

К. В. ТОПЧИЕВА, Ш. БАТТАЛОВА и Г. М. ПАНЧЕНКОВ

ПРЕВРАЩЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 19 III 1951)

В работах авторов (1) было показано, что при изготовлении катализатора путем смешения гидрогелей кремниевой кислоты и гидроокиси алюминия с последующей термической обработкой полученной смеси возникает новое химическое соединение — гидроалюмосиликат.

В. И. Вернадский (2, 3), изучая химические свойства алюмосиликатов и сопоставляя их с рентгенографическими и кристаллохимическими данными, показал, что гидроалюмосиликаты обладают кислотными свойствами, т. е. являются соединениями, способными отдавать ионы водорода. Можно предположить, что наличие такого водорода, способного отщепляться в виде иона, играет основную роль в процессах превращения углеводородов под действием алюмосиликатов. На это указывает и близость каталитических свойств ряда кислот — серной, фосфорной, фтористого водорода, а также BF_3 и AlCl_3 , применяемых как катализаторы в процессах превращения углеводородов, со свойствами алюмосиликатов. На это указывает ряд авторов (4-8). Работы Ю. А. Битепаж (9) и А. П. Баллод (10) подтверждают наши исследования в той части, что упомянутое химическое соединение — алюмосиликат — должно обладать свойствами кислоты, ионы водорода которой, участвующие в каталитической реакции, могут замещаться на катионы металла и исключаться из каталитической реакции.

В данной работе исследованы реакции крекинга декалина, цетана и газойля на синтетических алюмосиликатных катализаторах различного состава. Это исследование, как показано ниже, подтвердило полученные нами ранее (1, 11-14) экспериментальные данные, указывающие, что активный алюмосиликатный катализатор является вполне определенным химическим соединением.

Декалин, применяемый для опытов, очищался фракционированием в колонке, имеющей 20 теоретических тарелок, и имел следующие константы: т. кип. $185-193,5^\circ$ при 760 мм, $n_D^{20} = 1,4768$ и $d_4^{20} = 0,8867$ *.

Цетан, применяемый для опытов, был очищен быстрым многократным вымораживанием при 0° и дальнейшей перегонкой (с елочным дефлегматором длиной 15 см) под вакуумом. После этой обработки цетан имел следующие константы: т. кип. 145° при 9 мм, т. кристаллизации $+16,65^\circ$, $n_D^{20} = 1,4354$, $d_4^{20} = 0,7775$, $MR = 75,9$ и анилиновую точку $95,9^\circ$.

Для исследования брался газойль эмбенского месторождения с началом кипения 210° (11). Опыты велись в вертикальной печи по точной системе при 400° в случае декалина и газойля и 470° в случае цетана. Продолжительность опыта 1 час. Объемная скорость v изменялась от 0,5 до 3,0 объема жидкости на 1 объем катализатора в час.

* Константы соответствуют равновесному содержанию цис- и транс-изомеров.

Состав катализаторов указан в табл. 1. Степень превращения определялась по количеству непрореагировавшего декалина и цетана, а в случае газойля — по выходу фракции бензина, кипящей до 210°. В табл. 1 приведены величины степени превращения декалина, цетана и газойля при равной объемной скорости на алюмосиликатных катализаторах различного состава.

На рис. 1 представлена зависимость степени превращения декалина, цетана и газойля от процентного содержания окиси алюминия в катализаторе.

Таблица 1

Состав катализаторов в вес. %		Степень превращения		
Al ₂ O ₃	SiO ₂	декалина (t = 4)°, v = 1,0)	цетана (t = 47)°, v = 0,7)	газойля (t = 4)0°, v = 0,7)
10	90	0,13	0,13	0,37
16	84	0,20	0,19	0,43
30	70	0,44	0,56	0,49
50	50	0,48	0,46	0,41
72	28	0,34	0,29	—
100	—	неактивен	0,09	0,08
—	100	»	неактивен	неактивен

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что алюмосиликаты более активны для превращения углеводов, чем исходные, прокаленные в тех же условиях гели. Вероятно, это связано с тем, что при наличии соответствия геометрических параметров структуры алюмосиликата с

