

К. В. ТОПЧИЕВА

**АБСОЛЮТНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

(Представлен академиком М. М. Дубининым 16 VIII 1951)

Исследование кинетики крекинга различных углеводородов (¹⁻³) и реакции перераспределения водорода в бензине (^{4, 5}) над синтетическими алюмосиликатными катализаторами различного состава показало, что алюмосиликаты более активны для превращения углеводородов, чем исходные прокаленные в тех же условиях гели кремневой кислоты и гидроокиси алюминия. Это связано, вероятно, с тем, что при наличии соответствия геометрических параметров структуры алюмосиликата с молекулами реагирующих углеводородов алюмосиликат является более сильной кислотой, нежели исходные гели.

Нами показано, что при изготовлении алюмосиликатных катализаторов путем смешения гидрогелей кремневой кислоты и гидроокиси алюминия с последующей термической обработкой полученной смеси возникает новое химическое соединение — гидроалюмосиликат. Наиболее активный катализатор для превращения изученных углеводородов имеет состав 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2 . Исследование показало, что этот состав соответствует соединению, близкому к минералу типа монтмориллонита $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, характеризующемуся кислотными свойствами, как и все алюмосиликаты с тетраэдрическими остовами (⁶). Однако вывод о том, что активность алюмосиликатных катализаторов связана с их химическими свойствами, должен быть подтвержден исследованием их адсорбционных свойств. Только при условии резко различной активности катализаторов разного состава при одинаковой величине их доступной поверхности можно сделать окончательный вывод о том, что увеличение активности катализатора действительно определяется его химическим составом.

В настоящем сообщении приводятся данные по превращению углеводородов на алюмосиликатных катализаторах различного состава с одновременным учетом величин удельной поверхности и пористости катализаторов. Это исследование позволяет вычислить абсолютные константы скорости превращения углеводородов и таким образом наиболее точно определить природу активности алюмосиликатных катализаторов. В табл. 1 и 2 представлены две серии образцов алюмосиликатных катализаторов. В одной из них (табл. 1) была исследована кинетика крекинга кумола, декалина и цетана, в другой серии (табл. 2) — реакция перераспределения водорода в бензине (^{4, 5}).

В табл. 1 и 2 приведены величины удельной поверхности скелета адсорбента (S) и полимолекулярной адсорбционной пленки метилового спирта (S'), образующейся к началу сорбционного гистерезиса*.

* Величина S определялась по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) (⁷), а величина S' — по термодинамическому методу капиллярной конденсации Киселева (КК) (⁸).

Таблица 1

Первая серия катализаторов

Состав катализатора в вес. %		Al ₂ O ₃	0	10	16	30	50	72	100
		SiO ₂	100	90	84	70	50	28	0
Удельн. поверхность в м ² /г	по CH ₃ OH	{ БЭТ (S)	530	480	440	500	460	420	300
		{ КК (S')	340	290	290	330	300	180	90
	по C ₆ H ₆	{ БЭТ (S)	—	370	320	300	430	320	—
		{ КК (S')	—	290	290	270	280	220	—
	по кумолу	БЭТ (S)	—	440	—	570	—	430	—
Общий объем пор в см ³ /г	по CH ₃ OH		0,84	0,83	0,92	0,71	0,61	0,46	0,31
	по C ₆ H ₆		—	0,83	0,94	0,69	0,6	0,54	—
	по кумолу		—	0,81	—	0,63	—	0,49	—
Преобладающий размер радиусов пор в Å		по CH ₃ OH	37,5	27	32	17—25	22	17—20	20—27
		по C ₆ H ₆	—	32	42	17—25	20—27	22	—
Константы скорости крекинга K · 10 ³		кумола	0	7,5	26	62	47	38,5	0
		декалина	0	—	—	—	3,1	—	0
		цетана	0	—	0,9	—	9,1	4,0	0
Абсолютные константы скорости крекинга K · 10 ⁵	кумола	{ по C ₆ H ₆ (БЭТ)	0	1,26	5,27	10,3	4,94	5,16	0
		{ по кумолу (БЭТ)	0	1,05	—	5,43	—	3,77	0
	декалина	по CH ₃ OH (КК)	0	—	—	—	0,46	—	0
	цетана	по CH ₃ OH (БЭТ)	0	—	0,13	—	0,89	0,4	0

