

Alifātisko skābju kross-ketonizācija uz cinka hromīta tipa katalizatoriem

Vladislavs Stonkus¹, Kristine Edolfa-Kalnina², Mendel Fleisher³, Andulis Shmidlers⁴, Anatoly Mishnev⁵, Dzintra Sile⁶, Ludmila Leite⁷, ¹⁻⁷*Latvian Institute of Organic Synthesis*

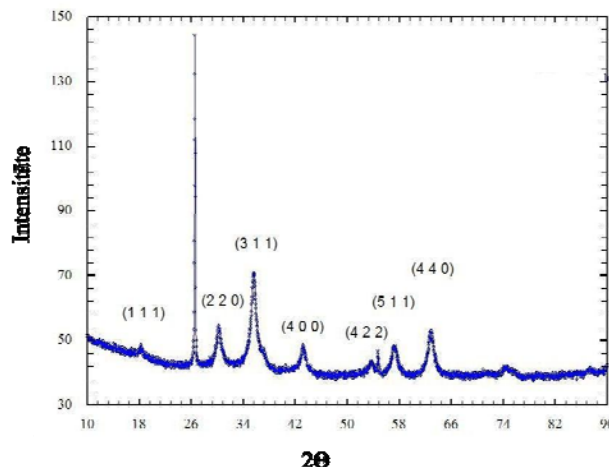
Kopsavilkums. Iepriekš izpētīta alifātisko aldehīdu, spirtu, skābju un esteru katalītiskā ketonizācija uz hroma-cinka-mangāna oksīdu katalizatoriem, kuriem ir cinka hromīta špinēla struktūra. Raksta ievadā dots konspektīvs šo reakciju optimālo apstākļu raksturojums un reakcijas blakusproduktu veidošanās apstākļu izvērtējums. Konstatēts, ka augstāko selektivitāti uzrāda alifātisko skābju ketonizācija (96,8% acetona no etiķskābes un 92,3% dipropilketona no sviestskābes 325 °C temperatūrā). Šajā darbā pētīta alifātisko skābju katalītiskā kross-ketonizācija 330-400 °C temperatūras diapazonā ūdens tvaiku klātbūtnē uz cinka hromīta tipa katalizatora, kas gatavots ar jaunu, paātrinātu un ekoloģiski nekaitīgu metodi, t. i., sajaucot CrO₃ ūdens šķīdumu ar ZnO ūdens suspensiju. Noskaidrota optimālā cinka un hroma attiecība 1,2-1,5 : 1. Kā izejvielas mēģinājumos tika izmantoti etiķskābes-propionskābes un etiķskābes-baldriānskābes ūdens šķīdumi. Konstatēts, ka cinka hromīta tipa katalizatori ir efektīvi arī kross-ketonizācijas reakcijās. Parādīts, ka ketonizācijas rezultātā pie zemākām temperatūrām pārsvarā rodas vieglākais ketons (mūsu gadījumā acetons). Acetona daudzums pieaug arī, palielinoties etiķskābes koncentrācijai izejvielā. Novērots, ka smagākā ketona (dietilketona - propionskābes gadījumā un dibutylketona - baldriānskābes gadījumā) maksimālais iznākums tiek sasniegts 355-380 °C temperatūras diapazonā un tas samazinās, pieaugot etiķskābes koncentrācijai izejvielā. Nesimetrisko ketonu (metilketona - propionskābes gadījumā un metilbutilketona - baldriānskābes gadījumā) maksimālā selektivitāte parasti ir augstāka kā simetriskajiem ketoniem, tā parādās pie 355-380 °C un nedaudz pieaug, palielinoties etiķskābes koncentrācijai izejvielā. Līdzīgos reakcijas apstākļos pie 330 °C acetona iznākums ir augstāks etiķskābes-propionskābes ketonizācijas gadījumā, salīdzinot ar etiķskābes-baldriānskābes ketonizāciju, bet pie 380-400 °C tas ir zemāks. Pēdējā gadījumā zemāks ir arī nesimetriskā ketona iznākums. Etiķskābes konversija visās temperatūrās ir augstāka par propionskābes un baldriānskābes konversiju.

Atslēgas vārdi: alifātiskās skābes, kross-ketonizācija, cinka hromīta katalizators.

