

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. А. Газиев, О. В. Крылов, С. З. Рогинский,
Г. В. Самсонов, Е. А. Фокина, М. И. Яновский,
Дегидрирование циклогексана на некоторых кар-
бидах, боридах и силицидах,
Докл. АН СССР, 1961, том 140, номер 4, 863–866

<https://www.mathnet.ru/dan25613>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.80

15 мая 2025 г., 21:49:42



Г. А. ГАЗИЕВ, О. В. КРЫЛОВ, член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ,
Г. В. САМСОНОВ, Е. А. ФОКИНА и М. И. ЯНОВСКИЙ

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА НА НЕКОТОРЫХ КАРБИДАХ, БОРИДАХ И СИЛИЦИДАХ

Как известно, характерными катализаторами для реакций окислительно-восстановительного класса являются твердые тела с электронной проводимостью (1). Эти закономерности, найденные для металлов, окисных и сульфидных катализаторов, в последнее время удалось распространить и на новые полупроводники — изоэлектронные аналоги простых тел 4-го периода (2).

Сейчас в качестве электротехнических материалов и абразивов интенсивно изучаются и применяются соединения переходных металлов с такими металлоидами, как азот, углерод, кремний, бор (3). Представляло интерес выяснить возможность распространения вышеуказанной закономерности и на эту группу материалов. Наиболее близки к свойствам металлов соответствующие карбиды и бориды, в то время как некоторые силициды (хрома, марганца, рения) обнаруживают полупроводниковые свойства (4); к полупроводникам относятся также некоторые нитридные фазы (5), особенно сплавы металлов с азотом в области гомогенности соответственных нитридных фаз.

До последнего времени карбиды, силициды, бориды и нитриды переходных металлов в этом отношении почти не изучались. Исключение представляют работы по карбидам и нитридам железа и кобальта (6), связанные с изучением аммиачного синтеза и синтеза углеводородов по Фишеру—Тропшу. Доуден (7) полагает, что карбиды, нитриды, а также карбонитриды должны быть менее активны, чем соответствующие переходные металлы, так как, согласно его концепции о роли незаполненных *d*-оболочек в катализе, последние его этот заполняются.

В качестве модельной реакции была выбрана реакция дегидрирования циклогексана, как характерная для переходных металлов. Известно также (8), что она протекает и на некоторых окислах переходных металлов, но при более высоких температурах и с большей энергией активации. Для экспресс-испытания был избран хроматографический метод. Сущность его заключается в следующем. Динамическая трубка, наполненная катализатором, непрерывно продувается газом-носителем (Ar) и находится при температуре реакции. Проба ненасыщенных паров циклогексана в аргоне вводится при помощи шприца в верхнюю часть каталитической трубки. Непосредственно за каталитической трубкой помещены хроматографическая колонка длиной 2,5 м, наполненная огнеупорным кирпичом (диаметр зерен 1 мм), смоченным (15% по весу) динонилфталатом, и ионизационный детектор на прометии-147. Выходные кривые хроматографического анализа записывались на самопишущем потенциометре ЭПВ-51 с сопротивлением входа 1,5 гом. Схема установки представлена на рис. 1. Импульсный хроматографический метод изучения каталитических реакций позволяет провести количественный анализ реакции дегидрирования циклогексана в бензол.

Как было показано (13, 14), опытные данные * по прямой зависимости $\ln \frac{1}{1-x}$ от $\frac{P_{\text{вход}}}{W}$ подтверждают первый порядок реакции (x — доля превра-

* Часть измерений проведена И. Г. Галкиной и Лю Чжун-хуэем, которым авторы выражают благодарность.

щения, W — скорость потока газа, $P_{\text{вход}}$ — давление на входе в каталитическую колонку). Зависимость $\ln \ln \frac{1}{1-x}$ от $\frac{1}{T}$ позволяет рассчитать условные энергии активации. Хроматографическим методом (*) определялась удельная поверхность катализаторов. Объемным методом по адсорбции криптона была проверена поверхность ZrB_2 ($2,4 \text{ м}^2/\text{г}$), и по адсорбции гептана поверхность CaO равна $48 \text{ м}^2/\text{г}$, что хорошо согласуется с величиной поверхности, полученной хроматографическим методом (соответственно $2,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и $42 \text{ м}^2/\text{г}$).

На некоторых образцах изучалось также дегидрирование циклогексана в статических условиях в вакууме. Начальное давление составляло $1,5 \text{ мм рт. ст.}$, навеска катализатора 2 г , объем системы 200 мл . При дегидрировании C_6H_{12} в процессе реакции происходило нарастание давления. В продуктах реакции регистрировались невымораживающиеся в жидком воздухе газы и отдельно водород (как газ, проходящий через нагретый палладиевый капилляр).

В табл. 1 приведены результаты испытаний хроматографическим методом некоторых боридов, карбидов и силицида молибдена. Здесь же указано электросопротивление этих образцов по данным (1).

