Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ХИМИЯ

Академик А. А. БАЛАНДИН, А. А. ТОЛСТОПЯТОВА и В. А. ФЕРАПОНТОВ

ДВУОКИСЬ ЦИРКОНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ И ДЕГИДРАТАЦИИ

Цирконий является распространенным элементом, его содержание в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-3}$%, однако каталитические свойства его мало изучены. Известно, что двуокись циркония проводит каталитические реакции дегидрогенизации и дегидратации спиртов (1), дегидрогенизацию муравьиной кислоты (1), дегидратацию спиртов в присутствии аммиака с образованием аминов (1), проводит синтез винилхлорида из $CH \equiv CH$ и HCl (3), гидролиз C_6H_5Cl, C_6H_5Br (2). Двуокись циркония применяется как компонент в смешанных катализаторах в синтезе аммиака (3), при гидрогенизации диизобутилена (3), при дегидроциклизации углеводородов (3), при каталитической этерификации спиртов (4), в синтезе метанола из CO и H_2 (3), в синтезе HCN из CO и NH_3 (3), при конденсации ацетилена и аммиака в ацетонитрил (5), при окислении аммиака (3), метана (3) и этилового спирта (3).

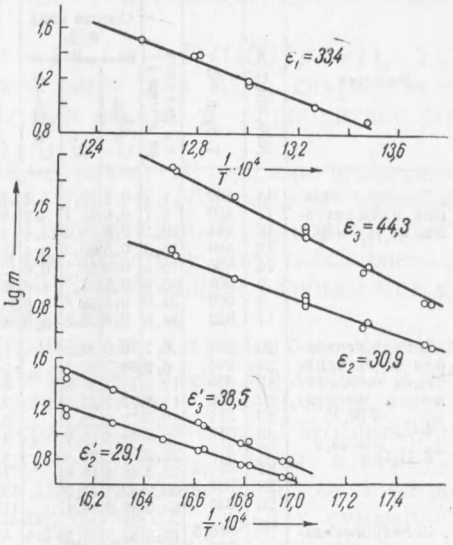


Рис. 1

В настоящей статье описываются каталитические свойства двуокиси циркония в реакциях дегидрогенизации циклогексана, а также дегидрогенизации и дегидратации изопропилового и этилового спиртов.

Двуокись циркония готовилась осаждением гидроокиси циркония из азотнокислой соли (ч.д.а.) аммиаком. Осадок отмывался до отсутствия в нем NO_3'. Гидроокись дегидратировалась при 200° в каталитической трубке в токе воздуха; аппаратура — обычная проточная система (7,8) с автоматической подачей жидкости (0,72 мл в 3 мин.). Применялись три образца двуокиси циркония одного и того же способа приготовления. На первом образце (7 мл, длина слоя 5 см) определялась энергия активации дегидрогенизации циклогексана (см. табл. 1 А). На втором образце (4,4 мл, длина слоя 2,6 см) определялись энергии активации реакции дегидрогенизации и дегидратации изопропилового и этилового спиртов (см. табл. 1 Б и В). На третьем образце (4,4 мл, длина слоя 2,6 см) были поставлены опыты со смесями изопропиловый спирт — ацетон для определения относительных адсорбционных коэффициентов (табл. 2). Кинетические опыты ставились так, чтобы превращение циклогексана и спиртов составляло не более 30%. Ввиду небольшого процента превращения можно поря-

док реакции считать нулевым и находить энергии активации ε из объема газа m (в миллилитрах за 3 мин.), а не из констант скорости. Прямые Аррениуса, служащие для определения ε, изображены на рис. 1. Константы взятых веществ следующие: циклогексан n_D^{20} 1,4266, d_4^{20} 0,7788; изопропиловый спирт 97,8% d_4^{20} 0,7950, n_D^{20} 1,3785; этиловый спирт 98,8% d_4^{20} 0,7880, n_D^{20} 1,3625; ацетон d_4^{20} 0,7929, n_D^{20} 1,3600. Опыты нумеровались в порядке их проведения.