I. IEVADS

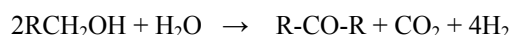
Ketonus kā ļoti reaģētspējīgus savienojumus plaši izmanto ne tikai zinātniskos pētījumos, bet arī rūpniecībā, piem., polimēru, pesticīdu, stabilizatoru, smaržvielu, fotomateriālu un medikamentu sintēzē, arī kā šķīdinātājus un ekstrahētus [1,2]. Desmitiem ketonu sintēzes paņēmieni ir aprakstīti ķīmiskajā literatūrā, piem., [3], bet ekoloģiski un tehnoloģiski daudz ērtākas un pieņemamākas ir ketonu katalītiskās iegūšanas metodes. Organiskās sintēzes institūtā savulaik tika izstrādāts hromīta tipa furfurola dekarbonilēšanas katalizators [4,5], kas izrādījās efektīvs arī vairākām citām reakcijām, tajā skaitā arī

ketonu iegūšanai. Katalizatoru ieguva, sajaļot kopā piesātinātus cinka sulfāta, mangāna sulfāta un amonija hromāta šķīdumus, pieļļot tiem ekvimolāru amonija hidroksīda daudzumu un iegūtās nogulsnes filtrējot, žāvējot un lēni karsējot, līdz iegūtie amonjakālie hromāti noreducējas līdz hromītiem. Iegūto masu tabletē un, pēc apstrādes ar ūdeņradi pie 400°C, izmanto reakcijā. Var pieļļaut, ka izgulsnējot ar amonija hromātu cinku kopā ar mangānu, cinka-amonija hidroksihromāta kristāliskajā režģī notiek izomorfa cinka jonu aizvietošana ar trīsvērtīgā mangāna joniem un, iespējams, pat ar trīsvērtīgā hroma joniem. Rentgenogrammā uz nebūtiska fona redzamas tikai cinka-amonija hidroksihromāta līnijas. Arī pie 400 °C izkarsētā darba katalizatora rentgenogrammā redzama tikai viena kristāliskā fāze – cinka hromīta špinelis. Špinēla līnijas ir intensīvas, bet izplūdušas (skat. 1. attēlu). To varētu izskaidrot ar kristālitu mazajiem izmēriem (~140 Å). Uz šī katalizatora ūdens tvaiku klātbūtnē 300-400 °C ar labiem rezultātiem ir ketonizēti alifātiskie spirti [6-8], aldehīdi [9-10], skābes [11-18] un esteri [19-23].



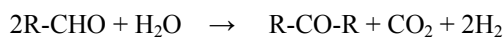
1. att. Zn, Cr, Mn, O katalizatora rentgenogramma.

Maksimālais acetona iznākums no etanola (82%) tiek sasniegts 350 °C temperatūrā, dietilketona (78,3%) un dipropilketona (75,6%) attiecīgi no propanola un butanola – 375 °C temperatūrā. Reakciju var attēlot ar vienādojumu:



Pie zemām temperatūrām (300 °C) kā blakusprodukti vairāk rodas aldehīdi, esteri un skābes, pie augstām (400 °C) – gāzveida produkti un ketons CH₃-CO-R. Jāpiezīmē, ka blakusproduktu saturs palielinās, pieaugot alifātiskās ķēdes garumam spirta molekulā.

Nedaudz atšķirīgi ketonizācijas reakcijā uzvedas aldehīdi. Ketonu veidošanās selektivitāte nedaudz pieaug, palielinoties alifātiskās ķēdes garumam aldehīda molekulā. Tā, acetona iznākums no acetaldehīda sasniedz 78% pie 325 °C, dietilketona no propanāla – 82% pie 345 °C, dipropilketona no butanāla – 83,5% pie 360 °C. Zemās temperatūrās vēl rodas skābes un esteri, augstās – CH₃-CO-R un gāzes, saglabājas arī iepriekš minētā reakcijas produktu sastāva atkarība no alifātiskās ķēdes garuma. Aldehīdu ketonizācijas reakciju var attēlot ar vienādojumu:

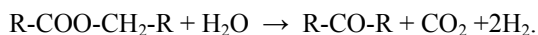


Labākie ketonizācijas rezultāti sasniegti ar alifātiskajām skābēm pie 325 °C:



Acetona selektivitāte no etiķskābes sasniedz 96,8%, dietilketona no propionskābes – 95,0%, dipropilketona no sviestskābes – 92,3%. Metiletil- un metilpropilketonu selektivitāte pēdējos divos gadījumos attiecīgi ir 12,3% un 21,8% pie 400 °C. Pie šīs temperatūras no sviestskābes rodas arī 7,8% acetona, citi piemaisījumi nav konstatēti.

