

К. В. ТОПЧИЕВА и Г. М. ПАНЧЕНКОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ  
ВОДОРОДА В БЕНЗИНАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА  
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 16 VII 1946)

С. С. Наметкин и Л. Н. Абакумовская<sup>(1)</sup> впервые обратили внимание на уменьшение содержания непредельных в результате перераспределения водорода в смеси углеводородов в присутствии серной кислоты. Диспропорционирование водорода происходит и в присутствии синтетических алюмосиликатов, как это видно из численных результатов работы Гайера<sup>(2)</sup>.

А. В. Фрост и сотрудники<sup>(3)</sup> показали, что понижение содержания непредельных в присутствии алюмосиликатных катализаторов обусловливается насыщением их водородом, который освобождается при образовании обедненных водородом тяжелых полимеров в процессе закоксовывания некоторой части бензина на катализаторе. А. В. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост<sup>(4)</sup> нашли, что диспропорционирование водорода на этих катализаторах идет приблизительно как реакция первого порядка. С помощью теории ансамблей Кобозева<sup>(5)</sup> ими показано, что в случае алюмосиликатных катализаторов, получаемых осаждением алюминия на силикагель, активный каталитический центр состоит из 2 атомов алюминия.

Задачей данной работы было выяснение влияния состава и способа приготовления катализатора на его активность при реакции диспропорционирования водорода в бензине термического крекинга, а также кинетики процесса. Алюмосиликатные катализаторы, примененные в настоящей работе, готовились не адсорбцией ионов алюминия на силикагеле (как это делалось в работе<sup>(4)</sup>), а совместным перемешиванием гелей алюминия и кремневой кислоты.

В дальнейшем различным соотношениям окиси алюминия и окиси кремния будут соответствовать различные номера катализаторов (табл. 1).

Активность катализатора на облагораживание оценивалась по понижению иодного числа бензина после пропускания его над катализатором. Для опытов по облагораживанию бензина исследовалась бензиновая фракция 100—150° С, отогнанная на кубиках Гадаскина от товарного автомобильного крекинг-бензина.

Групповой состав фракций бензина приведен в работе<sup>(4)</sup>. Температура, при которой производилось исследование, соответствовала 400, 350 и 260° С, время рабочего пробега между двумя регенерациями равнялось одному часу, объемная скорость 0,7 объема бензина на 1 объем катализатора в час. Результаты исследования приведены в табл. 2, в которой иодное число — среднее из 4 определений для 2 параллельных опытов.

Для выяснения кинетического уравнения процесса облагораживания бензина были поставлены опыты по изучению влияния изменения объемной скорости пропускания сырья на изменение иодных чисел

Таблица 1

Катализатор	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	100	0
II	90	10
III	84	16
IV	70	30
V	50	50
VI	0	100

Таблица 2

Иодные числа бензина после пропускания его над катализатором		Катализатор					
Температура, °С		I	II	III	IV	V	VI
260		81	62	51	44	58	77
350		81	43	31	22	49	73
400		82	41	24	16	33	65—66

полученного бензина с концом кипения 150° С. Оказалось, что скорость реакции подчиняется уравнению реакции первого порядка, которое для рассматриваемого случая может быть записано в следующей форме:

$$K = v 2,303 \lg \frac{J_0}{J_x}, \quad (1)$$

где  $v$  — объемная скорость,  $J_0$ ,  $J_x$  — иодные числа бензина до и после опыта, величина которых пропорциональна концентрации непредельных углеводородов в бензине. Результат расчета по уравнению (1) приводим в табл. 3.

Таблица 3

Константы скорости при 400° С

Объемная скорость \ Катализатор	II	III	IV	V	I
0,4	—	0,850	0,995	0,5167	Не активен
0,5	0,443	0,799	1,087	0,5208	
0,6	0,4628	0,832	1,046	0,5157	
0,7	0,4635	0,847	1,127	0,5256	
0,8	0,443	0,788	1,147	0,5156	
1,0	0,4503	0,807	1,126	0,5320	
1,5	—	0,894	1,202	0,5085	
$K_{\text{средн}}$	0,4526	0,821	1,088	0,5192	

Из табл. 3 видно, что константа скорости хорошо сохраняет свое постоянное значение в изученном интервале объемных скоростей. Несколько отличные значения  $K$  для скорости 1,5 объясняются трудностью экспериментального характера — невозможностью поддерживать температуру постоянной. При вычислении средних значений  $K$  величины, относящиеся к скорости 1,5, поэтому не были приняты в расчет.

Такого же типа уравнение было предложено А. В. Фростом, В. М. Грязновым и В. В. Коробовым для процесса облагораживания бензина над катализаторами, полученными гидролизом адсорбированного сульфата алюминия на силикагель.

На рис. 1 представлены кривые изменения иодных чисел по скоростям для различных катализаторов при температуре 400° С. Кривые изменения иодных чисел по скоростям во всех образцах катализаторов, за исключением катализатора VI, идут симбатно, подчиняясь уравнению (1).

Важно заметить, что в то время как чистый SiO<sub>2</sub> каталитически не активен, чистый Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (катализатор VI) снижает иодное число

исходного бензина при температуре 400° С с 80 до 65, что позволяет утверждать, что чистая окись алюминия активна.