Для данных реакций получены следующие значения энергий активации ε (в ккал/моль):

$$C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2; \quad \varepsilon_{1,H_2} = 33{,}4; \quad \text{изо-}C_3H_7OH = (CH_3)_2CO + H_2; \quad \varepsilon_{2,H_2} = 30{,}9;$$

$$\text{изо-}C_3H_7OH = C_3H_6 + H_2O; \quad \varepsilon_{3,H_2O} = 44{,}3;$$

$$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2; \quad \varepsilon_2'_{,H_2} = 29{,}1; \qquad C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O; \quad \varepsilon_3'_{,H_2O} = 38{,}5.$$

Таблица 1

Каталитические свойства ZrO_2

Реакции	№№ опытов	Т-ра в °С	m_0 (мл газа за 3 мин.)	Состав газа в %			m_{H_2}	m_{H_2O}
				C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+1}		
А. Дегидрогенизация циклогексана. $\varepsilon_{1,H_2} = 33{,}4$	11	469	7,7	0,5	95,1	4,4	7,3	
	18	480	9,7	0,6	95,7	3,7	9,3	
	16	481	10,1	0,6	95,3	4,1	9,6	
	12	496	15,3	0,3	99,3	0,4	15,2	
	14	496	15,4	0,3	99,1	0,6	15,2	
	8	508	26,0	0,5	97,7	1,8	25,4	
	9	509	24,9	0,3	98,8	0,8	24,6	
	17	522	34,5	0,9	98,8	0,3	34,1	
Б. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта. $\varepsilon_{2,H_2} = 30{,}9$; $\varepsilon_{3,H_2O} = 44{,}3$	20	297	6,7	70,0	30,0		2,0	4,7
	24	298	6,9	68,2	31,8		2,2	4,7
	19	305,5	12,3	73,2	26,8		3,3	9,0
	22	306	11,1	73,5	26,5		3,0	8,1
	23	314	22,3	72,3	22,7		5,0	17,3
	25	314	22,8	78,3	21,7		4,9	17,9
	27	314	20,2	78,2	21,8		4,4	15,8
	21	323,5	38,3	81,4	18,6		7,1	31,2
	28	332,5	60,9	82,1	17,9		10,9	50,0
	26	333	65,0	81,9	18,1		11,8	53,2
В. Дегидрогенизация и дегидратация этилового спирта. $\varepsilon'_{,2H_2} = 29{,}1$; $\varepsilon_{2,H_2O} = 38{,}5$	30	316,5	10,5	54,3	43,3	2,4	4,6	5,9
	34	317	10,2	54,4	43,1	2,5	4,5	5,7
	31	322	14,3	60,0	39,8	0,2	5,7	8,6
	29	322,5	13,9	60,1	39,7	0,2	5,5	8,4
	37	328	19,3	61,6	38,1	0,3	7,4	11,9
	33	329	19,7	62,7	37,1	0,1	7,3	12,4
	32	334	25,3	63,9	35,5	0,6	9,1	16,2
	36	341,0	34,6	65,2	34,8	0,0	12,1	22,5
	38	348	41,7	65,7	34,3	0,0	14,3	27,4
	35	348,5	46,7	66,0	34,0	0,0	15,9	30,8

Дегидрогенизация циклогексана (см. табл. 1 А). Кинетические опыты проводились при 480—522°. В газообразных продуктах в основном обнаружен водород (95—99%), в небольшом количестве предельные углеводороды (до 4%) и непредельные углеводороды (< 1%). Максимальный процент дегидрогенизации циклогексана наблюдался при 563° и объемной скорости 2,1 $час^{-1}$ и составлял 39%, причем газ содержал 96% H_2, 3% непредельных и 1% предельных углеводородов.

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта (см. табл. 1 Б). Двуокись циркония при 297—333° ведет в основном на 70—90% реакцию его дегидратации и на 10—30% — реакцию его дегидрогенизации. При температуре 376° суммарный процент превращения составлял 97,5% при объемной скорости 3,2 $час^{-1}$. При анализе газа обнаружены только непредельные углеводороды и водород. Следовательно, на двуокиси циркония идут только две вышеуказанные реакции без побочных процессов.

Дегидрогенизация и дегидратация этилового спирта (см. табл. 1 В). Этиловый спирт проводился над двуокисью циркония при температуре 316—348°. В газообразных продуктах, кроме непредельных, которых было от 54 до 66%, и водорода 34—43%, были предельные углеводороды, до 2,5%, которые, видимо, получились за счет гидрирования непредельных углеводородов водородом. При расчете объемов водорода m_{H_2} и непредельных m_{H_2O} включался водород и непредельные, пошедшие на образование предельных углеводородов. Из табл. 1 видно, что для спиртов ZrO_2

является преимущественно дегидратирующим катализатором. В согласии с теорией $\varepsilon_{2,H_2} \approx \varepsilon'_{2,H_2}$; однако $\varepsilon_{3,H_2O} < \varepsilon'_{3,H_2O}$, что еще требует выяснения.