Tiek uzskatīts, ka esteru ketonizācija sākas ar to hidrolīzi. Pēc tam skābe kā aktīvākā straujāk piedalās ketonizācijas reakcijā, bet spirts sākumā uzkrājas reakcijas produktos. Reakciju var summāri attēlot ar vienādojumu:



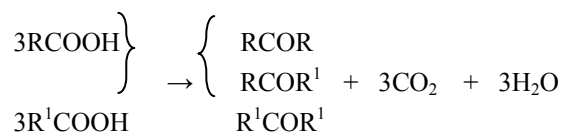
300 °C temperatūrā reakcijas produkti satur maksimālo daudzumu spirta un skābes, pie temperatūras 325 °C vēl rodas skābes un esteri, paaugstinoties temperatūrai, pieaug R-CO-CH₃ un gāzu daudzums, saglabājas arī iepriekš minētā reakcijas produktu sastāva atkarība no alifātiskās ķēdes garuma. Tai palielinoties, samazinās estera konversija un simetriskā ketona veidošanās selektivitāte.

No fakta, ka no visai atšķirīgām izejvielām – aldehīdiem, spirtiem, skābēm un esteriem – var iegūt vienādus produktus – ketonus un arī blakusproduktus atbilst kādai no izejvielām, mēs secinājam, ka šo vielu pārvērtības visos gadījumos notiek caur vienu un to pašu intermediju, un tas ir uz katalizatora virsmas adsorbēts acilradikālis, kas atbilst literatūrā aprakstītajai karboksilāta struktūrai [24-26]. Mūsu uzskatus vēlāk apstiprināja arī kvantu ķīmiskie aprēķini [27,28]. Dati par katalizatoru struktūru un īpašībām, tajā skaitā par termogrāfiju un spektroskopiju ir parādīti [29-30].

II. KROSS-KETONIZĀCIJAS REAKCIJA

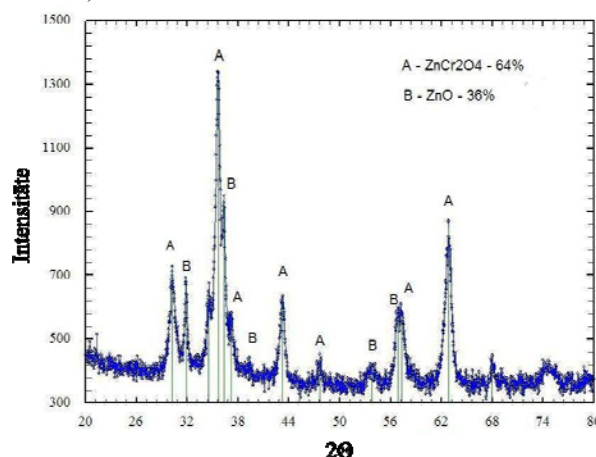
Ketonizācijas reakcijas parasti realizēja uz oksīdu katalizatoriem. Pēdējā laikā izmanto ceriju, cirkoniju, toriju vai mangāna oksīdus vai to maisījumus uz dažādiem nesējiem [31,32]. Iepriekš teiktais pilnībā attiecas arī uz skābju un esteru kross-ketonizācijas reakcijām, kuras sāk izmantot ketonu iegūšanai arī no biodīzeļa [33-35]. Mūsu pētījumā skābju kross-ketonizācija realizēta 330-400 °C temperatūrā

ūdens tvaiku klātbūtnē uz cinka hromīta tipa katalizatora. Katalizators iegūts, hromskābes anhidrīda ūdens šķīdumam enerģiski maisot pievienojot ZnO attiecībā Cr : Zn = 1 : 1,2-1,5. Iegūtās nogulsnes žāvē, granulē un pēc apstrādes ar ūdeņradi 400 °C temperatūrā izmanto reakcijā. Katalizatora rentgenogrammā redzamas cinka hromīta špīneļa un cinka oksīda kristāliskās fāzes (2. att.). Šāda katalizatora iegūšanas tehnoloģija ir videi draudzīga, mazāk darba un laika ietilpīga un ļauj iegūt par 20% aktīvāku katalizatoru par iepriekš izmantoto Cr,Zn,Mn,O katalizatoru. Eksperimentos izmantoti etiķskābes-propionskābes (1.tabula) un etiķskābes-baldriānskābes (2.tabula) maisījumi. Divu skābju kross-ketonizācijas reakciju shematiski var attēlot ar vienādojumu:



Kā redzams no shēmas, reakcijā rodas divi simetriskie un viens nesimetriskais ketons. Ketonu kopīgā selektivitāte optimālās temperatūrās parasti pārsniedz 90%. Tātad galvenā ir ketonizācijas reakcija, dažus procentus sastāda skābju dekarboksilēšanās reakcija, bet pie augstām temperatūrām pieaug krekinga un oksidēšanās reakciju īpatsvars, uz ko norāda dekarboksilēšanas un krekinga produktu parādīšanās kontakta gāzēs, to daudzuma pieaugums un ūdeņraža satura palielināšanās tajās.