молекулами реагирующих углеводов алюмосиликат является более сильной кислотой, нежели исходные гели. Наиболее активный катализатор для превращения цетана и газойля имеет состав 30% Al₂O₃ и 70% SiO₂, а для превращения декалина оптимальное содержание окиси алюминия несколько выше. Расчет и рентгенографическое исследование показали (1, 11, 12), что этот состав соответствует соединению, близкому к минералу типа монтмориллонита Al₂O₃·4SiO₂·xH₂O, характеризующегося кислотными свойствами, как и все алюмосиликаты с тетраэдрическими остовами (2, 15). Для алюмосиликатов характерно определенное сочетание кислородных тетраэдров алюминия и кремния, которое может обуславливать их кислотные свойства. Одна из возможных схем представлена на рис. 2 (16).

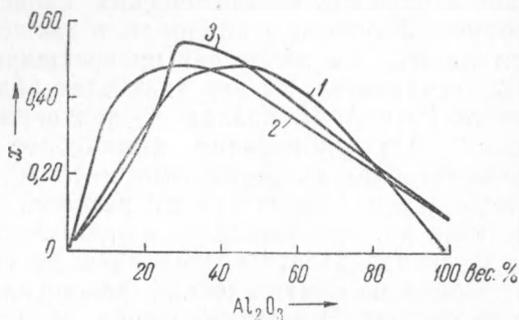


Рис. 1. Зависимость степени превращения декалина (1), газойля (2) и цетана (3) от состава алюмосиликатного катализатора

Величина удельной поверхности алюмосиликатных катализаторов, определенная по изотерме адсорбции паров метилового спирта, практически не менялась с изменением состава катализаторов. Следовательно, различная величина активности исследованных катализаторов определяется только различным содержанием каталитически активной алюмокремниевой кислоты (см. рис. 2).

Кинетика крекинга газойля, декалина и цетана, как это показано ниже, описывается уравнением:

$$k = n_0 \frac{B}{b_i} [-\ln(1-x) - x]^{1/2}, \quad (1)$$

где $B = \sum b_i' v_i'$ — сумма произведений стехиометрических коэффициентов v_i' на адсорбционные коэффициенты b_i' продуктов, тормозящих

процесс; b — адсорбционный коэффициент реагирующего вещества; l — длина слоя катализатора; x — количество прореагировавшего вещества в относительных единицах; n_0 — число грамм-молекул исходного вещества, поступающего в единицу времени в начало реакционной зоны; k — кажущаяся константа скорости реакции. Это уравнение, как было ранее показано нами (¹³, ¹⁴, ¹⁸), хорошо описывает кинетику крекинга газойля и кумола на синтетических алюмосиликатных катализаторах. Уравнение в координатах $y = n_0 x$ и $z = -n_0 \ln(1 - x)$ дает прямую линию и позволяет графическим путем определить кажущуюся константу скорости реакции $k' = kbl/B$.

В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные данные по крекингу декалина и цетана для некоторых алюмосиликатных катализаторов.

Как видно из рис. 3, построенного на основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, уравнение (1) хорошо оправды-

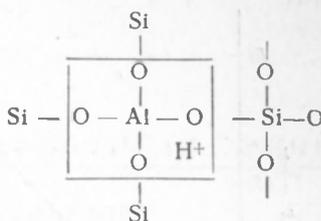


Рис. 2. Одна из возможных схем для объяснения кислотного характера гидроалюмосиликата

Таблица 2

№ опыта	Катализатор		v	n_0	x	$1-x$	$n_0 x$	$-n_0 \cdot 2,3 \lg \cdot (1-x)$	K'
	$Al_2O_3, \%$	$SiO_2, \%$							

Кинетика крекинга декалина при 400°

25	50	50	0,5	0,0794	0,639	0,361	0,0507	0,0807	0,0031
23			0,7	0,111	0,559	0,441	0,062	0,0908	
21			1,0	0,158	0,479	0,521	0,0742	0,103	
24			1,5	0,239	0,419	0,581	0,100	0,129	
26			2,0	0,317	0,381	0,619	0,121	0,152	

