

54
А 83



ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра химии нефти и органического катализа
на правах рукописи

Е. П. Денисова

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКЦИИ КЕТОНИЗАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
(082 Химия нефти и нефтехимический синтез)

Диссертация написана на русском языке.

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук.

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1971

СК

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель:
старший научный сотрудник, кандидат химических наук И. Е. Соснина.

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор Т. В. Антипина,
кандидат химических наук, ст. научный сотрудник И. Р. Коненко.

Ведущее предприятие:
Институт Нефтехимического синтеза АН СССР.

Автореферат разослан 1971 г.

Защита состоится 1971 г.

на заседании специализированного Ученого совета № 2 отделения органической химии Химического факультета МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Ученый секретарь
кандидат химических наук

/ Э. А. Шокова /

54
483

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их окислы, отличающиеся рядом своеобразных свойств, которые зависят от особенностей строения электронных оболочек, представляет собой интересные объекты для исследования их в качестве катализаторов.

В работах последних лет делается попытка связать изменение активности катализаторов, содержащих РЗЭ, с физико-химическими свойствами последних. Установление подобных закономерностей создает предпосылки для научного подбора катализаторов в той или иной реакции.

Целью настоящей работы являлось изучение каталитических свойств окислов РЗЭ (лантана, неодима, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лутетия) в ранее малоизученной реакции кетонизации карбоновых кислот с числом углеродных атомов 2-5.

РЗЭ имеет на внешней электронной оболочке по 3 валентных электрона, что обуславливает сходство многих их физических и химических свойств. В то же время, постепенное заполнение глубокой 4f-подоболочки вызывает монотонное изменение некоторых физических свойств окислов, что очевидно оказывает влияние на каталитическую активность. В связи с этим представляло интерес провести сравнение активности в описываемой реакции во всем ряду окислов РЗЭ. В работе была также сделана попытка выяснить механизм кетонизации уксусной кислоты на указанных окислах.

Диссертация состоит из трех глав. В главе I приведен литературный материал, посвященный некоторым физико-химическим свойствам РЗЭ и их соединений, а также связи этих свойств с каталитической активностью окислов РЗЭ. В этой же главе приво-

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

дится обзор работ, посвященных механизму кетонизации кислот.

II глава содержит методики эксперимента - описание приготовления катализаторов, экспериментальные данные, полученные при изучении реакции кетонизации в проточной системе на окислах РЗЭ. В главе II приведены результаты исследования адсорбции паров уксусной кислоты на окиси неодима с помощью метода ИК-спектроскопии, результаты экспериментов по изучению углеобразования и его влияния на активность изученных окислов. В этой же главе рассматриваются возможные первичные и вторичные превращения уксусной кислоты и приведены результаты по кинетике кетонизации уксусной и масляной кислот на окислах РЗЭ.

В главе III обсуждаются результаты, полученные в работе, там же даны основные выводы.

Катализаторы, аппаратура, методы исследования.

В качестве катализаторов в работе были использованы окислы лантана, неодима, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лутеция, нанесенные на кварц. Для приготовления катализаторов были взяты промышленные образцы окислов РЗЭ, степень чистоты которых составляла 99,9%.

Катализаторы готовили методом осаждения гидроокисей водным раствором аммиака из растворов азотнокислых солей, с последующим прокаливанием их в токе сухого воздуха в течение 6 часов при температурах, соответствующих постоянному составу катализаторов. Для окислов цериевой подгруппы (лантан, неодим, европий) таковой являлась температура 550°C , для иттриевой (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лутеций) - 625°C .

В работе было изучено 16 образцов катализаторов, причем 6 из них - окись лантана, приготовленная прокаливанием гидроокиси при различных температурах; образцы отличались соотношением окисла и кварца. Опты проводились на автоматизированной установке проточного типа в паровой фазе при атмосферном давлении. Анализ жидких и газообразных продуктов осуществлялся с помощью метода газожидкостной хроматографии. Идентификацию веществ проводили по временам удерживания эталонных веществ.

Для исследования катализаторов применяли методы рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, газохроматографический метод тепловой сорбции.

