

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. БАЛЛОД, И. В. ПАЦЕВИЧ, А. С. ФЕЛЬДМАН и А. В. ФРОСТ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 20 III 1951)

Переход атомов водорода между углеродными атомами является неотъемлемой стадией превращения углеводов при их полимеризации, деалкилировании, крекинге и других реакциях, сопровождающихся изменением углеродного скелета (1). Высокая каталитическая активность алюмосиликатов по отношению к перечисленным реакциям находится, очевидно, в прямой связи со способностью алюмосиликатов к переносу водорода*. Так, Б. А. Казанский и М. И. Розенгарт (2) считали, что высокая полимеризующая активность алюмосиликатов определяется их кислотными свойствами независимо от природы этой кислотности.

В настоящее время можно утверждать, что способность алюмосиликатов к переносу водорода определяется кислотностью гидратов сложных алюмокремниевых ангидридов (1, 3), т. е. химическими свойствами определенного класса соединений — алюмосиликатов.

Первые данные, свидетельствующие о связи каталитической активности в перераспределении водорода и крекинге с химическими свойствами алюмосиликатов, были получены в работах К. В. Топчиевой и Г. М. Панченкова (4-6). Эти авторы исследовали активность синтетических алюмосиликатов различного состава с практически одинаковой величиной доступной поверхности и показали, что наиболее активный катализатор для различных превращений углеводов содержит 30 вес. % Al_2O_3 и 70 вес. % SiO_2 (4, 5)**. Этот же катализатор содержал наибольшее количество кристаллического алюмосиликата типа монтмориллонита (6), характеризующегося кислотными свойствами, как и все алюмосиликаты с тетраэдрическими остовами (7).

Одним из подтверждений кислотной природы каталитической активности алюмосиликатов является отравление этих катализаторов при удалении иона водорода с их поверхности. В работах по отравлению алюмосиликатных катализаторов замещением иона водорода на катион щелочных и щелочноземельных металлов (8, 9) не определялась величина поверхности активных и отравленных катализаторов. Вследствие этого не было известно, падает ли величина поверхности катализаторов при адсорбции щелочей, и, таким образом, нельзя было оценить влияния величины поверхности на степень отравления.

* Каталитическая активность алюмосиликатов по отношению к перечисленным реакциям связана также с определенным геометрическим соответствием кристаллической структуры алюмосиликатов со структурой молекул углеводов (1).

** Состав наиболее активного образца подтверждают более поздние работы (1).

При контакте кумола с алюмосиликатами при 400—500° идут две реакции: кумол деалкилируется до бензола и пропилена, а образовавшийся пропилен гидрируется за счет перераспределения водорода*.

Исходный образец катализатора готовился методом перемешивания гидрогелей Al_2O_3 и SiO_2 . Полученный образец состава 33,9% Al_2O_3 и 66,1% SiO_2 прокаливался при 500° и разделялся на порции, которые заливались 0,01—0,5 N водным раствором щелочи. Отравленные катализаторы сушились и прокаливались при 500°.

Кинетика деалкилирования кумола описывается уравнением мономолекулярных гетерогенных реакций, текущих в проточной системе (6, 10):

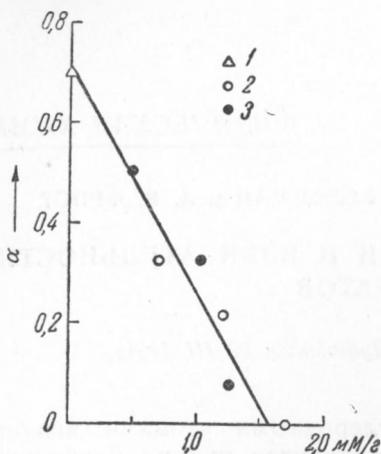


Рис. 1. Зависимость константы скорости от концентрации адсорбированных катионов. 1 — исходный, 2 — Na, 3 — Ca

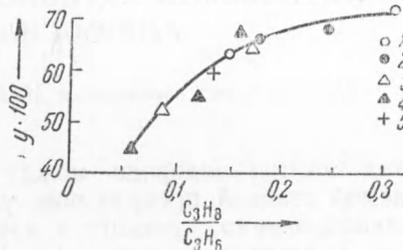


Рис. 2. Зависимость состава газа от степени деалкилирования кумола. 1 — исходный, 2 — 0,1 Ca, 3 — 0,5 Ca, 4 — 0,7 Na, 5 — Ваk.

$$v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 y,$$

где v_0 — объемная скорость подачи кумола в литрах жидкости на литр катализатора в час, y — степень превращения, α — величина, пропорциональная константе скорости реакции, β — константа торможения (10).

