

УДК 542.973

ХИМИЯ

Академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН, Л. М. ЛОМОВА,
Е. А. КАЛЕННИКОВ, Т. П. ВИШНЯКОВА, А. Д. ГОРНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИМЕТИЛЕНФЕРРОЦЕНИЛЕНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ

Ранее Я. М. Паушкиным, Л. М. Буровой и др. отмечено, что полимеры с системой сопряженных связей — органические полупроводники, парамагнитные полимеры могут быть катализаторами дегидратации и дегидрирования спиртов, в отличие от полимеров — изоляторов (тефлон, полиэтилентерефталат и др.) ^(1, 2) каталитически неактивных. Позднее этими же авторами установлено, что каталитической активностью в реакции разложения спиртов обладают также представители нового класса элементоорганической химии — ферроценсодержащие полимеры ⁽³⁾.

Настоящая работа посвящена реакции каталитического разложения изопропилового и третичного бутилового спиртов на нерастворимых ацилированных полиметиленилферроцениленах (ПМФ), полученных по Фриделю-Крафтсу (табл. 1).

При исследовании установлено, что эти полимеры каталитически активны (рис. 1) в реакциях дегидрирования — дегидратации спиртов.

Каталитическая активность полимеров ферроцена сравнивалась в работе с контрольной насадкой, в качестве которой использован активированный уголь БАУ, стеклянная насадка и др. Наибольшая конверсия (56% при 400° С) при разложении изопропилового спирта обнаружена при проведении катализа на ацетилированном ПМФ. Наилучшая селективность этого спирта (выход пропилена 96% при 400° С) наблюдалась в случае использования в качестве катализатора бензоилированного ПМФ.

При каталитическом разложении изопропилового спирта на ацетилированном ПМФ при 400° и на ПМФ, ацилированном фталевым ангидридом при 375°, наряду с образованием пропилена имело место образование заметных количеств пропана (24%) и водорода (26%). Исследование каталитического разложения третичного бутилового спирта на бензоили-

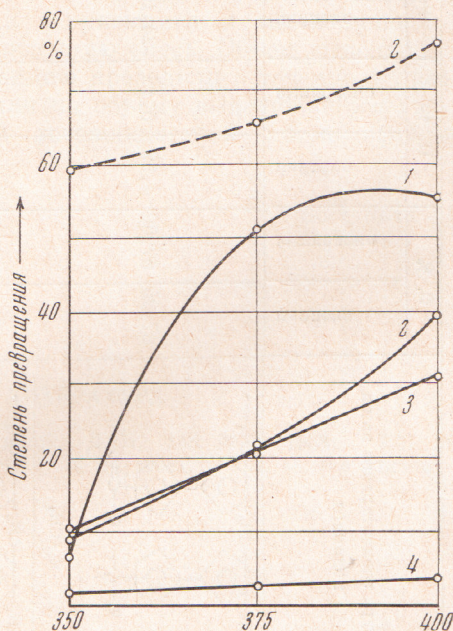


Рис. 1. Зависимость степени превращения спиртов на полиметиленилферроцениленах (ПМФ) от температуры реакции. 1 — нерастворимый ацетилированный ПМФ, 2 — нерастворимый бензоилированный ПМФ, 3 — ПМФ, ацилированный ангидридом фталевой кислоты, 4 — уголь БАУ. Сплошные линии — изопропиловый спирт, штриховые — третичный бутиловый спирт

рованном ПМФ показало, что и в этом случае реакция сопровождается высокой конверсией (76% при 400°) и селективностью (выход пропилена 99% при 400°). Все исследованные полимеры ферроцена обладали высокой каталитической устойчивостью (они работали в течение нескольких суток без заметного снижения конверсии).

Каталитическая активность ацилированных ПМФ, не обладающих системой сопряженных связей, очевидно, обусловлена феррициниевым состоянием их атомов железа (по данным г. р. спектроскопии, в исследованных полимерах, прогретых при температуре катализа, феррициниевой формы было обнаружено больше (20%), чем после катализа (5%)).

Исследование каталитических свойств полимеров ферроцена проводили при атмосферном давлении на установке проточного типа, позволяющей работать с малыми загрузками катализатора (2 см³). Перед началом проведения эксперимента каждый полимер выдерживали в реакторе при температуре опыта в течение часа. Реактор представлял собой стеклянную трубку, разделенную на две части: испарительную, заполненную кварцевой насадкой, и реакционную, куда помещали испытуемый катализатор.

В реактор из стеклянного шприца подавали через капилляр спирт (изопропиловый или третичный бутиловый), изменение скорости подачи которого осуществляли с помощью мотора Уоррена. Объемная скорость подачи спирта была выбрана 1,17—1,91 час⁻¹. Продукты реакции вместе с непрореагировавшим спиртом отделяли в приемнике и затем дополнительно в ловушке, помещенной в охлажденную смесь. Объем выделившегося газа измеряли каждые 5 мин., реакцию проводили в течение 1 часа. Степень превращения спирта определяли по объему выделившегося газа, состав которого исследовали методом газожидкостной хроматографии (хроматограф ХТ-2М).

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

Поступило
11 VI 1971

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. М. Паушкин, Л. М. Бурова и др., ДАН, 148, № 2 (1968). ² Я. М. Паушкин, Л. М. Бурова и др., ДАН, 180, № 3 (1968). ³ Я. М. Паушкин, Л. М. Бурова и др., ДАН, 186, № 6 (1969).