Изучение кетонизации уксусной и масляной кислот.

Специально поставленные на окиси лантана опыты по подбору оптимальных условий проведения реакции кетонизации показали, что такими условиями являются: содержание окисла в катализаторе 10%, объемная скорость $0,2 \text{ час}^{-1}$, температура проведения реакции $400 - 425^{\circ}\text{C}$ для уксусной кислоты, $450-475^{\circ}\text{C}$ для масляной кислоты.

Проведение кетонизации карбоновых кислот в аналогичных условиях на остальных катализаторах позволило установить, что все окислы, за исключением окиси лантана, проявляет высокую активность в этой реакции (табл. I).

Таблица I

Зависимость выхода кетонов от температуры опыта при кетонизации уксусной и масляной кислот на окислах РЗЭ.

t опыта, °C	РЗЭ										
	Выход ацетона в вес. %										
	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Th ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
375	17	83	80	65	67	68	75	88	85	63	62
400	45	95	89	81	77	80	86	97	91	80	79
425	40	91	84	78	72	75	76	96	87	79	76
450	29	80	78	65	66	74	74	83	82	74	73
Выход дипропилкетона в вес. %											
400	40	80	77	70	69	70	72	80	76	70	69
425	60	83	80	78	75	75	83	86	82	80	81
450	46	89	91	88	86	84	94	95	92	92	91
475	40	81	79	76	74	73	85	92	92	87	88

Выход ацетона составляет 77-97%, дипропилкетона 84-96%. Наиболее активными катализаторами оказались окислы европия, неодима, гольмия, эрбия и тулия. По активности в реакции кетонизации окислы РЗЭ могут быть сравнены с такими известными катализаторами этого процесса, как двуокись тория, окись кальция и закись марганца.

Механизм кетонизации.

В указанных выше оптимальных условиях проведения реакции превращение уксусной и масляной кислот может проходить с образованием не только соответствующих кетонов, но и целого ряда других продуктов, которые в свою очередь могут подвергаться вторичным превращениям.

Проведенный термодинамический расчет для уксусной кислоты показал, что помимо основных продуктов реакции - ацетона, воды и CO₂, в продуктах превращения могут присутствовать мезитилен, окись мезитила, кетен, форон, метан, этилен и окись углерода.

Полученные экспериментальные данные согласуются с расчетными: в жидких катализаторах кроме ацетона присутствуют в небольших количествах продукты его кротоновой конденсации - окись мезитила и ее изомер- 2-метил-пентен-1-он-4, причем количество окиси мезитила при кетонизации уксусной кислоты, например, на окиси неодима при 495-500°C составляет 3-4%.

Наряду с превращением ацетона по типу кротоновой конденсации происходит процесс поликонденсации, в результате которого на катализаторе образуются высокомолекулярные продукты - уголь и смолы.

Поскольку процесс углеобразования существенно сказывается на работе катализатора, было предпринято изучение влияния отложения угля на катализаторе на его активность в реакции кетонизации уксусной кислоты. В качестве катализатора была использована окись неодима. Оказалось, что увеличение температуры от 375 до 450°C приводит к резкому снижению степени углеобразования и повышению общего процента превращения уксусной кислоты от 82 до 97%. Количество продуктов конденсации приближается к 18% /рис. I/.

Изучение характера углеобразования во времени показало, что в первые 30 мин. происходит накопление угля на поверхности катализатора, количество которого в дальнейшем остается постоян-

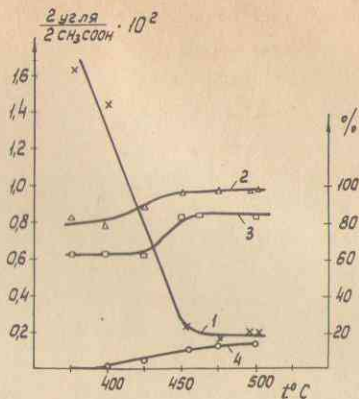


Рис.1. Изменение скорости углеобразования и состава жидкого катализата в зависимости от температуры опыта.