No 1. tabulas redzams, ka vieglākais simetriskais ketons – acetons maksimālo iznākumu sasniedz pie 330 °C un tā daudzums pieaug arī, palielinoties etiķskābes koncentrācijai izejvielā. Smagākā simetriskā ketona – dietilketona maksimālais iznākums tiek sasniegts pie 355-380 °C. Tas pieaug arī, samazinoties etiķskābes koncentrācijai izejvielā (maksimums – 24,5 mol% pie 380 °C). Nesimetriskā ketona – metiletilketona selektivitāte šai temperatūrā ir augstāka kā simetrisko ketonu selektivitāte, un tā pieaug, paaugstinoties etiķskābes koncentrācijai izejvielā (maksimums – 46,5 mol% pie 380 °C).



2. att. Zn, Cr, O katalizatora rentgenogramma.

1. TABULA

ETIĶSKĀBES (1) UN PROPIONSKĀBES (2) MAISĪJUMA KETONIZĀCIJA

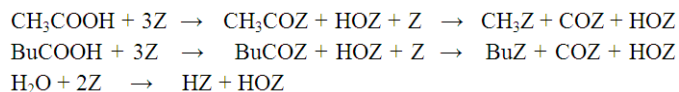
Molārā attiecība (1):(2):H ₂ O	Temp., °C	Selektivitāte, mol. %			Konversija, %	
		Me ₂ CO	MeCOEt	Et ₂ CO	MeCOOH	EtCOOH
1 : 1 : 0,5	330	42,6	33,0	14,4	28,7	20,8
	355	26,5	46,5	18,9	54,1	45,1
	380	16,1	44,4	24,5	82,9	69,9
	400	15,9	35,5	16,2	100,0	95,3
2 : 1 : 0,5	330	47,1	33,5	9,4	19,6	19,2
	355	34,6	42,6	12,7	47,0	43,8
	380	26,0	45,4	15,6	73,3	67,4
	400	21,1	39,9	13,9	94,2	92,8
3 : 1 : 0,5	330	61,1	26,9	2,2	12,7	49,6
	355	43,3	39,8	6,9	41,5	62,7
	380	33,7	46,5	9,8	64,0	71,5
	400	29,1	41,1	10,5	86,8	84,4

2. TABULA

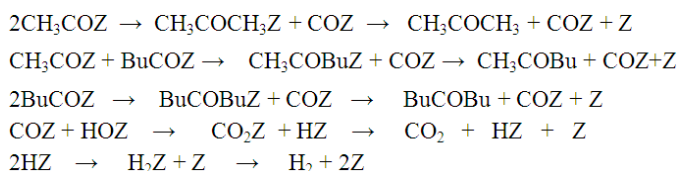
ETIĶSKĀBES (1) UN BALDRIĀNSKĀBES (2) MAISĪJUMA KETONIZĀCIJA

Molārā attiecība (1):(2):H ₂ O	Temp., °C	Selektivitāte, mol. %			Konversija, %	
		Me ₂ CO	MeCOBu	Bu ₂ CO	MeCOOH	BuCOOH
1 : 1 : 0,5	330	35,6	30,6	18,0	34,3	20,5
	355	26,7	40,8	21,9	50,2	44,0
	380	20,2	45,3	19,4	70,0	63,5
	400	18,1	48,5	12,2	89,0	76,0

Etīšskābes konversija ir augstāka kā propionskābes, ja tās attiecība pret propionskābi ir 1:1 vai 2:1. Ja etīšskābes koncentrāciju vēl palielina, tad propionskābes konversija kļūst augstāka. Līdzīgas likumsakarības novēro arī etīšskābes – baldriānskābes maisījuma ketonizācijas gadījumā (2. tabula), vienīgi nesimetriskā ketona maksimālā selektivitāte – 48,5 mol% tiek sasniegta pie 400 °C. Arī kross-ketonizācijas reakcijas mehānisms [36] ir ievērojami līdzīgs alifātisko skābju ketonizācijas mehānismam, t.i., reakcija noris caur acilradikāļu veidošanos uz katalizatora virsmas un to savstarpējo mijiedarbību vai iedarbību ar citiem molekulu fragmentiem [24-28,37]. Kā galvenos izejvielu disociācijas virzienus var uzskatīt:



Kā disociēto fragmentu asociācijas piemērus var minēt:



LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Химическая энциклопедия. М. : Советская энциклопедия, 1990, т. 2, стр. 376-378.
2. Кислородсодержащие соединения. В кн.: Общая органическая химия, под общ. ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. М. : Химия, 1982, т. 2, стр. 570-692.
3. Рубцов М. В., Байчиков А. Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М. : Медицина, 1971. 328 стр.
4. Гиллер С. А., Кармилыч А. Я., Луткова В. И., Перцов Л. Д. Способ получения катализатора для процесса парофазного получения фурана из фурфурола. Авт. свид. № 115346, 1958; Бюлл. изобр., 1958, № 10, стр. 26.
5. Кармилыч А. Я., Гиллер С. А. Способ получения катализатора для процесса парофазного получения фурана. Авт. свид. № 191490, 1965; Изобретения, пром. образцы, товарные знаки, 1967, № 4, стр. 21.
6. Кармилыч А. Я., Стонкус В. В., Шиманская М. В., Гиллер С. А. Парофазное превращение этанола над промотированным хромцинка-марганцевым катализатором. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1974, № 4, стр. 421-426.
7. Кармилыч А. Я., Корчагова Э. Х., Стонкус В. В., Шиманская М. В., Гиллер С. А., Авотс А. А., Айзбалтс В. С., Шатц В. Д. Способ получения дипропилкетона. Авт. свид. № 583118, 1975; Бюлл. изобр., 1977, № 5, стр. 88.
8. Стонкус В. В., Юсковец Ж. Г., Шиманская М. В. Кетонизация алифатических спиртов на хромитном катализаторе. Latvijas Ķīmijas žurnāls, 1993, Nr. 4, 460.-469. lpp.
9. Кармилыч А. Я., Стонкус В. В. Кетонизация ацетальдегида на хромцинка-марганцевым катализаторе. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1973, № 4, стр. 459-460.
10. Кармилыч А. Я., Стонкус В. В., Шиманская М. В., Гиллер С. А. Каталитическая кетонизация ацетальдегида. Журн. приклад. химии, 1975, т. 48, № 7, стр. 1568-1573.
11. Stonkus W., Yuskovets J., Leite L., Fleisher M., Edolfa K., Liepina I., Mishnev A., Shmidlers A. Vapor-phase ketonization of aliphatic acids on a chromite catalyst. Russian J. General Chem., 2011, vol. 81, N 7, p. 1523-1528.
12. Stonkus V. Etīšskābes ketonizācija Zn-Cr katalizatora klātbūtnē. Rīgas Tehniskās Universitātes 46. starptautiskā zinātniskā konference, 13.-15. oktobrī, 2005. Programma. RTU, Rīga, 2005, 82. lpp.
13. Stonkus V., Leite L., Juskoveca Ž., Edolfa K., Fleišers M., Liepiņa I., Krūmiņa A., Rašmane Dz., Grabis J. Propionskābes ketonizācija Zn-Cr oksīdu katalizatora klātbūtnē. Rīgas Tehniskās Universitātes 47. starptautiskā zinātniskā konference, 12.-14. oktobrī, 2006. Programma.