На рис. 2а, б приведены хроматограммы дегидрирования циклогексана при 486 и 530° на Mo_2C . Доля превращения определялась по хроматограмме

Таблица 1

Образец	Характеристики образца			Х* при 500°	t, °С нач. реакции	Сопротивление R, $\mu\text{ом}\cdot\text{см}$	Образец	Характеристики образца			Х* при 500°	t, °С нач. реакции	Сопротивление R, $\mu\text{ом}\cdot\text{см}$
	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Вес образца в каталитической колонке, г	ккал / E, моль					Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Вес образца в каталитической колонке, г	ккал / E, моль			
TiB_2	0,6	5,8	—	—	600	14,4	W_2C	1,1	9,7	—	—	650	—
ZrB_2	2,4	13,4	—	—	650	16,6	WC	0,4	11,5	—	0,10	400	19,2
CrB_2	2,9	1,4	—	—	600	56	$MoSi_2$	1,7	8,6	18,7	0,65	300	21,6
W_2B_5	1,4	3,5	—	—	650	43	V_3Si	0,2**	1,8	9,7	0,25	300	—
LaB_3	0,5	8,4	—	0,09	400	16,1	Mo_3Si	—	1,2	19,8	0,076	400	—
GdB_4	1,4	3,0	—	—	600	140	CaO	42	1,3	11,2	0,08	450	—
TiC	1,2	5,5	4,0	0,16	350	52,5	Алюмосил.	260***	1,5	21,6	0,12	400	—
ZrC	1,1	7,5	8,9	0,17	450	50,0	катализ	—	—	—	—	—	—
Mo_2C	2,2	5,8	10,5	0,52	300	71,0	—	—	—	—	—	—	—

* Х соответствует одной и той же скорости потока аргона, равной $20 \text{ см}^3/\text{мин}$.

** По адсорбции криптона.

*** В статических условиях по адсорбции гептана.

отношением площади пика бензола к сумме площадей пиков бензола и циклогексана.

Как показывают специально поставленные опыты, в продуктах реакции отсутствует циклогексен*.

* Циклогексен был любезно предоставлен Г. В. Исагулянцем, за что выражаем ему благодарность.

Опыты по дегидрированию циклогексана в вакуумных статических условиях показывают удовлетворительное согласие с хроматографическими испытаниями. На рис. 3 приведены кинетические кривые дегидрирования C_6H_{12} на Mo_2C при начальном давлении 1,4—1,8 мм рт. ст. и температурах 350—500°. Как показывает рисунок, эти кривые удовлетворительно спрямляются в координатах $\ln\left(P_0 - \frac{P}{3}\right) - t$, что указывает на подчинение кинетики

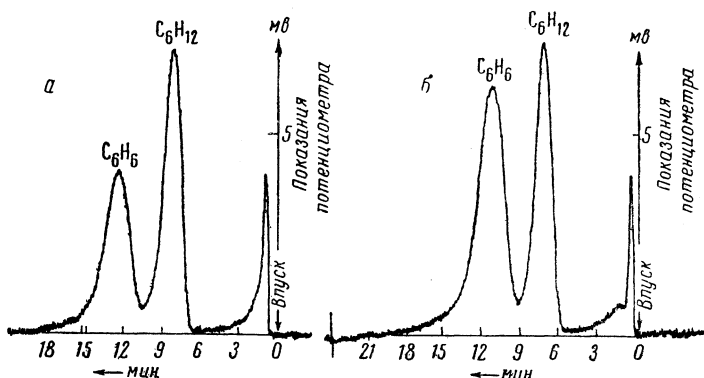


Рис. 2. Хроматограммы продуктов после прохождения паров C_6H_{12} в токе аргона над Mo_2C , (а) — 486°, (б) — 530°. Скорость потока Ar 20 cm^3/min

тики реакции уравнению первого порядка. На рис. 4 по этим данным построена прямая Аррениуса, угол наклона которой показывает, что энергия активации равна 14,2 ккал/моль. Аналогичный расчет для ZrC дал величину 11 ккал/моль. Как видно из сравнения этих цифр с данными табл. 1, эти цифры несколько (на 2,5—3,0 ккал) больше соответствующих значений табл. 1, но относительные величины их находятся примерно в таком же соотношении. Константа скорости реакции 1-го порядка при 500° для Mo_2C составляет $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, для ZrC $2,3 \cdot 10^{-3}$, для TiV_2 $1 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Таким образом, порядок активностей при испытании обоими методами одинаков. Несколько различаются данные по составу продуктов реакции.

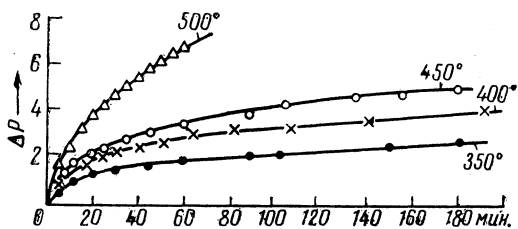


Рис. 3. Кинетические кривые дегидрирования C_6H_{12} на Mo_2C при начальном давлении 1,4—1,8 мм рт. ст.

