродных атомов, соответствующих целочисленным кратным ацетона, по-видимому, объясняется крекингом при температуре процесса (600°) первичных продуктов конденсации ацетона.

Таблица 1

Составы газообразных продуктов превращения ацетона в присутствии синтетических цеолитов при $T = 600^\circ \text{C}$ и $V = 1,6 \text{ час}^{-1}$

Выход, вес. %	Цеолит			
	А1Х	А1У	НХ	НУ
Суммарный выход газообразных продуктов превращения ацетона	25,36	14,52	25,06	25,14
В том числе:				
C_2H_4	5,14	3,69	6,10	5,92
C_3H_6	1,23	0,78	4,36	4,25
C_3H_8	0,11	0,11	2,98	3,01
<i>изо</i> - C_4H_{10}	0,45	0,45	4,01	4,36
<i>н</i> - C_4H_{10}	—	—	0,64	0,78
α - C_4H_8	0,11	0,33	0,28	0,34
<i>изо</i> - C_4H_8	18,32	9,16	6,28	5,92
β - C_4H_8	—	—	0,41	0,56
Кокс	4,98	5,02	5,11	5,23

Интересно отметить, что при пониженных температурах на исследуемых цеолитах процесс протекает довольно селективно и в основном образуется мезитилен. Поэтому можно предположить, что повышение температуры процесса до 600° приводит к крекингу указанного углеводорода и присоединению к части продуктов крекинга молекул, полученных в результате дегидратации ацетона и негидратированных молекул последнего. Это обуславливает образование других алкилароматических соединений и ароматических альдегидов. Для проверки принципиальной возможности образования мезитилена как промежуточного продукта превращения ацетона в газообразные продукты (состав приведен в табл. 1), нами было исследовано превращение мезитилена при 600°. Составы газовых продук-

тов, полученных при превращении мезитилена и ацетона в присутствии всех исследуемых цеолитов, очень близки.

Таким образом, на основании изложенного нами сделано предположение, что конденсация является промежуточной стадией превращения ацетона и сопровождается консекитивными реакциями диспропорционирования мезитилена, присоединения ацетона, дегидратированного ацетона и т. д. Достаточно убедительно указанное предположение подтверждается

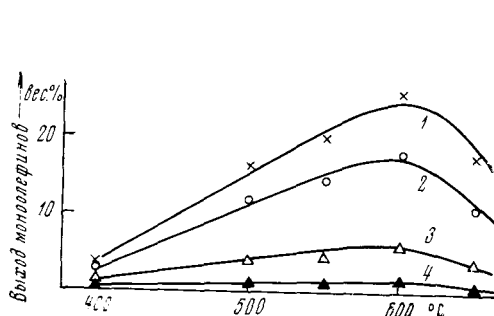


Рис. 2. Зависимость выхода моноолефинов от температуры в присутствии цеолита AlX. 1 — Суммарный выход газовых продуктов, 2 — выход *изо*-C₄H₈; 3 — выход C₂H₄; 4 — выход C₃H₆.

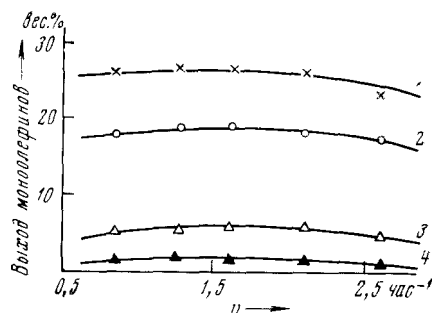


Рис. 3. Зависимость выхода моноолефинов от объемной скорости подачи ацетона в присутствии цеолита AlX (обозначения те же, что на рис. 2)

хроматографическим анализом продуктов реакции, содержащих бензол, толуол, пропилбензол, триметилбензол и др. Кроме того, в газообразных продуктах присутствуют углеводороды состава C₁—C₄. Из экспериментальных данных зависимости изменения состава газообразных продуктов превращения ацетона от температуры (рис. 2) и его объемной скорости подачи (рис. 3) следует, что выходы газовых продуктов проходят через максимум при 600° и 1,6 час⁻¹. Что касается выхода моноолефинов, то в исследуемом интервале он слабо зависит от скорости подачи ацетона. Что касается жидких продуктов реакции, то изменение температуры и объемной скорости в указанных интервалах влияет только на количественное соотношение отдельных компонентов жидких продуктов превращения ацетона. По-видимому, указанные параметры оказывают влияние на скорость протекания отдельных стадий процесса, не влияя на механизм в целом.

Из приведенных в табл. 1 выходов газовых продуктов превращения ацетона следует, что они зависят от мольного соотношения SiO₂/Al₂O₃, природы введенного катиона и протона, компенсирующего отрицательный заряд алюмокремнекислородного каркаса цеолита. Указанная закономерность будет иметь место и для выходов отдельных компонентов катализата. Об этом можно судить по выходам различных газовых продуктов превращения, которые, как было указано выше, представляют собой часть продуктов крекинга молекул, образующихся при конденсации ацетона.

Полученные нами экспериментальные данные являются весьма интересными, поскольку проведение реакций конденсации при повышенных температурах дает возможность получать из ацетона не только мезителен, но и другие ароматические соединения и моноолефины (C₂, *изо*-C₄).

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
22 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. B. Venuto, P. S. Landis, J. Catalysis, 5, 237 (1966). ² Г. М. Панченков, В. Я. Баранов, Изв. высш. учебн. завед., Нефть и газ, № 1, 101 (1958). ³ Г. М. Панченков, О. И. Рузнецов, М. Х. Шауки, Нефтехимия, 9, № 1, 67 (1967).