Опыты со смесями изопропиловый спирт — ацетон (см. табл. 2). Адсорбционные коэффициенты определялись по ([8]), для

Таблица 2

Опыты со смесями изопропиловый спирт — ацетон при 311°

№№ опытов	Спирт в смеси в мол. %	m_0 (мл газа за 3 мин.) (н. т. д.)	Состав газа в %		m_{H_2O}	m_{H_2}	z
			C_nH_{2n}	H_2			
39	100	23,0	78,4	21,6	18,03	4,97	
40	49,3	5,6	85,3	14,7	4,77	0,83	5,0
41	100	23,1	78,5	21,5	18,11	4,95	
42	73,7	12,5	86,8	13,2	10,85	1,65	5,7
43	100	22,6	78,3	21,7			
						Средн. . . .	5,3

Таблица 3

Влияние степени дисперсности ZrO_2 на его активность при 312° по изопропиловому спирту

№№ опытов	Дисперсность в мм	m_0 (мл газа за 3 мин.) (н. т. д.)	Состав газа в %	
			C_nH_{2n}	H_2
44	1—2	22,5	77,5	22,5
45	0,5—1	23,0	78,0	22,0
46	0,2—0,5	22,8	77,8	22,2
47	0,09—0,04	22,3	77,5	22,5

расчетов использована формула $z = (m_0/m - 1)/(100/p - 1)$, где m_0 — объем газа в миллилитрах за 3 мин. для 100% спирта; m — объем газа в миллилитрах за 3 мин. для смеси; p — процентное содержание спирта в исходной смеси.

При 311° ставились опыты с 100% спиртом и смесями изопропиловый спирт — ацетон, содержавшими 26,3 и 50,7 мол.% ацетона. Скорость пуска 0,52 мл в 3 мин. Относительный адсорбционный коэффициент ацетона по выделившемуся водороду получился равным $z = 5{,}3$. При таких величинах не может быть большой разницы между кажущейся и истинной энергиями активации.

Влияние степени дисперсности двуокиси циркония на скорости реакции разложения изопропилового спирта. Второй образец катализатора измельчался, просеивался и при температуре 312° измерялась активность его фракций по изопропиловому спирту. Результаты опытов сведены в табл. 3. Как видно из таблицы, изменение дисперсности ZrO_2 (от 1—2 до 0,04 мм) не изменяет скорости реакции; во всех случаях суммарное превращение составляет около 10%. Следовательно, работа велась в кинетической области, тем более, что величины полученных энергий активаций (30—40 ккал/моль) не соответствуют диффузионной области, где получаются небольшие значения энергий активации.

Определение энергий связи реагирующих атомов с атомами катализатора. По данным, полученным в работе, можно рассчитать энергии связи углерода $Q_{СК}$, водорода $Q_{НК}$ и кислорода $Q_{ОК}$ с атомами катализатора, а также адсорбционные потенциалы q по методу, предложенному А. А. Баландиным ([9]) и примененному для тех же реакций на окиси хрома ([10]). Накопление данных в этом направлении имеет значение для разработки теории подбора катализаторов. Согласно мультиплетной теории, высоты энергетических барьеров равны, соответственно: для дегидрогенизации углеводородов $E_1 = -2Q_{СН} + 2Q_{СК} + 2Q_{НК}$, для дегидрогенизации спиртов $E_2 = -Q_{СН} - Q_{ОН} + Q_{ОК} + Q_{СК} + 2Q_{НК}$ и для дегидратации спиртов $E_3 = -Q_{СН} - Q_{СО} + Q_{ОК} + Q_{НК} + 2Q_{СК}$. При решении этих уравнений получается:

$$\begin{aligned} Q_{СК} &= {}^1/_2\,[{}^1/_2 E_1 + (E_3 - E_2) + Q_{СО} + Q_{СН} - Q_{ОН}], \\ Q_{НК} &= {}^1/_2\,[(E_2 - E_3) + {}^1/_2 E_1 + Q_{СН} + Q_{ОН} - Q_{СО}], \\ Q_{ОК} &= {}^1/_2\,[(E_2 + E_3) - {}^3/_2 E_1 + Q_{СО} + Q_{ОН} - Q_{СН}]. \end{aligned} \qquad (1)$$

