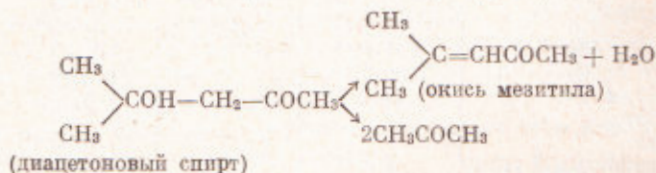


Академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН, И. С. ПАНИДИ, Н. В. РЯБЦЕВА,
А. М. СЛАДКОВ, Ю. П. КУДРЯВЦЕВ

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИНА В РЕАКЦИИ
ДЕГИДРАТАЦИИ ДИАЦЕТОНОВОГО СПИРТА**

Целью настоящей работы было исследование каталитических свойств карбина — линейной модификации углерода, полученной реакцией окислительной полидегидроконденсации ацетиленов (1). В качестве модельной реакции была выбрана реакция дегидратации диацетонного спирта, разложение которого протекает по двум направлениям — дегидратации с образованием окиси мезитила и деполимеризации до ацетона:



такое поведение диацетонного спирта может служить критерием селективности катализатора.

В пределах исследуемых температур диацетонный спирт достаточно устойчив, конверсия спирта на кварцевой насадке при 300° С не превышает 1,9%. Термодинамические расчеты показали, что константы равновесия реакций дегидратации спирта и деполимеризации его до ацетона составляют при температуре 400° соответственно 2,63 и 14,55·10², а при температуре 600° К повышаются до 891 и 198·10². Теоретический выход окиси мезитила (по термодинамическому расчету) при 400° К составляет 46 мол.%. Изучение каталитических свойств карбина проводилось на специальной установке, допускающей работу с небольшой загрузкой катализатора (2). Реакция проводилась в области 180—260° С, объемной скорости 1 час⁻¹. В качестве катализаторов дегидратации были испытаны образцы карбина, прогретые вплоть до 1000° с интервалом в 100° в вакууме в течение 3 час. Исходный карбин был получен в среде пиридина, при температуре его кипения. Термообработка карбина существенным образом влияет как на электрофизические свойства карбина, так и на его каталитическую активность. Результаты измерений некоторых свойств карбина приведены в табл. 1, откуда видно, что с увеличением температуры прогрева до 300° величина э.п.р. повышается почти на порядок (до 1,2·10²⁰ спин/г), а затем резко падает до 1,36·10¹⁶ спин/г при 500°. Электропроводность (измерялась на воздухе при 20°) сначала повышается, а затем, с увеличением температуры до 200° и выше, падает на два порядка. Образцы, обработанные при 400° и выше, не прессуются, поэтому не было возможности измерить их электропроводность в условиях, аналогичных предыдущим определениям. В то же время показатель преломления возрастает вплоть до температуры прогрева 500°, далее несколько снижается (область температур 600—800°), затем увеличивается и при температуре прогрева 1000° становится равным 1,5385. Показатель преломления определялся на рефрактометре ИРФ-23 системы Пульфриха по методу Леблана (3) с использованием бромбензола и толуола в качестве рабочих жид-

костей. В табл. 1 для сравнения приводятся показатели преломления графита, активированного угля и алмаза.

Удельная поверхность исходного карбина, определенная по адсорбции фенола (*), составляет 530 м²/г, для графита и активированного угля эта величина составляет соответственно 10 и 360 м²/г. Каталитические свойства карбина сопоставлялись с каталитическими свойствами природных углеродистых веществ (см. табл. 2). С увеличением температуры прогрева карбина одновременно увеличивается конверсия спирта и выход окиси мезитила, однако при прогреве образцов выше 300° падает как конверсия

Таблица 1

Изменение электрофизических свойств карбина в процессе термической обработки

Образец и т-ра прогрева	Э. п. р., спин/г	σ^{20} , ом ⁻¹ .см ⁻¹	n_D^{20}
Исходный образец	1,8·10 ¹⁹	0,517·10 ⁻⁸	1,5170
100°	0,92·10 ²⁰	0,298·10 ⁻⁷	1,5258
200	1,2·10 ²⁰	0,485·10 ⁻⁹	1,5289
300	0,68·10 ²⁰	0,1·10 ⁻⁹	1,5332
400	1,8·10 ¹⁹		1,5356
500	1,36·10 ¹⁸		1,5388
1000			1,5385
Графит			1,5569
Алмаз			2,4195 (*)
Активированной уголь	10 ¹⁷		1,551

