

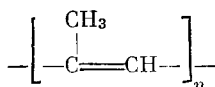
Л. М. ЛОМОВА (БУРОВА), академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН,
А. Д. БЕЛЯЕВА, И. М. КОЛЕСНИКОВ

ВЛИЯНИЕ ХИНОЛИНА НА АКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

Известно, что активность полупроводникового гетерогенного катализатора можно регулировать путем адсорбции на его поверхности донорных или акцепторных молекул (¹, ²). Изменение каталитической активности органического полупроводника путем введения электронодонорной добавки в настоящей работе изучено на примере реакции дегидрирования — дегидратации изопропилового спирта. Согласно электронной теории катализа на полупроводниках (³, ⁴), усиление электронодонорной способности полупроводника должно способствовать протеканию реакции дегидратации изопропилового спирта.

В качестве промотирующей электронодонорной добавки испытанию подвергался хинолин, который добавлялся в изопропиловый спирт в количестве 0,1; 1,0; 2,0; 3,0 и т. д. до 8,0 об. %. Дегидрирование — дегидратация изопропилового спирта проводились на установке проточного типа (⁵) с загрузкой катализатора в количестве 2 мл.

Исследовалась каталитическая активность полиметилвинилина — органического полимера с системой сопряженных двойных связей, полученного из уксусного ангидрида в результате реакции декарбоксилирования и дегидратации с последующей полимеризацией



Для подтверждения воспроизводимости результатов опыта проводились в разное время на двух различных партиях полиметилвинилена (ПМВ).

По физико-химическим свойствам полиметилвинилен может быть отнесен к классу органических полупроводников ($\sigma_{20} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) с высокой концентрацией неспаренных электронов, составляющих $1,9 \cdot 10^{19}$ спин/г.

Исследование поверхности полиметилвинилена показало отсутствие кислотных и основных центров на полимере. Испытание полимера во времени показало, что полиметилвинилен работает в реакции дегидрирования — дегидратации изопропилового спирта более 80 час. без заметного снижения каталитической активности.

В табл. 1 приведены результаты дегидрирования — дегидратации изопропилового спирта с добавками хинолина различной концентрации на ПМВ. Для сравнения даны результаты опытов в тех же условиях без хинолина. Каталитическая реакция исследовалась при температурах 350—400° С при объемной скорости подачи спирта 1,47 час⁻¹. Как видно из данных табл. 1, при введении в спирт хинолина степень превращения изопропилового спирта значительно увеличивается.

На рис. 1 дана зависимость степени превращения изопропилового спирта от концентрации хинолина в нем. Из рисунка следует, что при введении 2,0 об. % хинолина в спирт при 350° С конверсия спирта возрастает почти в 2 раза (с 31,7 до 61 %); из рисунка видно, что эффект промотирования катализатора хинолином растет с понижением температуры. Так, при кон-

Влияние добавок хинолина в реакции дегидрирования — дегидратации
изопропилового спирта на каталитическую активность полиметилвинилена
(объемная скорость $W=1,47$ час⁻¹)

Концентрация хинолина, об. %	Т-ра опыта, °С	Конверсия спирта, %	Скорость разложения спирта		Содержание в газообразных продуктах реакции, об. %		
			$\frac{\text{ММОЛ}}{\text{г}\cdot\text{сек}} \times 10^3$	$\frac{\text{ММОЛ}}{\text{м}^2\cdot\text{сек}} \times 10^3$	H ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
0	350	31,7	3,87	0,16	48,5	46,1	3,1
	375	36,8	4,23	0,18			
0,1	400	56,3	7,51	0,31	40,5	57,9	2,4
	350	46,0	5,78	0,24			
	375	50,7	6,57	0,27			
1	400	62,7	8,09	0,34	44,0	53,3	2,7
	350	55,8	7,43	0,31			
	375	62,8	8,10	0,34			
2	400	74,0	9,11	0,38	44,5	52,8	2,7
	350	61,0	7,98	0,33			
	375	67,0	8,47	0,35			
3	400	76,2	9,30	0,39	43,0	54,5	2,5
	350	51,0	6,62	0,28			
	375	58,5	7,71	0,32			
5	400	79,0	8,94	0,37	43,1	54,4	2,5
	350	35,0	4,10	0,17			
	375	54,1	7,14	0,30			
6	400	61,2	7,94	0,33	43,8	53,5	2,7
	350	36,0	4,17	0,17			
	375	59,5	7,80	0,32			
7	400	72,5	9,17	0,38	41,2	56,5	2,3
	350	33,5	4,01	0,17			
	375	47,5	6,03	0,25			
8	400	64,0	8,20	0,34	40,6	57,0	2,4
	350	32,0	3,89	0,16			
	375	44,5	5,52	0,28			
	400	60,0	7,84	0,33			