Таблица 2

Вторая серия катализаторов

Состав катализатора в вес. %		Удельн. поверхн. по изотерме адсорбции паров CH ₃ OH в м ² /г		Преобладающий размер радиусов пор в Å	Константа скорости реакции (t = 400°)	Абсолютная константа скорости × 10 ⁴ (КК)
Al ₂ O ₃	SiO ₂	БЭТ	КК			
10	90	430	176	27	0,4526	1,58
16	84	340	168	27	0,821	3,15
30	70	345	100	27	1,088	5,4
50	50	310	110	разнородн. порист. 20—27	0,5192	2,15
100	—	300	93		—	—
—	100	400	190	—	—	—

S дает величину удельной поверхности, включающую также поверхность мелких пор, доступную небольшим молекулам метилового спирта, а S' — величину поверхности только более крупных пор, вероятно, соответствующую поверхности, доступной более крупным молекулам углеводов. Из табл. 1 видно, что величины S, вычисленные по БЭТ, за исключением чистых исходных окислов, практически постоянны для образцов разного состава. S' метилового спирта, начиная от чистого SiO₂ и кончая катализатором состава 50% Al₂O₃ и 50% SiO₂, практически также остается постоянной, лишь удельная поверхность образца

состава 72% Al_2O_3 и 28% SiO_2 и удельная поверхность чистой окиси алюминия заметно отличаются по своей величине. На рис. 1, А приведены кривые распределения объема пор по их радиусам для всех исследованных алюмосиликатных катализаторов. Как видно из рисунка, объем

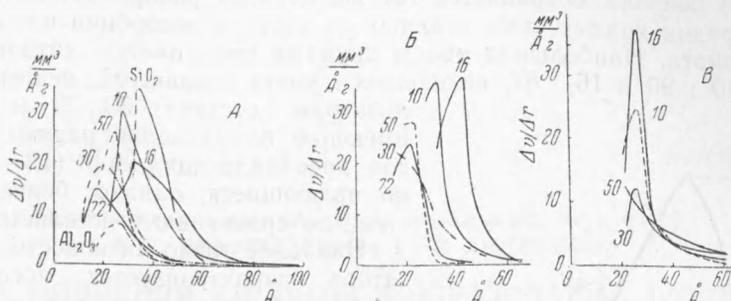


Рис. 1. Распределение объема пор по значениям радиусов, вычисленное: А — по метиловому спирту для катализаторов серии 1; Б — по бензолу для катализаторов серии 1; В — по метиловому спирту для катализаторов серии 2 (табл. 2). Цифры при кривых означают процентное содержание окиси алюминия в катализаторе

преобладающих крупных пор уменьшается по мере увеличения процентного содержания окиси алюминия, а активность катализаторов для крекинга кумола и цетана растет. При этом катализаторы состава 72 : 28; 50 : 50 и 30 : 70 (% Al_2O_3 : % SiO_2) имеют приблизительно одну и ту же величину преобладающего размера пор, а активность двух первых меньше, чем у катализатора 30 : 70.

Сравнивая каталитическую активность алюмосиликатных катализаторов разного состава с учетом величин удельных поверхностей и распределения объема пор по величинам их радиусов, можно сделать вывод, что активность алюмосиликатных катализаторов при практически не изменяющихся величинах поверхности S и S' определяется их химическими свойствами.

Так как адсорбционные характеристики катализаторов более правильно давать непосредственно по исследуемым углеводородам, либо по веществам близко сходным с ними по своей структуре и размерам молекул, мы исследовали величины доступной поверхности наших катализаторов также и по изотермам адсорбции паров углеводородов.