- RTU, Rīga, 2006, 71. lpp.
14. **Stonkus V., Leite L., Juskoveca Ž., Edolfa K., Fleišers M., Dālberga I., Strautiņa A., Šmidlers A., Liepiņa I., Krūmiņa A., Rašmane Dz., Grabis J.** Sviestskābes ketonizācija Zn-Cr oksīdu katalizatora klātbūtnē. *Rīgas Tehniskās Universitātes 48. starptautiskā zinātniskā konference*, 11.-13. oktobrī, 2007. Programma. RTU, Rīga, 2007, 58. lpp.
 15. **Stonkus V., Leite L., Jansone D., Fleišers M., Edolfa K., Juskoveca Ž., Liepiņa I., Krūmiņa A., Rašmane Dz.** Etiķskābes pārvērtība tvaika fāzē hromu, cinku un mangānu saturoša oksīdu katalizatora klātbūtnē. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 2006, Nr. 4, 338.-344. lpp.
 16. **Stonkus V., Edolfa K., Leite L., Fleisher M., Liepiņa I., Yuskovets Zh., Shmidlers A., Dalberga I., Krumina A., Ilieva L.** Ketonization of aliphatic acids over Zn-Cr oxide catalysts. In: *15th European Symposium on Organic Chemistry*, Dublin, Ireland, July 8-13, 2007. Abstracts. University College Dublin, 2007, p. 145.
 17. **Stonkus V., Edolfa K., Leite L., Fleisher M., Shmidlers A., Ilieva L.** Ketonization of aliphatic acids over zinc chromite catalyst. In: *COST Chemistry D36 3rd Workshop and 5th Management Committee Meeting, Structure-performance relationships at the surface of functional materials*, October 21-24, 2009. Abstracts, Malaga, Spain, 2009, p. 119.
 18. **Stonkus V., Leite L., Edolfa K., Fleišers M., Jovele I., Juskoveca Ž., Liepiņa I., Krūmiņa A., Rašmane Dz.** Propionskābes pārvērtības tvaika fāzē ūdens klātbūtnē uz cinka hromīta tipa katalizatoriem. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 2009, Nr. 1, 68.-74. lpp.
 19. **Stonkus V., Leite L., Edolfa K., Fleišers M., Krūmiņa A., Rašmane Dz.** Etilacetāta ketonizācija Zn-Cr oksīdu katalizatora klātbūtnē. *Rīgas Tehniskās Universitātes 49. starptautiskā zinātniskā konference*, 13.-15. oktobrī, 2008. Programma. RTU, Rīga, 2008, 56. lpp.
 20. **Stonkus V., Leite L., Edolfa K., Fleišers M., Liepiņa I., Dālberga I., Krūmiņa A., Rašmane Dz., Ilieva L.** Etilacetāta ketonizācija Zn-Cr oksīdu katalizatora klātbūtnē. *RTU Zinātniskie raksti, sēr. 1. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2008, sēj. 18, 64.-68. lpp.
 21. **Stonkus V., Leite L., Edolfa K., Fleišers M., Liepiņa I., Shmidlers A., Krumina A., Rashmane Dz., Ilieva L.** Propilpropionāta ketonizācija cinka hromīta katalizatora klātbūtnē. *RTU Zinātniskie raksti, sēr. 1. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2010, sēj. 22, 26.-29. lpp.
 22. **Stonkus V., Leite L., Edolfa K., Fleišers M., Liepiņa I., Dālberga I., Krūmiņa A., Rashmane Dz.** Propilpropionāta ketonizācija Zn-Cr oksīdu katalizatora klātbūtnē. *Rīgas Tehniskās Universitātes 50. starptautiskā zinātniskā konference*, 12.-16. oktobrī, 2009. Programma. RTU, Rīga, 2009, 67. lpp.
 23. **Stonkus V., Leite L., Edolfa K., Fleišers M., Krūmiņa A., Rašmane Dz.** Butilbutirāta ketonizācija Zn-Cr oksīdu katalizatora klātbūtnē. *Rīgas Tehniskās Universitātes 51. starptautiskā zinātniskā konference*, 11.-15. oktobrī, 2010. Programma. RTU, Rīga, 2010, 68. lpp.
 24. **Стонкус В. В., Байкова Ж. Г., Шиманская М. В.** К механизму парового превращения альдегидов, спиртов, кислот и сложных эфиров в токе паров воды над цинк-марганец-хромитным промотированным катализатором. В кн.: *Всесоюзная конференция по механизму каталитических реакций*. Тез. докл., т. 2. Москва, 1978, стр. 300-307.
 25. **Стонкус В. В.** Контактное декарбонилирование фурановых соединений. Автореферат дисс. канд. хим. наук. Рига, 1980, 20 стр.
 26. **Стонкус В. В., Юсковец Ж. Г., Шиманская М. В.** Особенности превращения алифатических карбонилсодержащих соединений на хромитных катализаторах. В кн.: *IV Всесоюзная конференция по механизму каталитических реакций*. Тез. докл., ч. 1. Москва, 1986, стр. 365-369.
 27. **Fleisher M., Stonkus V., Liepiņa I., Edolfa K., Jansone D., Leite L., Lukevics E.** Theoretical study of the ketonization reaction mechanism of acetic acid over SiO₂. In: *13th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13)*, November 1-30, 2009. (g005: p. 1-5 [tiešsaiste] [skatīts 28.10.2011.]. Pieejams: <http://www.sciforum.net/conf/ecsoc-13/sections/g/>)
 28. **Fleisher M., Stonkus V., Liepiņa I., Edolfa K., Jansone D., Leite L., Lukevics E.** Theoretical study of the mechanism of acetic acid ketonization on SiO₂. *Latvijas Ķīmijas žurnāls*, 2009, Nr. 1, 61.-67. lpp.