центрации 2 об. % хинолина в спирте при 400° степень превращения спирта возрастает лишь в 1,4 раза. С ростом концентрации хинолина в спирте от 0,1 до 8 об. % кривая зависимости степени превращения изопропилового спирта от концентрации хинолина проходит через два максимума — при концентрации 2 и 6 об. %.

При концентрации хинолина в спирте 6 об. % при 400° конверсия спирта достигает 72,5 %, что выше конверсии спирта на катализаторе без промотора, но ниже конверсии спирта при оптимальной концентрации хинолина в количестве 2 об. %.

Следует отметить, что при концентрации хинолина 6 об. % (второй максимум на кривой зависимости степени превращения спирта от концентрации хинолина) промотирующий эффект добавки возрастает с увеличением температуры реакции. Так, при $t=350^\circ\text{C}$ промотирующий эффект хинолина (отношение конверсии спирта на катализаторе с промотором к конверсии спирта на катализаторе без промотора) составляет 1,12, при 400° промотирующий эффект составил 1,4.

При увеличении концентрации хинолина до 40 % поверхность катализатора отравляется. Анализ газообразных продуктов реакции с добавками хинолина показывает, что при тех же критических концентрациях хинолина в спирте (2 и 6 об. %) меняется селективность катализатора.

Интересно отметить, что выше и ниже этих критических концентраций (рис. 2, 2) наблюдается спад активности катализатора в реакции дегидрирования изопропилового спирта.