Таблица 2

Результаты дегидратации диэцетонового спирта на карбине, графите, алмазе и активированном угле

Образец и т-ра прогрева	Выход окиси мезитила за проход, вес. %			Селективность по окиси мезитила, вес. %		
	при 180°	при 220°	при 260°	при 180°	при 220°	при 260°
Исходный образец	44,4	39,4	35,7	95,7	91,8	88,2
100°	56,5	42,8	39,0	95,9	88,7	85,5
200	67,9	59,0	41,5	97,7	94,0	71,8
300	17,4	36,5	30,7	40,0	58,8	47,9
400	9,1	12,9	12,7	39,2	43,4	28,6
600	3,8	4,2	3,9	16,1	12,3	8,9
800	2,4	2,5	2,3	7,61	6,9	6,0
1000	3,2	3,0	2,7	17,8	12,01	10,7
Графит	1,9	2,1	2,1	12,2	16,4	15,0
Алмаз	2,7	2,6	2,6	53,0	52,0	52,0
Активированный уголь	1,8	1,9	1,95	8,7	5,4	4,1

спирта, так и селективность процесса. Каталитическая активность алмаза невелика — выход окиси мезитила не превышает 2,7% и с повышением температуры дегидратации практически не изменяется. Такое поведение алмаза объясняется, очевидно, отсутствием у него неспаренных электронов и системы сопряженных кратных связей. В реакции дегидратации он ведет себя таким же образом, как тефлон — типичный изолятор.

В активированном угле и особенно графите предполагается система сопряжения, наблюдаются полупроводниковые свойства, однако парамагнетизм у них отсутствует и почти не наблюдается каталитических свойств (выход окиси мезитила ~2%). Число неспаренных электронов на поверхности катализатора является, вероятно, одним из самых существенных

факторов в катализе, что подтверждается результатами наших исследований и данными авторов (2).

Удельная каталитическая активность полимеров (за которую мы принимаем выход окиси мезитила на 1 м² полимера) примерно одного порядка как для карбина, так и для графита. Это объясняется, по-видимому, тем, что на единицу поверхности катализатора приходится одно и то же число неспаренных электронов.

Обработка результатов эксперимента методами математической статистики, согласно рекомендации (6, 7), показала, что между величиной э.п.р. образцов и выходом окиси мезитила имеется довольно тесная связь — коэффициент корреляции между ними составляет $r = 0,8$. Критерием наличия связи принимаем неравенство:

$$|r| > t\sigma_r,$$

где $|r|$ — абсолютное значение коэффициента корреляции, t — стандартное отклонение нормированной величины при 5% уровне значимости (распределение Стьюдента), $\sigma_r \approx (1 - r^2) / \sqrt{n}$ — дисперсия эмпирического коэффициента корреляции.

Аналогичные расчеты, проведенные для электропроводности и показателя преломления, показали, что корреляция между этими величинами и выходом окиси мезитила и конверсией спирта отсутствует. Интересно отметить, что использование карбина в виде зерен и в виде порошка дает существенно различные результаты по выходу окиси мезитила (выход почти в два раза выше при работе на порошке) при неизменном выходе ацетона. Это является еще одним доказательством, что карбин — катализатор именно дегидратации диацетонового спирта, помимо того показывает влияние поверхности контакта с катализатором.

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

Поступило
18 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Сладков, В. И. Касаточкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2697. ² Я. М. Паушкин, Л. М. Бурова, Ю. Я. Марков, Сборн. Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями, М., 1966, стр. 138. ³ Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, 1960, стр. 164. ⁴ Аналитические и сопоставительные обзоры, М., 1968. ⁵ Органические полупроводники, «Наука», 1968, стр. 523. ⁶ Научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций, «Наука», 1966, стр. 78. ⁷ Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, 1963, стр. 501. ⁸ Краткая химич. энциклопедия, 5, М., 1967, стр. 306.