Результаты исследования кинетики деалкилирования приведены в табл. 1. Зависимость α от концентрации Na и Ca (см. рис. 1) приблизительно линейна. Таким образом, при отравлении алюмосиликатов по выбранному нами методу не получается экспоненциальной зависимости константы скорости от концентрации яда, необходимой для признания неоднородности активных центров катализаторов. Полученная зависимость скорее свидетельствует об однородности активных центров алюмосиликатов. Из рис. 2 и табл. 2 следует, что зависимость величины отношения объемов пропана к пропилену в газе** от степени деалкилирования одинакова для превращения кумола в присутствии катализаторов, в разной степени отравленных щелочами, и катализатора, отравленного дегидратацией в вакууме.

Таблица 1

Образцы, концентр. в мМ/г		Каталитич. активность		Величина уд. поверхности		Преобладающий размер радиуса пор в Å
Na	Ca	у при $v_0=1$	α	$s, м^2/г$	$s', м^2/г$	
0	0	0,73	0,7	500	80	16
0	0,5	0,65	0,5	320	100	17
0,7	0	0,55	0,34	390	100	15
0	1,0	0,52	0,34	240	100	16
1,2	0	0,46	0,23	—	—	—
0	1,25	0,31	0,08	150	100	16
1,7	0	0	0	120	110	18

* Газы крекинга при 500° состоят на 94% из пропана и пропилена (11).

** Состав газа определяется на анализаторе типа ВТИ. Количество пропана рассчитывалось как среднее из трех определений: остатка после сжигания водорода, одной трети уменьшения объема при сжигании предельных и одной трети образовавшейся углекислоты.

Таким образом, скорость гидрирования пропилена за счет перераспределения водорода не зависит от степени отравления катализаторов. Эти результаты показывают, что не происходит избирательного отравления ни одной из двух последовательных реакций превращения кумола, и подтверждают работы К. В. Топчиевой и Г. М. Панченкова^(4, 5), свидетельствующие об однотипности активных центров алюмосиликатов

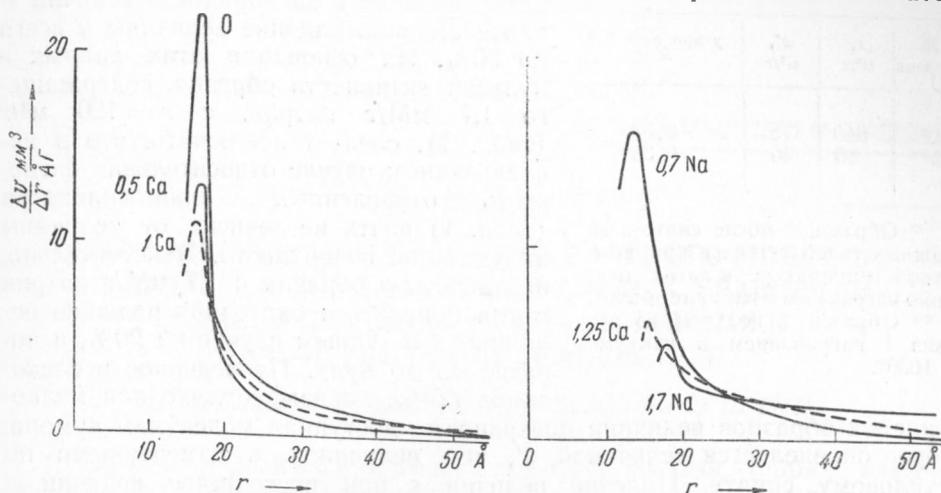


Рис. 3. Распределение объема пор по величинам их эффективных радиусов

для реакции крекинга и перераспределения водорода. Эти данные подтверждают также и более общее положение об одинаковой роли алюмосиликатов при ускорении перечисленных в первом абзаце статьи превращений углеводородов, требующих переноса водорода.

Таблица 2
Зависимость состава газа от степени деалкилирования кумола у (при 500°, атмосферном давлении и времени опыта в 1 час)

Образцы, концентр. в мМ/г.		v_0	у	$\frac{C_2H_4}{C_2H_6}$	Образцы, концентр. в мМ/г.		v_0	у	$\frac{C_2H_4}{C_2H_6}$
Na	Ca				Na	Ca			
0	0	1,0	0,73	0,33	0	0,5	2,0	0,53	0,091
0	0	2,0	0,64	0,153	0,7	0	0,6	0,68	0,165
0	0,1	1,0	0,69	0,249	0,7	0	1,1	0,55	0,125
0	0,1	2,0	0,67	0,184	0,7	0	2,3	0,45	0,057
0	0,5	1,0	0,65	0,177	Вак. *		1,0	0,60	0,137

* Исходный образец, обратимо дезактивированный дегидратацией в вакууме.