Так, например, после анализа продуктов реакции для опытов при низком давлении на Mo_2C осталось невымороженных в жидком воздухе газов после пропускания через Pd -капилляр при 350° 0,8%, при 400° 1,5%, при 500° 14,8%, при 550° 16,1%, т. е. при низкой температуре протекает практически нацело дегидрирование циклогексана в бензол, а при высокой температуре часть циклогексана крекируется, возможно, до CH_4 , C_2H_4 . По хроматографическим данным, напротив, доля фракции $C_1 - C_2$, составляющая при 460° около 5% общего выхода, незначительно падает с ростом температуры.

На TiV_2 после проведения реакции наблюдалось частичное спекание и изменение электронографической структуры поверхностного слоя при сохранении рентгенографической структуры TiV_2 .

Как показывают полученные данные, ряд испытанных катализаторов обладает высокой активностью для дегидрирования циклогексана, сравнимой с активностью переходных металлов. Реакция протекает в той же области

температур и примерно с такой же скоростью. Так же, как и на металлах, дегидрирование протекает до бензола, в то время как на некоторых окислах, по Баландину (¹⁰), может образовываться циклогексен. Их электропроводность, а в ряде случаев и кристаллические решетки близки к таковым для переходных металлов. Энергия активации дегидрирования C_6H_{12} имеет низкие значения (4,0—18,7 ккал/моль), что также характерно для металлов. Для окислов наблюдаются значительно большие энергии активации: 25—40 ккал/моль (⁸, ¹⁰, ¹¹). Опыты, проведенные в хроматографическом режиме на 0,5% Pt, нанесенной на Al_2O_3 , показали более высокую активность Pt-катализатора и возможность проведения реакции уже при 80°.

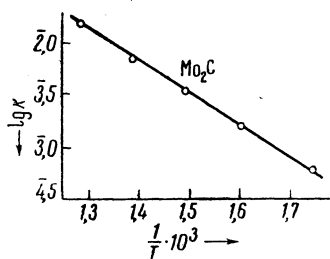


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости первого порядка от обратной температуры для дегидрирования C_6H_{12} на Mo_2C

При сравнении данных по активности изученных веществ обращает внимание высокая активность карбидов и силицида молибдена и малая активность боридов. Последняя может быть объяснена статистическим заполнением d -электронных уровней переходных металлов электронами легко ионизируемого атома бора (¹²); в случае карбидов более высокий ионизационный потенциал углерода приводит к уменьшению степени заполнения d -уровней переходных металлов, причем этот эффект уменьшения сказывается в тем большей степени, чем меньше незаполненность d -уровня, характеризуемая отношением $1/Nn$, где N —главное квантовое число d -уровня и n —число электронов на этом уровне (¹²). В этом смысле характерен резкий рост степени превращения циклогексана x при переходе от TiC и ZrC ($1/Nn = 0,167—0,125$) к Mo_2C ($1/Nn = 0,050$). Дальнейший рост активности для дисилицида молибдена может быть связан с появлением значительной доли ковалентных связей $Si—Si$ и соответственным уменьшением вероятности заполнения d -электронных уровней молибдена. При переходе от $MoSi_2$ к Mo_3Si доля превращения x циклогексана резко снижается за счет уменьшения доли кремния, связей $Si—Si$ и вызванного этим более сильного акцептирования валентных электронов. В случае V_3Si атом V обладает высокой степенью незаполненности d -оболочек и за счет этого дает относительно высокую степень превращения.

Возможной причиной такой связи активности с электронными свойствами твердого тела может являться передача атомами водорода своего $1s$ -электрона на вакантные электронные уровни обогащенных сстовов.

Специально поставленные авторами опыты показали, что Mo_2C , ZrC , WC и $MoSi_2$ являются также активными катализаторами дегидрирования спиртов.

Поступило
3 VI 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, Проблема кинетики и катализа, 10, 5 (1960). ² О. В. Крылов, Е. А. Фокина, ЖФХ, 35, № 3 (1961). ³ Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский, Твердые соединения тугоплавких металлов, М., 1957; Г. В. Самсонов, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 5, 515 (1960); Физ. твердого тела, 2, 2202 (1960). ⁴ В. С. Нешпор, Г. В. Самсонов, ДАН, 133, 817 (1960). ⁵ Г. В. Самсонов, Журн. структурн. химии, 1, 447 (1960). ⁶ Р. Андерсон, В сборн. Катализ, Катализаторы органических реакций, ИЛ, 1955. ⁷ D. A. Dowden, J. Chem. Soc., 1960, 242. ⁸ А. А. Баландин, И. И. Брусков, ЖОХ, 7, 18 (1937). ⁹ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Лу Пей-чжан, Г. А. Газиев, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, Г. В. Бражников, И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, Кинетика и катализ, 1, 287 (1960). ¹⁰ А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. А. Ферантонов, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, № 10, 761. ¹¹ О. В. Крылов, Е. А. Фокина, ЖФХ, 33, 2555 (1950). ¹² Г. Р. Самсонов, ЖТФ, 26, 716 (1956). ¹³ D. W. Bassett, H. W. Nabgood, J. Phys. Chem., 64, 769 (1960). ¹⁴ С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, ДАН, 140, № 5 (1961).