 29. **Стонкус В. В., Озолиньш Г. В., Круминя А. Я., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В.** Фазовые превращения в процессе приготовления и эксплуатации хромитных катализаторов декарбонилирования. В кн.: *Всесоюзное совещание по кинетике и механизму реакций в твердом теле*, 25-27 ноября 1981 г. Тез. докл., ч. 2. Кемерово, 1981, стр. 135-136.
 30. **Стонкус В. В., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В.** Исследование методами ДТА и ДТГ Zn-Cr, Mn-Cr и Cr-Zn-Mn окисных катализаторов. В кн.: *Термический анализ. Тезисы докладов VII Всесоюзного совещания*, т. 1. Рига, 1979, стр. 261-262.
 31. **Dooley K. M., Bhat A. K., Plaisance C. P., Roy A. D.** Ketones from acid condensation using supported CeO₂ catalysts: Effect of additives. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, vol. 320, p. 122-133.
 32. **Vivier L., Duprez D.** Ceria-based solid catalyst for organic chemistry. *Chem. Sus. Chem.*, 2010, vol. 3, p. 658-659.
 33. **Zafiroopoulos N. A., Ngo H. L., Foglia T. A., Samulski E. T., Lin W.** Catalytic synthesis of biodiesel from high free fatty acid-containing feedstocks. *Chem. Commun.*, 2007, p. 3670-3672.
 34. **Gaertner C. A., Serrano-Ruiz J. C., Braden D. J., Dumesic J. A.** Catalytic coupling of carboxylic acids by ketonization as a processing step in biomass conversion. *J. Catal.*, 2009, vol. 266, N 1, p. 71-78.
 35. **Gaertner C. A., Serrano-Ruiz J. C., Braden D. J., Dumesic J. A.** Ketonization reactions of carboxylic acids and esters over ceria-zirconia as biomass-upgrading processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, vol. 49, N 13, p. 6027-6033.
 36. **Fleisher M., Stonkus V., Edolfa K., Lukevics E.** Karbonskābju katalītiskās kross-ketonizācijas mehānisma kvantu ķīmiskais pētījums. *RTU Zinātniskie raksti, sēr. 1. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2010, sēj. 22, 35.-37. lpp.
 37. **Stonkus V., Edolfa K., Fleisher M., Shmidlers A., Mishnev A., Sile D., Leite L.** Catalytic cross-ketonization of aliphatic acids over zinc chromite type catalysts. In: *52nd International Scientific Conference of Riga Technical University. Section: Material Science and Applied Chemistry*, October 13-15, 2011. Abstracts. Riga, 2011, p. 38.
- Vladislavs Stonkus**, Leading Researcher, Group of Catalytic Synthesis, Latvian Institute of Organic Synthesis. Dr.chem., 1980, Latvian Institute of Organic Synthesis. Work experience: Riga Petroleum-Oil Factory, 1957–1959; Latvian Institute of Organic Synthesis (since 1959). Address: 21 Aizkraukles Street, Riga, LV-1006, Latvia. Phone: (371)67014858; Fax: (371)67550338; E-mail: stonkus@osi.lv
- Kristine Edolfa-Kalnina**, Researcher, Group of Catalytic Synthesis, Latvian Institute of Organic Synthesis. Dr.chem., 2007, University of Latvia. Work experience: Latvian Institute of Organic Synthesis (since 2000). E-mail: edolfa@osi.lv
- Mendel Fleisher**, Leading Researcher, Group of Catalytic Synthesis, Latvian Institute of Organic Synthesis. Dr.chem., 1989, Latvian Institute of Organic Synthesis. Work experience: Latvian Institute of Organic Synthesis (since 1968). He is a member of the Latvian Club of Catalysis. E-mail: misha@osi.lv
- Andulis Shmidlers**, Assistant, Laboratory of Membrane-Active Compounds and β-Diketones, Latvian Institute of Organic Synthesis. He graduated from the Latvian State University (1990). Work experience: Latvian State University (1986 – 1987), Latvian Institute of Organic Synthesis (since 1987). E-mail: smidlers@osi.lv
- Anatoly Mishnev**, Leading Researcher, Laboratory of Physical Organic Chemistry, Latvian Institute of Organic Synthesis. Dr.Phys. 1983, Moldova SSR Acad. Sci. Institute of Applied Physics. He is an Executive Secretary of Latvian Crystallographic Association (since 1992). E-mail: mishnevs@osi.lv
- Dzintra Sile**, Researcher, Laboratory of Synthesis of Biologically Active Compounds, Latvian Institute of Organic Synthesis. Dr.Chem. 1980, Latvian Institute of Organic Synthesis. Work experience: Latvian Institute of Organic Synthesis (since 1972). E-mail: dzsile@osi.lv
- Ludmila Leite**, Consultant, Group of Catalytic Synthesis, Latvian Institute of Organic Synthesis. Dr.habil.chem. 1986, Latvian Institute of Organic Synthesis. Work experience: Latvian Institute of Organic Synthesis (1957 – 2009). E-mail: ludmilaj_leite@inbox.lv