Определение величин удельных поверхностей производилось по изотермам адсорбции паров метилового спирта. Как показывает табл. 1, отравление катализаторов сопровождалось падением величины удельной поверхности, доступной для адсорбции метилового спирта s , * при практически постоянной величине поверхности полимолекулярной пленки, образующейся к началу сорбционного гистерезиса s' **. В данном случае сравнительно тонкопористого адсорбента, когда $s > s'$, крупным молекулам кумола доступна вся поверхность, равная s' , и только часть поверхности, равной s . Для оценки влияния величины удельной поверх-

* По Брунауэру, Эммету, Теллеру⁽¹²⁾.

** По А. В. Киселеву⁽¹²⁾.

ности исследованных катализаторов (измеренной по метиловому спирту) на величину их каталитической активности для крекинга кумола мы исследовали чистые образцы состава 29,9% Al_2O_3 и 70,1% SiO_2 .

Таблица 3

№ образца	s , м ² /г	s' , м ² /г	y при $\tau_0 = 1$ и 500°
1*	640	75	0,83
2**	60	40	0,35

* Образец 1 после синтеза из влажных гелей сушился при комнатной температуре и затем медленно нагревался в вакууме до 500° .

** Образец 2 получен из образца 1 нагреванием в вакууме до 1000° .

Результаты этого исследования, приведенные в табл. 3, показывают, что падение величин s на порядок и величин s' вдвое вызвало падение величины y всего на 50%. На основании этих данных и нулевой активности образца, содержащего 1,7 мМ/г натрия, с $s = 120$ м²/г (табл. 1), следует заключить, что в исследованном случае относительная активность отравленных алюмосиликатов (табл. 1) почти не зависит от величин их удельной поверхности. Действительно, активность y образца с 1,7 мМ/г натрия могла понизиться благодаря падению величины s в худшем случае на 20%, а понизилась до нуля. Проведенное исследование также показывает, что для мелко-

пористых образцов величина поверхности, доступная молекулам кумола, скорее определяется величиной s' , чем величиной s , измеренными по метиловому спирту. Падение величин s при постоянстве величин s' объясняется, по видимому, растворением поверхности мелких пор.

В табл. 1 и на рис. 3 приведены результаты исследования распределения объема пор по величинам их эффективных радиусов (12). Эти результаты показывают, что по мере возрастания степени отравления катализатора, вероятно, благодаря растворению части мелких пор в щелочи, несколько увеличивается относительный объем крупных пор, т. е. наблюдаемое изменение распределения объема пор не должно способствовать падению активности по мере отравления катализатора.

Исследование величин удельной поверхности и пористости образцов алюмосиликатов показало, что взаимодействие алюмосиликатов с водными растворами щелочей не вызывает падения величины удельной поверхности s' . Некоторое падение величины поверхности, доступной молекулам метилового спирта s , слабо сказывается на величине активности исследованных мелкопористых катализаторов. На основании полученных данных можно считать, что падение активности катализаторов при их отравлении натрием и кальцием определяется замещением иона водорода катализатора на ионы натрия и кальция.

Проведенная работа в целом подтверждает представление о химической природе каталитической активности алюмосиликатов (4-6).

Авторы выражают благодарность К. В. Топчевой за помощь при проведении настоящего исследования.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. П. Баллод и К. В. Топчиева, Усп. хим., 20, № 2 (1951). 2 Б. А. Казанский и М. И. Розенгарт, ЖОХ, 13, 304 (1943). 3 В. И. Вернадский, Очерки геохимии, 1934. 4 К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 2 (1946); ДАН, 55, 506 (1947). 5 К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, ДАН, 74, 1109 (1950). 6 К. В. Топчиева, Г. М. Панченков и Н. Г. Зырин, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 6, 91 (1948). 7 Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. 8 Ю. А. Битепаж, ЖОХ, 17, 199 (1947). 9 Г. Д. Любарский и М. П. Козина, Проблемы кинетики и катализа, 6, 979 (1949). 10 А. В. Фрост, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 3-4, 111 (1946). 11 Ch. L. Thomas, J. Hoekstra and J. Pinkston, Journ. Am. Chem. Soc., 66, 1694 (1944). 12 А. В. Киселев, Усп. хим., 14, 367 (1945).