- 1 - Степень углеобразования.
- 2 - Общий процент превращения кислоты.
- 3 - Содержание ацетона в катализате.
- 4 - Содержание продуктов конденсации.

ним. За это же время наблюдается увеличение общего процента превращения уксусной кислоты от 35 до 96%, после чего активность катализатора во времени практически не меняется (рис.2).

Увеличение объемной скорости от 0,2 до 7 час⁻¹ приводит к уменьшению степени углеобразования и снижению процента превращения кислоты (рис.3).

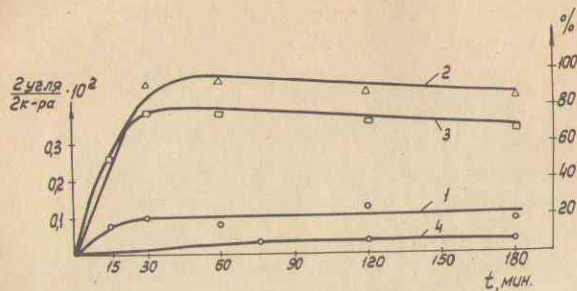


Рис.2. Изменение степени углеобразования и состава жидкого катализата во времени.

- 1 - степень углеобразования, 2 - общий процент превращения кислоты, 3 - содержание ацетона, 4 - продуктов конденсации в катализате.

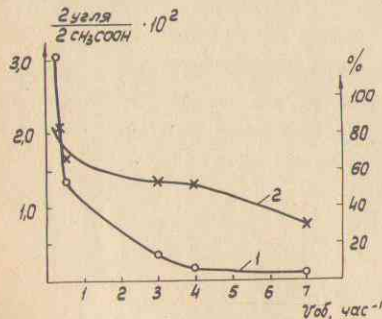
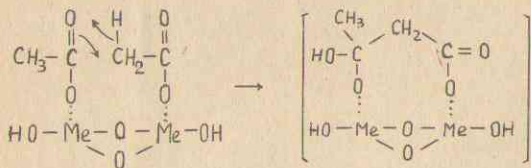


Рис.3. Зависимость степени углеобразования (1) и процента превращения кислоты (2) от объемной скорости.

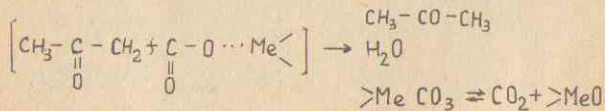
Результаты, полученные при изучении углеобразования, позволили предположить, что процессы поликонденсации, кетонизации и конденсации протекают одновременно. Однако, маловероятно, что единственным промежуточным веществом является ацетат РЭЗ, так как продукты реакции поликонденсации, кротоновой конденсации и кетонизации образуются в результате взаимодействия нескольких молекул ацетата.

Вследствие этого следует предположить, что промежуточный комплекс должен иметь более сложный вид.

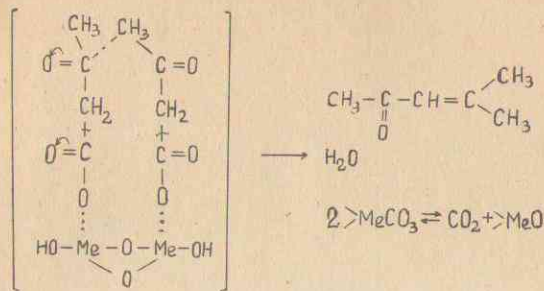
Одной из возможных схем этого процесса является следующая: первая стадия заключается в адсорбции уксусной кислоты на поверхности катализатора с образованием поверхностного ацетата, вторая стадия состоит в атаке карбоксилла молекулы уксусной кислоты α -водородом другой молекулы кислоты.



Образовавшееся соединение типа альдоля превращается затем в соль ацетоуксусной кислоты, которая далее очень быстро разлагается на ацетон и поверхностный карбонат.



Дальнейшая конденсация соли ацетоуксусной кислоты приводит к образованию окиси мезитила, воды и поверхностного карбоната, который разлагается с образованием исходного окисла и CO_2 .



