

Академик А. А. БАЛАНДИН и Г. В. ИСАГУЛЯНЦ

**ОБ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ ДЕКАЛИНА И ЦИКЛОГЕКСАНА
ПРИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ НАД ОКИСНЫМ
И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ КАТАЛИЗАТОРАМИ**

В работе по кинетике дегидрогенизации гидроароматических углеводородов над хромовым катализатором нам пришлось встретиться с интересным фактом, который позволяет судить о механизме протекания этой реакции с точки зрения мультиплетной теории катализа и помогает внести ясность в вопрос об ориентации циклических молекул к поверхности катализаторов при дегидрогенизации углеводородов, что очень важно для суждения о структуре мультиплетного активированного комплекса этой важнейшей каталитической реакции.

Мы исследовали скорость дегидрогенизации декалина над хромовым окисным катализатором, приготовленным по методу, данному в работе (1). Носителем служил асбест, занимавший 80% по весу. Опыты велись методически совершенно так же, как в предыдущих работах (2). Дегидрогенизация декалина велась параллельно с дегидрогенизацией циклогексана. Константы углеводородов были следующие: циклогексан т. кип. 79,5—79,8° С. ($p=738$ мм), $n_D^{20} = 1,4262$; декалин т. кип. 189,5—191°, $n_D^{20} = 1,4740$, $d_4^{20} = 0,8843$. Константы декалина соответствуют примерно эквимолекулярной смеси цис- и транс-изомеров. Декалин пропусклся со скоростью 0,0092 мол./10 мин. и должен был давать при полной дегидрогенизации 1030 мл $H_2/10$ мин. Циклогексан пропусклся с эквимолекулярной скоростью и должен был давать 635 мл $H_2/10$ мин. при полной дегидрогенизации. В течение опытов активность катализатора не менялась. Скорость реакции измерялась по объему газа, который представлял собой водород 97—98% чистоты (по данным газового

Таблица 1

Дегидрогенизация циклогексана над хромовым катализатором (длина слоя 5 см, количество катализатора 1,5 г; $A_1=635$ мл $H_2/10$ мин., $Q=26000$ кал/моль)

№№ опытов	Т-ра в °С	t	% превращения
248	423	10	1,6
245	444	18,4	2,9
247	471	37	5,8
249	477	35	5,5
246	486	49	7,7

Таблица 2

Дегидрогенизация декалина над хромовым катализатором (длина слоя 5 см, количество катализатора 1,5 г; $A_1=1030$ мл $H_2/10$ мин., $Q=26000$ кал/моль)

№№ опытов	Т-ра в °С	t	% превращения
254	396	7	0,7
255	419	13,5	1,3
253	438	28,5	2,8
252	460	38	3,7
251	475	55	5,4

анализа). Результаты опытов даны в табл. 1 и 2. m означает скорость выделения газа НТД в мл/10 мин. Из табл. 1 и 2 видно, что при одинаковых температурах декалин выделяет больше водорода, но поскольку превращения обоих углеводородов практически совпадают, поскольку каждая молекула декалина при дегидрогенизации дает 5 молекул водорода против 3, которые дает молекула циклогексана. Обе реакции подчиняются уравнению Аррениуса. На рис. 1 логарифмы процентов превращения, взятых из табл. 1 и 2, отложены против $1/T$. При этом прямая для циклогексана практически совпадает с прямой для декалина, что означает совпадение для обеих реакций величин энергий активации и констант действия.

Весьма интересно интерпретировать этот факт в свете представлений теории мультиплетов. Для дегидрогенизации циклических углеводородов известны две формы ориентации цикла к поверхности катализатора: плоская, данная в секстетной модели дегидрогенизации циклогексана, и реберная, при которой дегидрогенизация кольца должна протекать по дублетному индексу (¹). Обе эти модели, будучи применены к реакциям дегидрогенизации циклогексана и декалина, заставляют ожидать, что величины отношения скоростей обеих реакций будут различны.