В табл. 1 представлены величины удельных поверхностей катализаторов, определенные по изотермам адсорбции паров бензола и для трех образцов (состава 10 : 90; 30 : 70 и 72 : 28) по изотермам адсорбции паров кумола. Из табл. 1 видно, что величина поверхности, определенная по бензолу (БЭТ), несколько меньше, чем в случае метилового спирта, и сохраняет примерно одно и то же значение в широком интервале концентраций окиси алюминия. Величины поверхности, определенные по методу КК, совпадают с величинами поверхности, определенными по адсорбции паров метилового спирта, и имеют тот же ход изменения. Величина удельной поверхности, определенная по изотерме адсорбции паров кумола, несколько выше таковой для бензола. Повидимому, это связано с тем, что мы в настоящее время не располагаем точными значениями величин площадей, занимаемых молекулами различных веществ, поэтому нельзя делать точных сопоставлений величин поверхностей, занятых различными углеводородами*.

В нашем случае важно знать, как для каждого из изученных углеводородов изменяется с составом катализатора величина доступной по-

* Величины площадей молекул углеводородов рассчитывались по их молекулярным объемам.

верхности. Такие данные нами получены и, как нам кажется, дают совершенно определенные выводы о природе активности алюмосиликатных катализаторов. В самом деле, для кривых рис. 1, Б, показывающих распределение объема пор по их радиусам, снятым по изотермам десорбции паров бензола, сохраняется тот же порядок распределения кривых, что и порядок кривых, рассчитанных из изотерм десорбции паров метилового спирта. Наибольший объем крупных пор имеют катализаторы состава 10 : 90 и 16 : 84, являющиеся менее активными, нежели катализаторы состава 30 : 70 и 50 : 50, имеющие наименьший размер радиусов преобладающих пор (18—25 Å), но являющиеся, однако, более активными по сравнению с остальными.

Наиболее точно активность катализатора характеризуется абсолютной константой скорости реакции, т. е. константой скорости реакции, отнесенной к единице доступной поверхности. В табл. 1 приведены величины абсолютных констант скоростей крекинга указанных углеводородов, рассчитанные на единицу поверхности, определенной по адсорбции паров бензола (БЭТ), кумола (БЭТ) и метилового спирта (БЭТ).

Из рис. 2 следует, что, несмотря на некоторые различия в величинах поверхностей, максимум активности совершенно четко выражен для катализатора состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2 .

Из рис. 2 следует, что, несмотря на некоторые различия в величинах поверхностей, максимум активности совершенно четко выражен для катализатора состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2 .

Ход кривой 2 совершенно аналогичен кривой 1. Следует также заметить, что и в этом случае увеличение общей поверхности и размера преобладающих пор не привело к увеличению абсолютной константы скорости реакции.

Таким образом, значение абсолютных констант скоростей изученных реакций крекинга углеводородов и перераспределения водорода в бензине подтверждает вывод о том, что каталитическая активность алюмосиликатных катализаторов различного состава не может быть сведена к различной величине поверхности, доступной реагирующим молекулам углеводородов, а объясняется химической природой алюмосиликатов — различным содержанием определенного химического соединения, обладающего кислотными свойствами.

Автор выражает глубокую благодарность проф. Г. М. Панченкову за постоянный интерес и ценные советы при проведении настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 11, 133 (1948).
- ² К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, ДАН, 74, 1109 (1950).
- ³ К. В. Топчиева, Ш. Батталова и Г. М. Панченков, ДАН, 78, № 3 (1951).
- ⁴ Г. М. Панченков и К. В. Топчиева, Вестн. МГУ, № 2, 39 (1946).
- ⁵ К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, ДАН, 55, 509 (1947).
- ⁶ В. И. Вернадский, Очерки геохимии, 1934.
- ⁷ С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, I, М., 1948, стр. 170.
- ⁸ А. В. Киселев, Сборн. работ по физ. химии, изд. АН СССР, 1948.