Некоторые дополнительные сведения о характере связей, возникающих при кетонизации уксусной кислоты на окислах РЭЗ, были получены при исследовании адсорбции паров уксусной кислоты на окиси неодима с помощью метода ИК-спектроскопии. Было установлено, что уже при комнатной температуре происходит образование соли, которая разлагается, начиная со 150°C . Адсорбция паров уксусной кислоты при температуре 150°C приводит к появлению в спектре полосы поглощения в области $3200-2920 \text{ см}^{-1}$, что указывает на наличие связанных внутрикомплексных гидроксильных групп.

Присутствие гидроксильных групп на поверхности катализатора было установлено и при химическом анализе образцов окиси лантана, прокаленных при различных температурах. Как было показано, химический состав окислов, который определяется

температурой предварительной обработки катализатора, оказывает заметное влияние на активность последнего. Выход дипропилкетона, например, снижается с 60 до 48% при увеличении температуры обработки от 500 до 900°C, при этом количество воды в катализаторе уменьшается, а CO_2 исчезает совсем (рис.4).

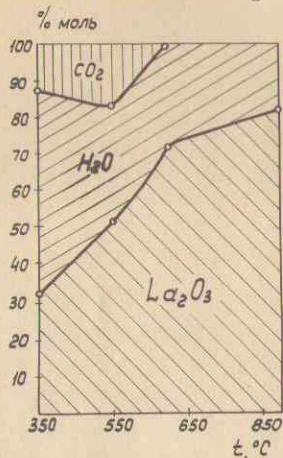


Рис.4. Состав катализатора в зависимости от температуры его прокаливания.

Кинетика кетонизации уксусной и масляной кислот.

Изучение кинетики кетонизации карбоновых кислот на окислах РЗЭ позволило сделать вывод о единстве механизма этого процесса на всех изученных нами образцах катализаторов. Кинетика реакции изучалась в условиях, при которых не наблюдалось вторичных процессов, и в состав продуктов входили CO_2 , кетон и вода, причем процент превращения кислоты не превышал 30 и не

зависел от времени контакта. Это давало возможность проводить расчет кажущейся энергии активации по уравнению нулевого порядка. Значения энергий активации приведены в табл.2.

Таблица 2

Энергии активации кетонизации уксусной и масляной кислот на окислах РЗЭ.

Окись РЗЭ	$E_{\text{акт.}}^{\text{CH}_3\text{COOH}}$	$E_{\text{акт.}}^{\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}}$	Окись РЗЭ	$E_{\text{акт.}}^{\text{CH}_3\text{COOH}}$	$E_{\text{акт.}}^{\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}}$
La_2O_3	25	31	Nb_2O_3	28	31
Nd_2O_3	27	33	Er_2O_3	30	34
Eu_2O_3	22	29	Tb_2O_3	37	40
Gd_2O_3	21	28	Yb_2O_3	38	43
Tb_2O_3	19	26	Lu_2O_3	36	38
Dy_2O_3	20	25			

Определенные значения энергии активации характеризуют самую медленную стадию реакции, а именно, разложение образующегося промежуточного комплекса по солеобразной связи.

Легкость образования и устойчивость промежуточного комплекса зависит от величины энергии кристаллической решетки окисла. Для сравнения в ряду окислов РЗЭ были использованы не величины энергии кристаллической решетки, а величины энергии атомизации. Такой выбор был обусловлен тем, что расчет энергий основывается на экспериментальных данных и является поэтому наиболее достоверным, в отличие от расчета энергий кристаллической решетки по формуле Капустинского, допускающей ошибку 5–15%. Кривая изменения

энергии активации кетонизации уксусной и масляной кислот по всему ряду оксидов имеет периодический характер, антибатный кривой изменения энергии атомизации /рис.5/. Наблюдаемая корреляция энергий активации и энергий атомизации указывает на связь между легкостью образования и устойчивостью промежуточного соединения, т.е. чем легче происходит образование промежуточного соединения, тем прочнее будет его связь с ионами РЗЭ и тем большая энергия требуется для его разложения. Была установлена связь между изменением энергий активации и магнитными моментами ионов РЗЭ (рис.5). Наблюдаемая зависимость энергии активации от магнитных моментов РЗЭ несомненно указывает на то, что электронное строение РЗЭ, особенно глубокой $4f$ -подоболочки, играет определенную роль в каталитической активности этих элементов в реакции кетонизации.