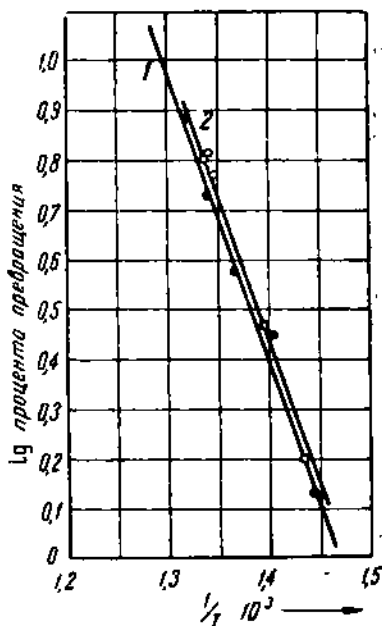


Рис. 1. 1 — декалин, 2 — циклогексан

Обратимся к модели реберной ориентации. Согласно дублетной схеме, дегидрогенизация циклогексана должна протекать как консеквативная реакция, состоящая из трех стадий, причем в каждой стадии отнимается одна молекула водорода. Для дегидрогенизации декалина тогда необходимо 5 таких последовательных стадий, причем в течение первых 3 стадий образуется тетралин и затем, путем дегидрогенизации тетралина, нафталин. Если принять во внимание, что тетралин дегидрируется много быстрее циклогексана (²)*, то скорость дегидрогенизации декалина, как консеквативной реакции, должна определяться

одной из первых 3 стадий, ведущих к дегидрогенизации первого кольца и к образованию тетралина. Такой лимитирующей стадией, повидимому, является отнятие первой молекулы водорода, после чего следует дальнейшая, быстрее протекающая дегидрогенизация, возможно, с участием необратимого катализа. При таком протекании реакции скорость дегидрогенизации декалина не должна существенно отличаться от скорости дегидрогенизации циклогексана.

Разберем теперь случай плоской ориентации. По мультиплетной теории при секстетной модели каталитически активными должны быть грани (111) гранецентрированной кубической решетки. Это недавно было доказано непосредственно рентгенографически А. М. Рубинштейном, Х. М. Миначевым и Н. И. Шуйкиным (³). Циклогексан располагается на каталитической поверхности, как показано на рис. 2, А. Для декалина тогда надо принять модель, изображенную на рис. 2, Б. Со-

* В работах (²) в части расчетов адсорбционных коэффициентов водорода z_3 вкраслась ошибка, не меняющая принципиально существа дела; исправленные числовые данные будут помещены в Изв. АН СССР, ОХН.

гласно этим моделям, циклогексан занимает 6 атомов катализатора, а декалин 10. Тогда на одной и той же каталитической поверхности может разместиться больше молекул циклогексана, чем декалина; кроме того, как показал Лангмюр (4), с увеличением числа атомов