Кинетика крекинга цетана при 470°

23	50	50	0,7	0,053	0,46	0,54	0,02438	0,0326	0,0091
24			1,0	0,0756	0,40	0,60	0,0302	0,0388	
25			1,5	0,113	0,34	0,66	0,0384	0,047	
26			2,0	0,151	0,28	0,72	0,0422	0,0497	
39	80	20	0,7	0,53	0,285	0,715	0,0151	0,0178	0,004
38			1,0	0,0756	0,248	0,752	0,01875	0,02158	
40			1,5	0,113	0,202	0,798	0,0228	0,0255	
41			2,0	0,151	0,166	0,834	0,025	0,0273	
52	16	84	0,7	0,053	0,127	0,873	0,00674	0,0073	0,0009
50			1,0	0,0756	0,108	0,892	0,00816	0,00868	
51			1,5	0,113	0,079	0,921	0,00893	0,0091	

вается для реакции крекинга декалина и цетана на всех изученных катализаторах.

Кажущиеся константы скорости реакции, рассчитанные графическим путем, приведены в последней графе табл. 2.

Таким образом, данное исследование подтвердило найденную нами ранее зависимость превращения углеводородов от состава алюмоси-

ликатных катализаторов, указывающую, что образование активного алюмосиликатного катализатора для реакций крекинга углеводородов и диспропорционирования водорода в углеводородах связано с возникновением определенного химического соединения — алюмокремниевой

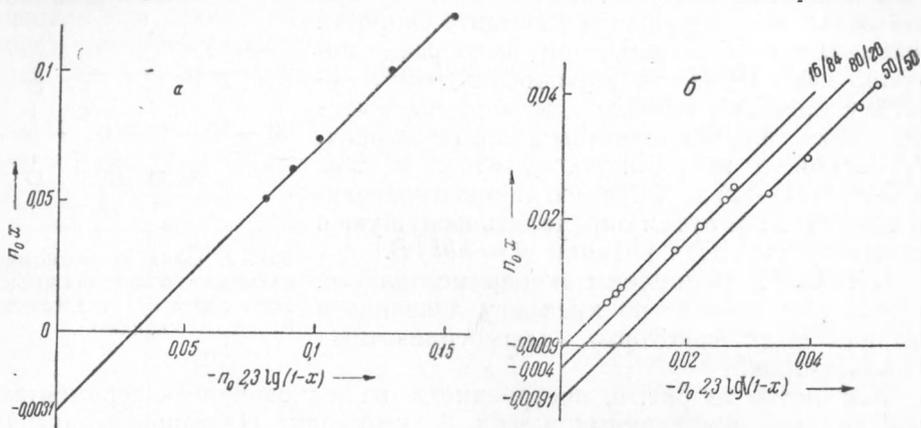


Рис. 3. Кинетика крекинга декалина (а) и цетана (б) над алюмосиликатными катализаторами. Цифры при прямых указывают отношение весовых содержаний окиси алюминия и окиси кремния в катализаторе. Точки представляют экспериментальные данные

кислоты определенного состава. Кроме того, показана хорошая применимость выведенного уравнения кинетики каталитического крекинга углеводородов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Топчиева, Г. М. Панченков и И. Г. Зырин, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 6 (1948). ² В. И. Вернадский, Очерки геохимии, 1934. ³ В. И. Вернадский и С. И. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, 1937. ⁴ Б. А. Казанский и М. Н. Розенгарт, ЖОХ, 13, 304 (1943). ⁵ Б. Г. Молдавский и Л. С. Бездель, ЖОХ, 16, 1633 (1946). ⁶ А. Н. Титова, ЖОХ, 17, 673 (1947). ⁷ R. S. Hansford, Ind. Eng. Chem., 39, 849 (1947). ⁸ J. Turke, witch and R. K. Smith, Journ. Chem. Phys., 16, 467 (1948). ⁹ Ю. А. Битепаж-ЖОХ, 17, 199 (1947). ¹⁰ А. П. Баллод, ДАН, 78, № 3 (1951). ¹¹ Г. М. Панченков и К. В. Топчиева, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 2, 39 (1946). ¹² К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, ДАН, 55, 509 (1947). ¹³ Г. М. Панченков, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 6, 105 (1948). ¹⁴ К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, ДАН, 74, 1109 (1950). ¹⁵ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ¹⁶ А. П. Баллод и К. В. Топчиева, Усп. хим., 20 (1951). ¹⁷ Г. М. Панченков, ЖФХ, 22, 209 (1948). ¹⁸ К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 11, 133 (1948).