Vladislavs Stonkus, Kristine Edolfa-Kalnina, Mendel Fleisher, Andulis Shmidlers, Anatoly Mishnev, Dzintra Sile, Ludmila Leite. Cross-Ketonization of Aliphatic Acids over Zinc Chromite Type Catalysts

Catalytic ketonization of aliphatic aldehydes, alcohols, acids and esters on chromium-zinc-manganese oxide catalysts with zinc chromite spinel structure has been studied previously. Brief characterization of the optimum reaction conditions and evaluation of the forming conditions of reaction by-products are given in the introduction of the paper. It has been established that the highest selectivity is shown by ketonization of aliphatic acids (96.8% acetone from acetic acid and 92.3% dipropyl ketone from butyric acid at 325 °C temperature). In the present work, catalytic cross-ketonization of aliphatic acids over zinc chromite type catalysts at the temperature range 330-400 °C in the presence of water vapour is studied; the catalysts are prepared by a new, fast and environmentally friendly method, mixing aqueous solution of CrO_3 with ZnO -water suspension. The optimum ratio of zinc and chromium (1.2 – 1.5 : 1) is established. Aqueous solutions of acetic acid-propionic acid and of acetic acid-valeric acid are used as starting materials. The zinc chromite type catalysts are found to be effective in cross-ketonization reactions, as well. It is shown that, at lower temperatures, mainly the lightest ketone (acetone in our case) forms as a result of ketonization. The amount of acetone rises also with increasing acetic acid concentration in the starting mixtures. It is observed that the maximum yields of the heaviest ketones (diethyl ketone in the case of propionic acid, and dibutyl ketone in the case of valeric acid) are reached at 355 – 380 °C temperature range, diminishing with increasing acetic acid concentration in the mixtures. The maximum selectivity of unsymmetrical ketones (methyl ethyl ketone – in the case of propionic acid, and methyl butyl ketone – in the case of valeric acid) is usually higher than that of symmetric ketones; it appears at the temperature of 355 – 380 °C and slightly rises with increasing acetic acid concentration in the reactant mixtures. Under similar reaction conditions at the temperature of 330 °C, the yield of acetone is higher in the case of acetic acid-propionic acid ketonization, compared to ketonization of acetic acid-valeric acid, and the same yield is lower at 380-400 °C. In the latter case, the yield of unsymmetrical ketone is also lower. Conversion of acetic acid at all temperatures is higher than conversion of propionic acid and valeric acid.

Владислав Стонкус, Кристине Эдолфа-Калниня, Мендел Флейшер, Андулис Шмидлерс, Анатолий Мишнев, Дзинтра Силе, Людмила Лейте. Кросс-кетонизация алифатических кислот на катализаторах цинк-хромитного типа.

На хром-цинк-марганцевых окисных катализаторах, имеющих шпинельную структуру хромита цинка, нами ранее изучена кетонизация алифатических альдегидов, спиртов, кислот и сложных эфиров. Во введении статьи дан краткий обзор оптимальных условий кетонизации вышеупомянутых кислородсодержащих соединений и условия образования побочных продуктов реакций. Установлено, что наивысшая селективность проявляется при кетонизации алифатических кислот (96,8% для ацетона из уксусной кислоты и 92,3% для дипропилкетона из масляной кислоты при 325 °C).

В данной работе изучена кросс-кетонизация алифатических кислот в интервале температур 330-400 °C в присутствии паров воды на катализаторе цинк-хромитного типа, приготовленного ускоренным, экологически безвредным способом, т. е., смешением водного раствора CrO_3 с водной суспензией ZnO . Оптимальным оказалось соотношение цинка и хрома 1,2-1,5 : 1.

В качестве исходной смеси применяли водные растворы уксусной и пропионовой, а также уксусной и валериановой кислот. Установлено, что катализаторы цинк-хромитного типа являются эффективными также в реакциях кросс-кетонизации. Показано, что при низких температурах превалирует образование более легкого кетона (в нашем случае – ацетона). Количество ацетона возрастает также при увеличении концентрации уксусной кислоты в исходной смеси.

Максимальный выход более тяжелых кетонов (диэтилкетона из пропионовой кислоты или дибутилкетона из валериановой кислоты) достигается в диапазоне температур 355-380 °C, но уменьшается при возрастании концентрации уксусной кислоты в исходной смеси. Максимальный выход несимметричного кетона (метилэтилкетона из уксусной и пропионовой кислот, или метилбутилкетона из уксусной и валериановой кислот), как правило, более высокий, чем симметричных кетонов. Это проявляется при 355-380 °C и немного возрастает при увеличении концентрации уксусной кислоты в исходной смеси. В аналогичных условиях проведения реакции при 330 °C выход ацетона при кетонизации смеси уксусной и пропионовой кислот выше, чем при кетонизации смеси уксусной и валериановой кислот, а при 380-400 °C – ниже. В последнем случае более низким является и выход несимметричного кетона.