

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. ТОПЧИЕВА и Г. М. ПАНЧЕНКОВ

КРЕКИНГ КУМОЛА НАД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ
КАТАЛИЗАТОРАМИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 14 VII 1950)

В работе ⁽¹⁾ авторы исследовали кинетику крекинга кумола над тремя алюмосиликатными катализаторами различного состава и показали, что в реакции каталитического крекинга кумола бензол является конечным продуктом, и реакцию можно рассматривать как гетерогенную необратимую реакцию первого порядка.

Кинетика реакции подчиняется уравнению гетерогенной необратимой реакции 1-го порядка при условии, что реагирующее вещество адсорбируется слабо, а продукт реакции сильно. Известно, что кинетический метод является самым общим при оценке активности катализаторов.

Было показано, что активность указанных выше катализаторов растет по мере увеличения содержания в них окиси алюминия.

Настоящее сообщение является продолжением начатого ранее исследования по кинетике крекинга кумола над алюмосиликатными катализаторами различного состава.

Алюмосиликатные катализаторы, применяемые в настоящей работе, готовились так же, как и в предыдущей работе, совместным перемешиванием гелей гидрата окиси алюминия и кремневой кислоты ⁽²⁾. Состав их дается в табл. 1.

Кумол, применяемый для опытов, очищался фракционированием в колонке, имеющей 12 теоретических тарелок, и имел следующие константы: т. кип. 152,5°, $n_D^{20} = 1,4910$, $d_4^{20} = 0,8624$.

Исследование проводилось при температуре 400°. Время рабочего пробега между двумя регенерациями 1 час. Объемная скорость изменениялась в интервале 0,5—2,0 объема кумола на 1 объем катализатора в час.

Степень превращения определялась по количеству непрореагировавшего кумола. Кинетика крекинга кумола над указанными алюмосиликатными катализаторами описывается уравнением, выведенным одним из нас ⁽³⁾ для случая, когда реагирующее вещество адсорбируется слабо, а продукт реакции сильно:

$$K = n_0 \frac{bl}{B} [-\ln(1-x) - x]; \quad (1)$$

здесь $K = k' S_0$, где k' — истинная константа скорости реакции; S_0 — площадь катализатора на единицу длины слоя по направлению потока;

B — алгебраическая сумма произведений стехиометрических коэффициентов на адсорбционные коэффициенты продуктов реакции; *b* — коэффициент адсорбции исходного вещества; *l* — длина реакционной зоны (равная длине слоя катализатора); *n₀* — число граммолекул кумола, поступающих в начало реакционной зоны в час; *x* — количество прореагировавшего кумола в относительных единицах.

Таблица 1

Состав катализатора в %		<i>v</i>	<i>n₀</i>	<i>x</i>	<i>1-x</i>	<i>n₀x</i>	$-n_0 2,3 \lg(1-x)$	<i>K'</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>							
10	90	0,7	0,1046	0,369	0,631	0,039	0,047	0,0075
		1,0	0,15	0,298	0,702	0,045	0,053	
		1,5	0,225	0,248	0,752	0,056	0,064	
		0,5	0,087	0,58	0,42	0,05	0,075	
		0,7	0,119	0,527	0,473	0,063	0,089	
		0,8	0,136	0,485	0,515	0,066	0,09	
16	84	1,0	0,172	0,459	0,541	0,079	0,106	0,026
		1,5	0,258	0,381	0,619	0,098	1,124	
		2,0	0,339	0,335	0,665	0,114	0,138	
		0,7	0,125	0,685	0,315	0,086	0,145	
		1,0	0,178	0,637	0,363	0,114	0,181	
30	70	1,5	0,27	0,562	0,438	0,152	0,222	0,062
		2,0	0,359	0,52	0,48	0,187	0,263	
		0,7	0,125	0,66	0,34	0,082	0,135	
		1,0	0,177	0,592	0,408	0,105	0,156	
50	50	1,5	0,267	0,499	0,501	0,133	0,184	0,047
		2,0	0,359	0,48	0,52	0,172	0,234	
		1,0	0,178	0,527	0,473	0,0941	0,134	
72	28	1,5	0,27	0,458	0,542	0,124	0,165	0,0385
		2,0	0,359	0,414	0,586	0,149	0,192	
		0	100			Неактивен		
100	0					Неактивен		

Фактор адсорбции исходного вещества; *l* — длина реакционной зоны (равная длине слоя катализатора); *n₀* — число граммолекул кумола, поступающих в начало реакционной зоны в час; *x* — количество прореагировавшего кумола в относительных единицах.

Обозначая

$$K \frac{B}{bl} = K'$$

выражение (1) можно записать в следующей форме:

$$K' = n_0 [-\ln(1-x) - x]. \quad (2)$$

В табл. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные данные по крекингу кумола при 400° над алюмосиликатными катализаторами с различным содержанием окиси алюминия и окиси кремния (*v* — объемная скорость кумола — объем кумола на 1 объем катализатора в час).

Уравнение (2) в координатах *y* = *n₀x*, *z* = *n₀ln(1-x)* дает прямую линию. Это использовано нами для проверки справедливости уравнения в данном случае и для графического определения кажущейся константы скорости реакции.

Как видно из рис. 1, построенного на основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, уравнение (2) хорошо оправдывается для реакции крекинга кумола на всех применяемых катализаторах.

