

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров,
А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов,
Б. А. Кренцель, Катализ на органических полупро-
водниках, полученных из полиакрилонитрила путем
его термической обработки,
Докл. АН СССР, 1961, том 137, номер 4, 893–895

<https://www.mathnet.ru/dan24838>

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: 18.97.14.88

20 мая 2025 г., 17:01:25



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. С. ДОКУКИНА, член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, М. М. САХАРОВ,
академик А. В. ТОПЧИЕВ, М. А. ГЕЙДЕРИХ, Б. Э. ДАВЫДОВ и Б. А. КРЕНЦЕЛЬ

**КАТАЛИЗ НА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПУТЕМ ЕГО
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

До недавнего времени в качестве твердых катализаторов, в промышленности и лабораторной практике применялись только неорганические вещества. В противоположность этому ферментативный катализ с его очень высокими скоростями и селективностью процессов основан на органических микрогетерогенных катализаторах. В последние годы обнаружены выдающиеся каталитические свойства у органических ионообменных смол по отношению к ряду реакций кислотно-основного типа.

Сравнительно давно начаты поиски органических твердых катализаторов для реакций о.-в. типа. Как известно, хорошие катализаторы реакций этого типа — металлы и неорганические полупроводники⁽¹⁾. Поэтому можно было ожидать проявления заметной каталитической активности по отношению к реакциям окислительно-восстановительного типа также и органическими полупроводниками. Однако в немногих известных исследованиях⁽²⁻⁴⁾ катализа о.-в. реакций в жидкой фазе в присутствии таких твердых органических веществ с полупроводниковыми свойствами, как фталоцианин и его комплексы с некоторыми металлами наблюдались лишь сравнительно слабые каталитические эффекты. Относительно каталитической активности органических полупроводников по отношению к паро- и газофазным о.-в. реакциям известна лишь работа Тамару и Шимада⁽⁵⁾, установивших отсутствие каталитической активности у виолантрона по отношению к реакциям H_2 — J_2 -обмена и образования HJ из H_2 и D_2 .

Причину отсутствия сильных эффектов в исследованных случаях, возможно, следует искать в очень малой электропроводности и большой ширине запрещенной зоны у применявшихся органических веществ⁽⁶⁾. В последнее время получены новые полимерные органические материалы с полупроводниковыми свойствами, которые, благодаря наличию в их структуре многоатомных цепочек с делокализованными электронами, обладают малой шириной запрещенной зоны и значительной электропроводностью при комнатной температуре^(7-9, 12). Как уже отмечалось в литературе^(10, 11), согласно современным взглядам на механизм катализа, естественно ожидать у таких полупроводниковых органических материалов высокой каталитической активности по отношению к реакциям окислительно-восстановительного типа. Подтверждением этой точки зрения пока могут служить только данные о каталитической активности термически обработанного полиакрилонитрила и полиаминохинона по отношению к реакции разложения перекиси водорода, полученные А. В. Топчиевым, М. А. Гейдерих и др.⁽⁷⁾ и А. А. Берлиным, Л. А. Блюменфельдом и Н. Н. Семеновым⁽¹¹⁾. Качественный характер этих данных, а также высокая чувствительность перекиси водорода к каталитическому воздействию самых различных твердых тел не позволяют однозначно связать найденную каталитическую активность с выдающимися электронными свойствами указанных полимерных органических веществ. В связи с этим представлялось существенным исследовать каталитическую активность полимерных полупроводников с системой сопряженных связей по отношению к ряду паро- и газофазных реакций о.-в.

типа. В качестве объекта настоящего исследования были взяты полупроводниковые материалы, приготовленные из полиакрилонитрила. Данные о способах приготовления полупроводников такого типа и их электрических свойствах содержатся в работах (7, 12).

Таблица 1

Результаты опытов по разложению муравьиной кислоты над ПАН-1 и ПАН-2

№ опыта	Т-ра, °С	Скорость образования газобор. прод., мл/час	Соотношение H ₂ :CO	Скорость подачи паров кислоты, мол. на 1 г кат. в час
ПАН - 1				
3—1	242	153	2,8	0,02
3—2	255	265		
3—3	272	494		
ПАН - 2				
6—1	260	66	3,2	0,3
6—2	287	232		
6—3	299	402		
6—4	261	86		
7—1	264	114	3,6	0,3
7—2	288	302		
7—3	304	554		
8—1	290	336	—	0,3

са (13). Опыты по гидрированию этилена проводились в циркуляционной установке при давлении несколько меньше атмосферного. ПАН-1 и ПАН-2 перед испытанием каталитической активности подвергались 1—3-часовой тренировке при температурах до 450°. Значительная каталитическая активность у ПАН-1 и ПАН-2 была обнаружена лишь по отношению к реакции разложения муравьиной кислоты*. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

На ПАН-1 заметная скорость разложения муравьиной кислоты наблюдается уже при 240°. ПАН-2 отличается несколько меньшей каталитической активностью. При близких по величине значениях общей поверхности ПАН-1 и ПАН-2 в параллельных опытах (соответственно 0,186 и 0,135 м²) каталитическая активность ПАН-2 достигает тех же величин, что и у ПАН-1, при температурах на 20—25° более высоких. Указанное соотношение активностей ПАН-1 и ПАН-2 в интервале температур 242—299° достаточно хорошо передают величины скоростей разложения муравьиной кислоты, отнесенные к единице поверхности катализатора, приведенные в табл. 2.

Существенно, что и на ПАН-1 и на ПАН-2, так же как и на многих неорганических полупроводниках основным направлением разложения является дегидрогенизация муравьиной кислоты. Изученные образцы ПАН в начальный период их работы от опыта к опыту повышали свою каталитическую активность. Для ПАН-2 стационарное состояние поверхности было достигнуто лишь после проведения четырех опытов.