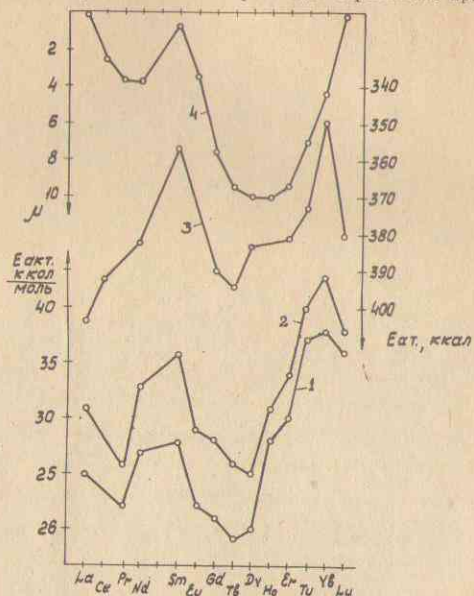


Рис.5 Изменение энергии активации кетонизации, энергии атомизации оксидов РЗЭ и их магнитных моментов с увеличением порядкового номера РЗЭ.

1. Энергия активации кетонизации CH_3COOH , 2. Энергия активации кетонизации C_2H_7COOH , 3. Энергия атомизации оксидов РЗЭ, 4. Магнитные моменты

жучочного соединения, тем прочнее будет его связь с ионами РЗЭ и тем большая энергия требуется для его разложения. Была установлена связь между изменением энергий активации и магнитными моментами ионов РЗЭ (рис.5). Наблюдаемая зависимость энергии активации от магнитных моментов РЗЭ несомненно указывает на то, что электронное строение РЗЭ, особенно глубокой $4f$ -подоболочки, играет определенную роль в каталитической активности этих элементов в реакции кетонизации.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция кетонизации карбоновых кислот нормального строения с числом углеродных атомов 2-5 на окислах лантана, неодима, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Показано, что в интервале температур 400-450°C выходы кетонов достигают 77-96% на исходную кислоту. Наиболее активными катализаторами оказались окислы неодима, европия, гольмия, эрбия и тулия.

2. Показано, что выше 450°C в ходе реакции образуются побочные продукты (низкомолекулярные и высокомолекулярные). В связи с этим на катализаторе Nd_2O_3 /кварц изучено влияние углеобразования на активность катализатора в кетонизации уксусной кислоты.

3. Предложен механизм реакции через образование и разложение сложного промежуточного солеобразного комплекса.

4. Изучена кинетика кетонизации уксусной и масляной кислот на окислах лантана, неодима, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция. Установлена антиобратная зависимость в изменении энергии активации и энергии атомизации указанных окислов. Высказано предположение о связи между легкостью образования и устойчивостью промежуточного комплекса.

5. Установлена связь между изменением энергии активации в реакции кетонизации уксусной и масляной кислот и магнитными моментами ионов REE.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. М.Б.Турова-Поляк, И.Е.Соснина, Нго Тхи Тхуан, Хоанг Чонг Изм, Е.П.Денисова. ДАН СССР, 175, 643 (1964).

2. И.Е.Соснина, Е.П.Денисова, М.Б.Турова-Поляк, Вестн.Моск. Ун-та, сер.хим. №2,94 (1967).

3. И.Е.Соснина, Е.П.Денисова, Кинетика и катализ, II, 1437 (1970).

4. И.Е.Соснина, Е.П.Денисова, ЖФХ, 45, 615 (1971).

5. И.Е.Соснина, Е.П.Денисова, Тр.УИ Всесоюзного совещания по физико-химии и применению редкоземельных элементов, их соединений и сплавов.

ПОДП. К ПЕЧАТИ 25/Х-71 Г. Д-81181. Ф. 80х80/18
Физ.пл. 1,0. ЗАКАЗ 2842. ТИРАЖ 200 ЭКЗ.

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