В реакции дегидратации изопропилового спирта, протекающей незави-

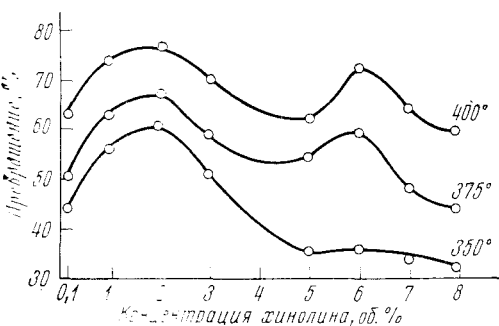


Рис. 1

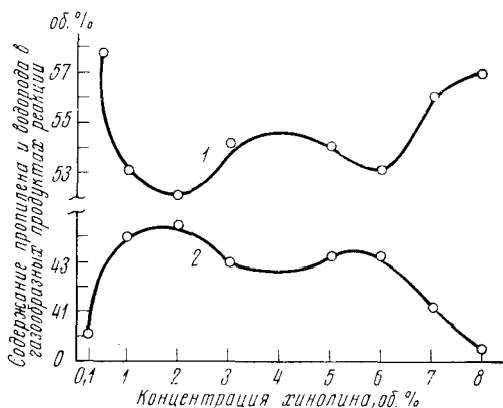


Рис. 2

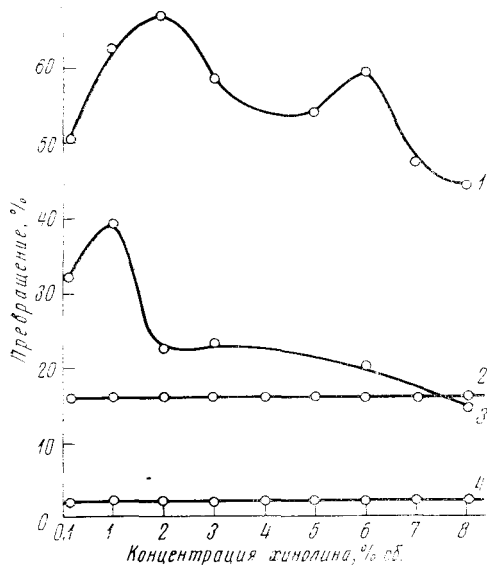


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость каталитической активности полиметилвинилена от концентрации добавок хинолина в реакции дегидрирования — дегидратации $iso-C_3H_7OH$ при различных температурах

Рис. 2. Изменение состава газообразных продуктов реакции дегидрирования — дегидратации изопропилового спирта от концентрации хинолина в смеси: 1 — содержание пропилена; 2 — содержание водорода

Рис. 3. Влияние добавок хинолина на активность катализаторов в реакции разложения изопропилового спирта: 1 — полиметилвинилен, 2 — уголь БАУ, 3 — ZnO, 4 — стекло

симо от скорости дегидрирования, эти же концентрации (выше и ниже 2 и 6 об. %) усиливают активность катализатора (рис. 2, 1).

В соответствии с электронной теорией катализа (^{1, 3, 4, 6}) в лимитирующей стадии дегидратации спиртов на неорганических полупроводниках участвуют свободные электроны катализатора и, следовательно, дегидратация спиртов должна ускоряться донорными примесями.

Результаты эксперимента (рис. 2, 1) подтвердили, что добавление хинолина (донора электронов) в изопропиловый спирт привело к увеличению скорости дегидратации спирта на органическом полупроводниковом катализаторе.

Для сравнения проводилось исследование реакции дегидрирования — дегидратации изопропилового спирта в смеси с добавками хинолина различной концентрации на катализаторах ZnO и уголь БАУ.

Как видно из рис. 3, кривая зависимости степени превращения спирта от концентрации хинолина на окиси цинка также проходит через два максимума при концентрациях 1,0 и 3,0 об. %. Интересно, что характер изменения содержания водорода и пропилена в газообразных продуктах реакции на ZnO в зависимости от различных концентраций хинолина в спирте носит тот же характер, что и на органическом полупроводнике.

Исследование влияния добавки хинолина на активность инертной насадки (стекло) и угля БАУ показало, что хинолин не оказывает на них промотирующего действия.

Таким образом, добавление донора к органическому и неорганическому полупроводникам, по-видимому, приводит к изменению электронной плотности активного центра катализатора. Это, возможно, явилось причиной изменения селективности катализатора под воздействием сорбированных молекул хинолина.

Механизм действия хинолина как промотора дегидратации изопропилового спирта на полупроводнике носит весьма сложный характер. Наличие двух пиков на кривой зависимости каталитического превращения изопропилового спирта от концентрации добавки свидетельствует, видимо, также об образовании промежуточных соединений в области критических концентраций хинолина (2 и 6 об. %). Эти соединения, как видно из рис. 2, вероятно, ингибируют процесс дегидрирования и промотируют дегидратацию изопропилового спирта.

Авторы выражают благодарность доценту А. Ф. Лунину за предоставленный для исследования полимер.

Институт нефтехимической и
газовой промышленности им. И. М. Губкина
Москва

Поступило
9 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960. ² Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, под ред. Ф. Ф. Волькенштейна, М., 1969. ³ К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ИЛ, 1962. ⁴ G. M. Schwab, Advances in Catalysis, v. 2, 1952, p. 229. ⁵ Я. М. Паушкин, Л. М. Бурова, Ю. Я. Марков, Сб. Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями, М., 1966, стр. 138. ⁶ О. В. Крылов, Катализ неметаллами, 1967.