Изучение кинетики диспропорционирования водорода над чистым  $Al_2O_3$ , проведенное в интервале скоростей 0,5—1,0, практически не

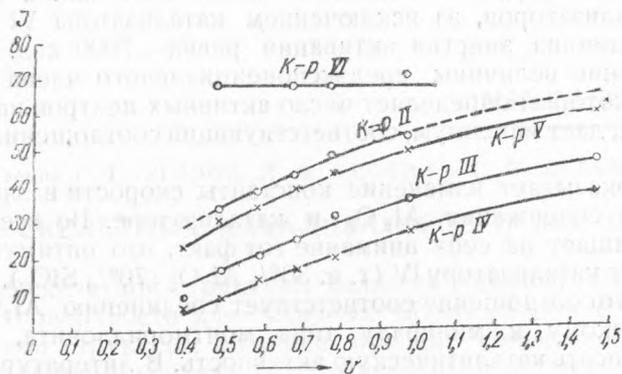


Рис. 1

изменяет иодного числа (65—66), а следовательно, исключает возможность применения уравнения (1) для этого процесса. Кинетика диспро-

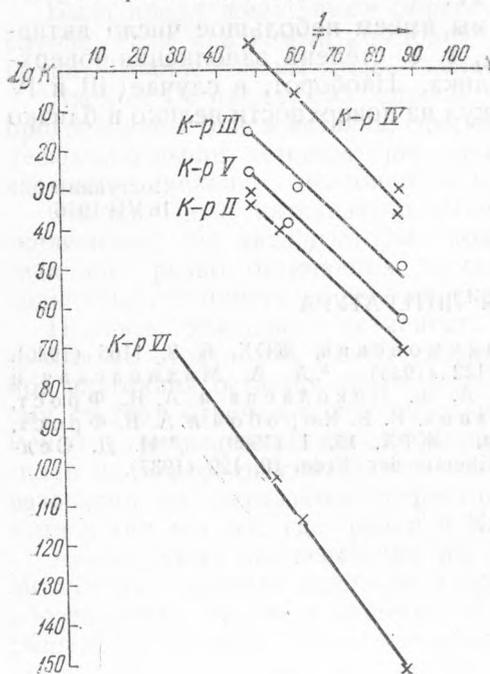


Рис. 2

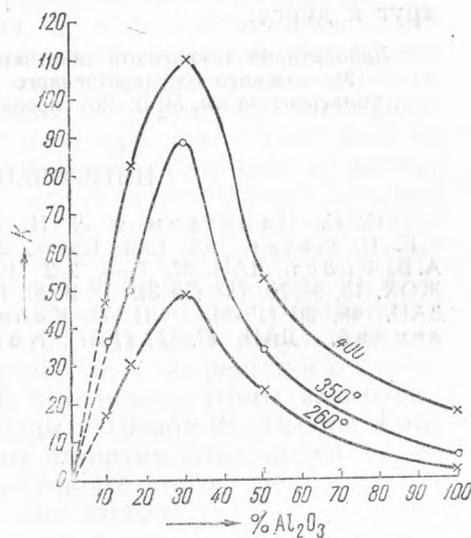


Рис. 3

порционирования водорода над чистым  $Al_2O_3$  требует дополнительного исследования.

Из рис. 1 следует, что наиболее активны катализаторы III и IV, содержащие в своем составе, соответственно, 16%  $Al_2O_3$  : 84%  $SiO_2$  и 30%  $Al_2O_3$  : 70%  $SiO_2$ . Наиболее активен катализатор IV, который при скорости 0,5 снижает иодное число в 9 раз. Катализаторы же II и V, несмотря на очень большое различие в содержании  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , очень близки по своей активности. Последнее обстоятельство будет объяснено позднее.

Как видно из рис. 2, зависимость скорости реакции от температуры подчиняется уравнению вант-Гоффа; следовательно, реакция лежит в кинетической области.

Значение величины энергии активации, вычисленное на основании этих кривых, в среднем колеблется около 4300 кал. и не зависит от состава катализаторов, за исключением катализатора VI ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), для которого величина энергии активации равна  $\sim 7000$  кал.

Определение величины предэкспоненциального члена в уравнении Аррениуса, который определяет число активных центров на поверхности катализатора, дает максимум, соответствующий соотношению  $30\% \text{Al}_2\text{O}_3 : 70\% \text{SiO}_2$ .

Рис. 3 показывает изменение константы скорости в зависимости от процентного содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в катализаторе. Во всех изотермах (рис. 3) обращает на себя внимание тот факт, что оптимум активности соответствует катализатору IV (т. е.  $30\% \text{Al}_2\text{O}_3 : 70\% \text{SiO}_2$ ). Расчет показывает, что это соотношение соответствует соединению  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , по составу близкому к минералу типа монтмориллонита, которому и следует приписать каталитическую активность. В литературе<sup>(6)</sup> имеются некоторые указания на возможность частичного образования монтмориллонита при указанных выше условиях.

Возвращаясь к анализу кривых зависимости активности катализаторов от их состава (рис. 1 и 3), легко объяснить причину близости катализаторов попарно II, V и III, IV.

Очевидно, что в случае II и V мы имеем небольшое число активных молекул состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , т. е. степень заполнения поверхности активными молекулами невелика. Наоборот, в случае III и IV катализаторов число активных молекул на поверхности велико и близко друг к другу.

Лаборатория химической кинетики  
Московского государственного  
университета им. М. В. Ломоносова

Поступило  
16 VII 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. С. Наметкин и Л. Н. Абакумовская, ЖОХ, 6, 8, 1166 (1936).  
<sup>2</sup> F. H. Gauger, Ind. Eng. Chem., 25, 1122 (1933). <sup>3</sup> А. А. Михновская и А. В. Фрост, ДАН, 37, 7—8, 252 (1942); А. Ф. Николаева и А. В. Фрост, ЖОХ, 13, 9—10, 733 (1933). <sup>4</sup> В. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост, ДАН, 48, 36 (1945). <sup>5</sup> Н. И. Кобозев, ЖФХ, 13, 1 (1939). <sup>6</sup> И. Д. Седелецкий, ДАН, 17, 371 (1937); Noll, Chemie der Erde, 10, 129 (1937).