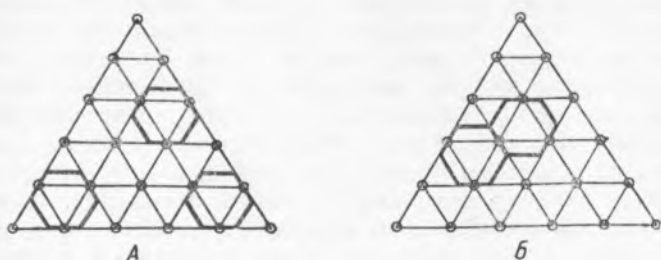


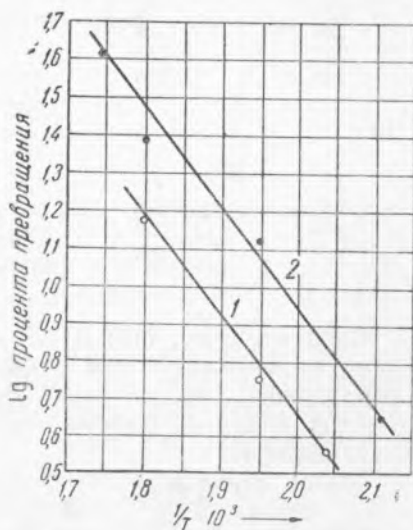
Рис. 2. А — циклогексан, Б — декалин

адсорбента, занимаемых молекулой адсорбирующегося вещества, сильно уменьшается плотность заполнения поверхности. Например, если молекула занимает 5 атомов адсорбента, то поверхность может быть занята на 50%, а если молекула занимает 9 атомов адсорбента, то процент заполнения уменьшается до 25. Отсюда очевидно, что дегидрогенизация циклогексана при плоской ориентации должна протекать значительно быстрее, чем дегидрогенизация декалина (считая на процент превращения, приблизительно в 2—3 раза). Для такого вывода нет надобности предполагать существование значительной по величине, однородной активной поверхности; положение не изменяется, если считать, что каталитическая поверхность состоит из отдельных небольших активных участков, «островков». Существование последних было сделано вероятным в работе одного из нас и Г. М. Марукян (5) для дегидрогенизации моно-, ди- и триалкилбензолов над медно-хромовым катализатором, в котором была найдена кристаллическая решетка меди. В настоящем случае, если активная поверхность никелевого катализатора состоит из таких отдельных островков, указанное выше различие в количествах адсорбированных молекул циклогексана и декалина сохраняется, что для островков из 21 атома Ni иллюстрируется рис. 2, А и Б.

Из сказанного ясно, что при секстетном механизме и плоскостной ориентации не может наблюдаться равенства в скоростях дегидрогенизации для обоих углеводородов, и циклогексан должен дегидрироваться с большей скоростью, чем декалин.

Чтобы подтвердить справедливость наших представлений, необходимо было сравнить скорость дегидрогенизации обоих углеводородов на металлическом катализаторе. Подобного рода сравнительных данных нам не удалось найти в литературе, и мы решили провести специальное исследование.

Воспользовавшись любезно предоставленным нам А. М. Рубинштейном образцом никелевого катализатора, мы совместно с Н. А. Прибыт-



[Рис. 3. 1 — декалин, 2] — циклогексан

ковой провели измерение скоростей дегидрогенизации циклогексана и декалина в идентичных условиях, причем непосредственно после дегидрогенизации циклогексана были проведены опыты с декалином. Катализатор был взят в количестве 20 г, длина слоя составляла 20 см. Скорости пропускания углеводородов были эквимолекулярны и весьма близки к скоростям, которыми мы пользовались при работе с этими углеводородами над хромовым катализатором. Результаты опытов даны в табл. 3. Данные таблиц изображены графически на рис. 3. По оси ординат отложены логарифмы процента превращения, а по оси абсцисс — обратные абсолютные температуры. Прямая для декалина расположена параллельно прямой для циклогексана, что свидетельствует о равенстве величин кажущихся энергий активации. Величина энергии активации характерна для никелевого катализатора на пористом носителе и равна 12 500 кал/моль. Прямая декалина расположена значительно ниже прямой циклогексана, что говорит о том, что на металлическом катализаторе декалин дегидрируется приблизительно в 2 раза медленнее, чем циклогексан (опыты №№ 260 и 259).

Таблица 3

Дегидрогенизация над никелевым катализатором

№№ опыто :	Т-ра в °С	Скорость пропускания в мл Н ₂	t	% превращения
Циклогексан				
258	200	700	28	4,0
259	238	760	97	12,8
257	300	670	273	41,0
263	280	615	148	24,0
Декалин				
261	218	1120	40	3,6
260	238	1200	67	5,6
262	280	1150	170	14,8

Следовательно, опыты по дегидрогенизации декалина и циклогексана на металлическом катализаторе подтвердили высказанные выше соображения о соотношении скоростей дегидрогенизации обоих углеводородов в случае плоскостной ориентации их молекул к поверхности катализатора.

Таким образом, в обоих случаях — и на окисном и на металлическом катализаторе — предсказанные на основании мультиплетной теории соотношения скоростей дегидрогенизации циклогексана и декалина подтверждены экспериментально, что убедительно говорит в пользу реберной ориентации циклических молекул относительно поверхности окисных катализаторов и плоскостной ориентации относительно поверхности металлических катализаторов при дегидрогенизации.

Поступило
2) XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Баландин и И. И. Брусов, ЖОХ, 7, 35 (1937). ² А. А. Баландин и Г. В. Исагулянц, ДАН, 63, № 2, № 3 (1948). ³ А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН, 62, 497 (1948). ⁴ J. Langmuir, J. Chem. Soc. 511 (London) (1940). ⁵ А. А. Баландин и Г. М. Марукян, ДАН, 55, 219 (1947).