Адсорбционные потенциалы будут равны, соответственно:

$$q_1 = 2Q_{CK} + 2Q_{HK};\quad q_2 = Q_{CK} + 2Q_{HK} + Q_{OK};\quad q_3 = 2Q_{CK} + Q_{HK} + Q_{OK}.$$

Энергия активации $\varepsilon \simeq -{}^3/_4 E$. В табл. 4 приведены результаты расчетов энергий связи из энергий активаций, экспериментально определенных в настоящей работе. Если справедливы уравнения (1); то q должно быть меньше $s/2$ — полусуммы энергий связи, разрывающихся и образующихся в молекулах при данной реакции; действительно, здесь $q_1 = 129{,}5 < 159 = s/2$; $q_2 = 156{,}2 < 190 = s/2$; $q_3 = 101{,}0 < 154 = s/2$. Полученные результаты позволяют построить вулканообразные кривые и их секущие по методу, данному ранее (9) (см. рис. 2). В согласии с теорией величины E оказываются расположенными до максимума.

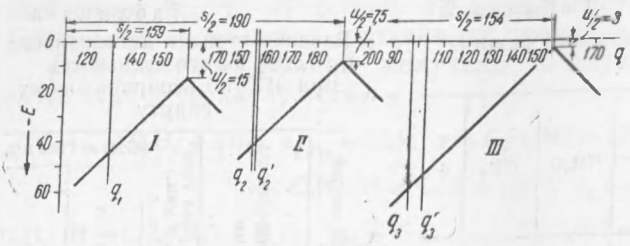


Рис. 2

Средние значения энергий связи C, H и O на ZrO_2 ($Q_{HK} = 59{,}9$; $Q_{CK} = 4{,}8$; $Q_{OK} = 31{,}5$, см. табл. 4) довольно близки к значениям, найденным термохимическим путем для никеля (11) ($Q_{HNi} = 53{,}0$; $Q_{CNi} = 7{,}0$ и $Q_{ONi} = 59{,}0$, кроме связи Q_{OK}), а также близки к значениям, полученным кинетическим путем на окиси хрома ($Q_{HK} = 56{,}3$; $Q_{CK} = 6{,}0$ и $Q_{OK} = 69{,}5$; опять кроме связи Q_{OK}, где расхождения больше).

Таблица 4

Энергии связи с катализатором Q_{AK} и адсорбционные потенциалы q на ZrO_2 в ккал/моль

ε_1-дегидрогениз. углеводорода	ε_2-дегидрогениз. спирта	ε_3-дегидратация спирта	Q_{HK}	Q_{CK}	Q_{OK}	q_1	q_2	q_3
C_6H_{12}	i-C_3H_7OH							
33,4	30,9	44,3	61,3	3,5	29,8	129,6	155,9	98,1
C_6H_{12}	C_2H_5OH							
33,4	29,1	38,5	58,6	6,1	33,2	129,4	156,5	104,0
		Средн...	59,9	4,8	31,5	129,5	156,2	101,0

В настоящей работе проведено количественное исследование каталитических дегидрирующих и дегидратирующих свойств двуокиси циркония и найдено, что двуокись циркония является катализатором дегидрогенизации циклогексана. Найдены энергии связи с катализатором.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Сабатье, Катализ в органической химии, Л., 1932. [2] L. Chalkley, J. Am. Chem. Soc., 51, 2489 (1929). [3] С. Беркман, Д. Моррел, Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, М., 1949. [4] М. М. Котон, ЖОХ, 7, 2188 (1937). [5] А. Е. Чичибабин, ЖРХО, 47, 703 (1915). [6] А. А. Баландин, ЖФХ, 4, 257 (1933). [7] А. Х. Борк, А. А. Толстопятова, ЖФХ, 12, № 2—3, 246 (1938). [8] А. А. Баландин, ЖОХ, 12, 160 (1942). [9] А. А. Баландин, ЖОХ, 16, 793 (1946). [10] А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, ДАН, 94, 49 (1954). [11] А. А. Баландин, ЖОХ, 12, 337 (1942).