Это же уравнение, как было показано нами, хорошо применимо не только для крекинга кумола ⁽¹⁾, но и для крекинга газойлей ^{(4)*}.

В последней графе табл. 1 приведены значения кажущихся констант скоростей реакций, рассчитанные графическим путем с учетом поверхности катализатора. На рис. 2 показано изменение кажущихся констант скоростей в зависимости от различного процентного содержания окиси алюминия в катализаторах.

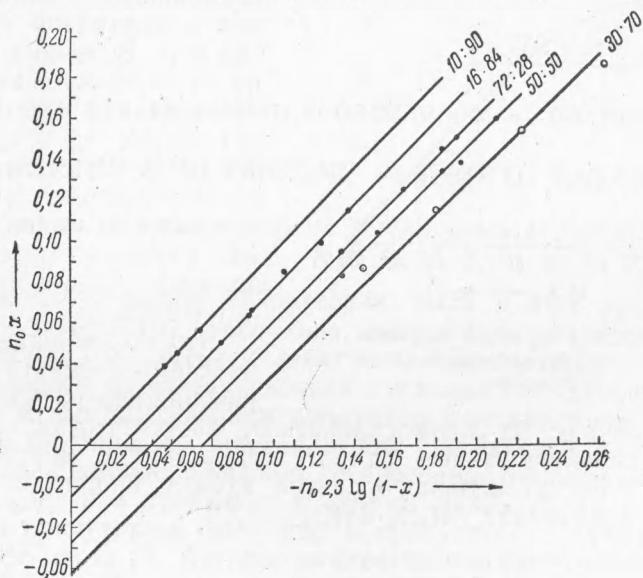


Рис. 1. Кинетика крекинга кумола над алюмосиликатными катализаторами различного состава. Цифры при прямых соответствуют весовому содержанию окиси алюминия (первая цифра) и окиси кремния в катализаторе. Точки представляют экспериментальные данные

Из рисунка видно, что наиболее активным из изученных катализаторов является катализатор, имеющий молекулярное отношение окиси кремния к окиси алюминия, равное 4.

Расчет и рентгенограммы ⁽⁵⁾ показывают, что это соотношение соответствует соединению типа монтмориллонита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Очевидно, что образование активных центров связано с появлением кристаллической структуры монтмориллонита.

К подобным выводам авторы пришли и для случая облагораживания бензина ⁽²⁾ на вышеуказанной серии катализаторов.

Однаковая зависимость активности катализаторов от различного состава Al_2O_3 и SiO_2 , для реакций крекинга кумола и перераспределения водорода в бензинах, изученных нами ранее, указывает на однотипность активных центров для обеих реакций.

Большой интерес представляло измерение поверхности и пористости применяемых нами алюмосиликатных катализаторов, а также чистых исходных окисей алюминия и кремния, так как знание величин и

* В недавно появившейся статье Т. В. Антипиной и А. В. Фроста ⁽⁶⁾ в цитировании работ Г. М. Панченкова допущена ошибка. Антипина и Фрост указали не то уравнение (уравнение (22)), которым в действительности надо пользоваться. Кроме того, приводимое ими уравнение (22) не является частным случаем уравнения (17) при значении $\beta = 1$. В действительности уравнение (17) является частным случаем более общих уравнений работы Г. М. Панченкова ⁽³⁾. Очевидно, это неправильное цитирование является каким-то недоразумением.

характера поверхности необходимо при изучении механизма действия катализаторов.

Вычисление поверхности алюмосиликатных катализаторов производилось по изотерме адсорбции паров метилового спирта. Результаты исследований показали, что наибольшую поверхность имеет окись кремния, у которой величина поверхности равна $550 \text{ м}^2/\text{г}$, наименьшую — окись алюминия с величиной поверхности $255 \text{ м}^2/\text{г}$. Величина же поверхности алюмосиликатных катализаторов в пределах точности метода $\pm 15\%$ равнялась $375 \text{ м}^2/\text{г}$. Примененные нами алюмосиликатные катализаторы практически имеют одну и ту же площадь поверхности, и величина S_0 для всех них будет одинакова.

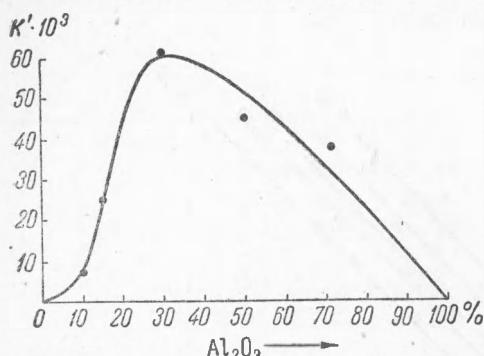


Рис. 2. Зависимость константы скорости крекинга кумола от состава алюмосиликатного катализатора

дорода в бензинах на алюмосиликатных совместным перемешиванием гидрогелей, активные центры одни и те же, причем в состав активного центра входит вполне определенное химическое соединение ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VIII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 11, 133 (1948). ² К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, там же, № 2, 39 (1948).
³ Г. М. Панченков, ЖФХ, 22, 209 (1948). ⁴ Г. М. Панченков, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 6, 105 (1948). ⁵ К. В. Топчиева, Г. М. Панченков и Н. Г. Зырин, там же, № 6, 91 (1948). ⁶ Т. В. Антипина и А. В. Фрост, Усп. хим., 19, 342 (1950).