Так как изменение скорости разложения муравьиной кислоты с ростом

* В работе применялся 85% водный раствор муравьиной кислоты (ч. д. а.).

Нами проведено испытание каталитической активности двух различных образцов термически обработанного полиакрилонитрила. Первый образец (ПАН-1) представлял собой полиакрилонитрил, в который перед термической обработкой было введено 0,01% SiCl₂. Удельная поверхность этого образца, измеренная объемным методом по криптону, составляла 0,06 м²/г. Другой образец (ПАН-2) не содержал меди, а удельная поверхность его была равна 0,4 м²/г.

Испытание каталитической активности указанных образцов по отношению к разложению спиртов, муравьиной кислоты и гидразингидрата проводилось в установке, в существенных чертах сходной с установкой Шваба и Теофилиде-

Таблица 2

Скорости разложения муравьиной кислоты над ПАН-1 и ПАН-2, отнесенные к единице поверхности катализатора

ПАН-1		ПАН-2	
Т-ра, °С	Скорость разложения кислоты, ммоль/сек·м ² ·10 ²	Т-ра, °С	Скорость разложения кислоты, ммоль/сек·м ² ·10 ²
242	0,58	261	0,44
255	1,0	287	1,2
272	1,9	299	2,1

температуры определялось нами в одном непрерывном опыте при ступенчатом повышении температуры, постоянной скорости подачи кислоты в реактор и сравнительно небольших глубинах превращения (от 1 до 10%), то энергия активации изученной реакции может быть определена из зависимости логарифма скорости разложения кислоты от обратной абс. температуры. На рис. 1 представлены соответствующие графики, построенные по данным опытов 3, 6 и 7. Рассчитанные по этим графикам энергии активации составляют для ПАН-1 и ПАН-2 соответственно 21 и 25 ккал. Следует отметить, что наблюдаемое повышение активности ПАН-1 и ПАН-2 от опыта к опыту мало сказывается на энергии активации. Так, в опытах 6 и 7 с ПАН-2 энергия активации процесса практически оставалась без изменения.

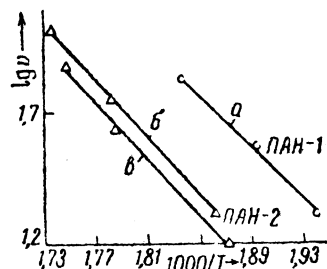


Рис. 1. Зависимость скорости разложения муравьиной кислоты над ПАН-1 и ПАН-2 от температуры: а — опыт 3, б — опыт 7, в — опыт 6. v — ммоль/час·м²

Из полученных результатов следует, что в изученном интервале температур ПАН-1 и ПАН-2 проявляют каталитическую активность по порядку величины, не уступающую каталитической активности ряда металлических и неорганических полупроводниковых катализаторов этой реакции⁽¹⁴⁾.

Значительный каталитический эффект, наблюдаемый в случае ПАН-2, позволяет сделать вывод, что и в случае ПАН-1 присутствие в нем меди не имеет решающего значения в проявлении каталитической активности этим образцом ПАН*. ПАН-1 и ПАН-2 оказывают также каталитическое действие на реакцию разложения гидразин-гидрата в направлении образования аммиака и азота. Однако заметное каталитическое разложение гидразин-гидрата имеет место при сравнительно высоких температурах (250°), при которых существенную роль играет реакция на стеклянной поверхности реактора и гомогенное разложение.

Значительная каталитическая активность изученных образцов ПАН по отношению к реакции разложения муравьиной кислоты, по-видимому, связана с химическим строением полимера. Есть основания предполагать, что атомы азота в цепи сопряженных двойных связей полимера могут быть центрами адсорбции молекул кислоты. Можно также считать, что путем направленного изменения химических и электрофизических свойств полимеров с системой сопряженных двойных связей могут быть получены высокоселективные органические катализаторы о.-в. реакций.

Институт физической химии

Академии наук СССР

Институт нефтехимического синтеза

Академии наук СССР

Поступило

24 XII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, **6**, 9 (1949).
- ² М. Calvin, E. G. Cockbain, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **32**, 1436, 1443 (1936); *ibid.*, **34**, 1191 (1938).
- ³ А. Н. Cook, J. Chem. Soc., **1938**, 1761, 1768, 1774.
- ⁴ Н. Носк, Н. Кропф, J. prakt. Chem. **9**, 173 (1959).
- ⁵ К. Тамаги, Т. Shimada, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 141 (1958).
- ⁶ А. Т. Вартамян, И. А. Карпович, ЖФХ, **32**, 178, 274, 543 (1958); D. D. Eley, Res. appl. Ind., **12**, 293 (1959).
- ⁷ А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих и др., ДАН, **128**, 312 (1959).
- ⁸ А. А. Берлин, Хим. и технол. полимеров, № 7—8, 139 (1960).
- ⁹ Н. Н. Семенов, Хим. и технол. полимеров, № 7—8, 196 (1960).
- ¹⁰ С. З. Рогинский, Хим. наука и пром., № 2, 138 (1957).
- ¹¹ А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, № 9, 1689.
- ¹² М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов и др., Международный симпозиум по макромолек. химии 14—18 июня 1960 г. Сборн. докл. и реф., Секция 3, 1960, стр. 85.
- ¹³ G. M. Schwab, N. Theophilides, J. phys. Chem., **50**, 427 (1946).
- ¹⁴ G. Riepnäcker, N. Hansen, Zs. anorg. u. allgem. Chem., **285**, 283 (1956); G. M. Schwab, G. Greger et al., Zs. phys. Chem., **15**, 363 (1959).

* Результаты настоящей работы были должны чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинским 27 мая 1960 г. на Ученом Совете Института химической физики Академии наук СССР.