

## Опыт каталитического окисления антрацена кислородом воздуха.

Выдающееся значение антрахинона в красочной промышленности создает большой спрос на этот продукт и выдвигает необходимость изыскания способов для его получения, наиболее удобных и выгодных. В настоящее время таких способов известно очень много, но большинство их, описанное в патентной литературе, не нашло применения в промышленности, где используются, собственно говоря, только два способа:

- 1) Окисление чистого антрацена хромовой смесью и
- 2) Синтетический (в Америке) из фталевого ангидрида и бензола через бензоилбензойную кислоту.

Среди иных способов наибольший интерес представляют каталитические, в соответствии с стремлениями современной химической техники наиболее широко и полно использовать контактно каталитические процессы, что во многих случаях обеспечивает выгодность работы в связи с несложностью основной реакции и с отсутствием затраты вспомогательных материалов.

Предложенные способы получения антрахинона путем каталитического окисления антрацена могут быть разделены главным образом на две категории:

- 1) Окисление антрацена окислами азота (иногда вместе с воздухом)<sup>1)</sup> и 2) Окисление кислородом воздуха. Последние, конечно, представляют больший интерес, так как должны бы явиться более экономичными.

По отношению к ним в патентной литературе имеются следующие указания. Пары антрацена в смеси с воздухом и водяным паром, или в смеси с воздухом и  $\text{CO}_2$  пропускают через контакт, при чем антрацен окисляется в антрахинон; температуры, необходимые для реакции, указываются в пределах от 240 до 650°; в качестве катализаторов предлагаются окислы Sb, Bi, Cr, V, Mo, W, U; также Pt (платиновая чернь<sup>2)</sup>); субстратами для отложения катализаторов служит глина (для окислов бора) или пемза; антрацен можно употреблять не только чистый, но и с любым содержанием фенантрена. Более определенных данных о течении реакции окисления, о выходах антрахинона и об обстановке не имеется.

Нами были поставлены опыты окисления антрацена в состоянии пара кислородом воздуха при обыкновенном давлении, описание которых приводится ниже.

Для опытов окисления антрацена мы пользовались таким аппаратом: стеклянная трубка диаметром 20 см. длина около 60 см. помещена в печь, построенную из черной жести и выложенную совнутри асбестом для уменьшения теплопроводности; печь нагревается при помощи газовых горелок со стороны дна; термометр, вводимый в печь

<sup>1)</sup> Г. П. 215335, 234289, 254710, 256623

СВЛ. 1911, I, s. 1778; 1913, I, s. 348 и 973.

<sup>2)</sup> Г. П. 168291. СВЛ. 1922, II s. 574 и 1055; 1923, IV, 289.

сверху устанавливался таким образом чтобы шарик его был в непосредственной близости к средней части трубки, где находится контакт.

В качестве субстрата на котором отлагался катализатор брали пемзу, измельченную в зерна с 0,1—0,2 см. Пемза с отложенным на ней катализатором вводилась в таком количестве, что образуемый ею столбик в трубке указанного диаметра составляет от 20 до 30 см. длины. Предварительно пемза измельчалась, пропитывалась раствором соли соответствующего металла, служившего катализатором, высушивалась и прокаливалась в стеклянной трубке в токе воздуха для получения соответствующего окисла; вторичным взвешиванием пемзы определялось количество отложившегося на ней катализатора.

Реакционная трубка с одной стороны соединялась с колбой Вюрца, где находился антрацен, в эту колбу через пробку вводились трубки для ввода перегретого водяного пара с  $T. 300—330^{\circ}$  и воздуха из градуированного газометра. С противоположной стороны трубки помещались холодильник и приемники.

Антрацен для опытов был взят технический с  $T. П.: 203^{\circ}$ , содержащий по анализу 73,6% чистого антрацена.

Пары антрацена, кипящего в колбе Вюрца, входили вместе с воздухом и водяным паром в реакционную трубку и пройдя через контакт, вместе с образовавшимся антрахиноном, конденсировались и собирались в приемнике.

Предварительные опыты показали, что без пара переход антрацена слишком затрудняется и в таких условиях работу производить невозможно.

Определение антрахинона в продуктах, собиравшихся вместе с водой в приемниках производилось следующим образом: продукт реакции, собиравшийся в приемниках отфильтровывался, просушивался при  $100^{\circ}$ , взвешивался, затем обрабатывался дымящей серной кислотой (с содержанием 15% ангидрида) в количестве 10 к. с. на 1 г. сухого продукта и все нагревалось на водяной бане 10 минут, после чего помещалось на 12 часов в эксикатор; затем масса переносилась в стакан и разбавлялась 200 куб. с. м. воды.

Выделившийся в осадок антрахинон переносился на взвешенный фильтр, промывался горячей водой, затем горячим раствором КОН (1 г. на литр) и вновь горячей водой; затем фильтр высушивался в весовом стаканчике при  $100^{\circ}$  до постоянного веса. Чистота антрахинона контролировалась точкой плавления и, в случае надобности, сульфирование и все последующие обработки повторялись; мы пользовались, таким образом, для выделения антрахинона теми приемами, которые предписываются известным методом Люка анализа антрацена в той части, которая следует за окислением. Воспользоваться другими методами напр. по Nelson'у и Seuseman'у<sup>1)</sup> в наших условиях представлялось невозможным.

Пропитывание пемзы производилось растворами следующих солей:

- 1) уксусно-кислая медь;
- 2) молибденовокислый аммоний;
- 3) ванадиевокислый аммоний.

При соответствующих дальнейших обработках на пемзе отлагались:  $Cu O$ ,  $Mo_2 O_5$ ,  $V_2 O_5$ .

<sup>1)</sup> СВИ. 1923, т. II, с. 163.

С каждым из этих катализаторов было проделано несколько опытов в вышеуказанной обстановке, причем находились те условия при которых выходы антрахинона оказывались наибольшими.

Результаты таких характерных опытов приводятся в нижеследующей таблице; при этом на 1 г. перегнанного антрахинона расходовалось 20—50 г водяного пара и 40—60 литров воздуха.

Катализатор	Количество катализатора на пемзе в %	Температура	Колич. получ. антрахинона в % к перешедшему антрацену (100%)
Cu O . . . . .	13,4%	360—370	4,32
Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,25%	410—415	10,5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	8,3%	380—390	11,7

Как видно в данных условиях выход антрахинона зависит от природы примененного катализатора; наиболее активным катализатором является пятиокись ванадия, при применении которой наблюдается наибольший выход антрахинона. Благодаря малой летучести антрацена требуется значительный расход перегретого водяного пара, который ускоряет переход антрацена.