

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Г. МИЕССЕРОВ

**КИСЛОТНОСТЬ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И СВЯЗЬ ЕЕ  
С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 23 IX 1952)

В работах ряда исследователей (1-6) указывается на прямую связь между кислотностью алюмосиликатов и их каталитической активностью. Ю. А. Битепаж (1), изучая эту зависимость на природных глинах, подвергнутых кислотной активации, и на синтетическом алюмосиликате, установила, что каталитическая активность повышается с увеличением обменной кислотности образцов. По данным Томаса (2), максимальная активность синтетических алюмосиликатов совпадает с их максимальной кислотностью. О величине кислотности алюмосиликатов Томас судил по изменению концентрации титрованного раствора щелочи, которым обрабатывался измельченный образец. Ю. А. Битепаж кислотность алюмосиликатов определяла обработкой их растворами солей натрия. Однако результаты исследований этих авторов не позволили утверждать, что применявшиеся ими методы давали значения кислотности, количественно характеризующие активность алюмосиликатного катализатора.

В настоящей работе решение этого вопроса мы попытались осуществить выбором такой каталитической реакции, течение которой обуславливалось только кислыми свойствами алюмосиликата. Измерение каталитической активности алюмосиликата, активность которого искусственно снижалась путем насыщения образца различными количествами основания, позволило установить искомую кислотность. Последняя определялась минимальным количеством основания, которое должен был поглотить алюмосиликат для полного подавления его каталитической активности. В качестве каталитической реакции была выбрана реакция перераспределения водорода.

Образцом для исследования служил промышленный синтетический алюмосиликат. Каталитическая активность определялась по степени превращения циклогексена. Насыщение алюмосиликата ионами натрия производилось из растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Количество поглощенных ионов натрия устанавливалось по изменению концентрации титрованного раствора кислоты, которым обрабатывался высушенный при  $110^\circ$  образец.

Опыты проводились в проточной системе с использованием обычной аппаратуры, применяемой при изучении каталитических процессов в струе. Степень превращения циклогексена (процент образовавшихся предельных углеводородов) на образцах катализаторов, отравленных ионами натрия, приведена в табл. 1.

Мы видим, что обработка алюмосиликата избытком щелочи приводит к полному падению его каталитической активности. Однако почти полное отравление может быть достигнуто и при меньшем количестве погло-

ценных ионов натрия, как это следует из данных, полученных для образца, обработанного нормальным раствором ацетата натрия и содержащего всего 40,6 мэкв/100 г ионов натрия. Данные табл. 1 нанесены на график (рис. 1), на оси абсцисс которого отложено количество поглощенных ионов натрия в мэкв/100 г, а на оси ординат — процент образовавшихся предельных углеводов. Как следует из указанного графика, между степенью превращения циклогексена и количеством поглощенных алюмосиликатом ионов натрия существует линейная зависимость как для образцов, обработанных растворами солей натрия, так и для образцов, обработанных растворами щелочи.

Таблица 1

Степень превращения циклогексена на синтетическом алюмосиликате, отравленном ионами натрия

| Раствор, которым обрабатывался алюмосиликат      | Колич. поглощенных ионов натрия мэкв/100 г | Степень превращения циклогексена |              |
|--|--|----------------------------------|--------------|
|  |  | водное число                     | % предельных |
| Вода . . . . .                                   | 0  | 124,5                            | 59,9         |
| Вода . . . . .                                   | 0  | 129,8                            | 58,1         |
| 0,5N раствор NaCl . . . . .                      | 10,5                                       | 181,1                            | 41,5         |
| 1,0N " . . . . .                                 | 14,0                                       | 199,9                            | 35,5         |
| 0,25N " CH <sub>3</sub> COONa . . . . .          | 27,1                                       | 257,2                            | 17,0         |
| 0,5N " " . . . . .                               | 31,2                                       | 278,6                            | 10,2         |
| 1,0N " " . . . . .                               | 36,1                                       | 290,8                            | 6,1          |
| 1,0N " " . . . . .                               | 40,6                                       | 300,5                            | 3,0          |
| Раствор, содержащий определенное количество NaOH | 11,9                                       | 160,9                            | 48,1         |
|  | 23,2                                       | 198,9                            | 35,8         |
|  | 31,9                                       | 229,8                            | 25,8         |
| Раствор, содержащий избыток NaOH . . . . .       | 151,0                                      | 309,5                            | 0,1          |

из растворов солей натрия. Последнее обстоятельство позволяет сделать вывод, что обработка алюмосиликата раствором щелочи сопровождается нейтрализацией не только обменных, но и других не ответственных за каталитическую активность ионов водорода \*. Отсюда следует, что метод Томаса не пригоден для определения искоимой величины кислотности алюмосиликата.

Обменная кислотность (по NaCl) и гидролитическая кислотность (по CH<sub>3</sub>COONa) также не характеризовали собой каталитической активности исследовавшегося алюмосиликата.

При обработке алюмосиликатов раствором NaCl имело место лишь частичное отравление катализатора, а при обработке раствором ацетата натрия, в зависимости от концентрации раствора и продолжительности обработки, либо неполностью учитывались активные ионы H, либо, кроме активных ионов, нейтрализовались также и неактивные. Последним обстоятельством и объясняется тот факт, что точки, соответствующие активности образцов, обработанных нормальным раствором ацетата натрия, легли несколько выше прямой.



Рис. 1. Степень превращения циклогексена на промышленном синтетическом алюмосиликате, отравленном ионами натрия. 1 — прямая зависимости для образцов, обработанных растворами солей натрия; 2 — то же для образцов, обработанных растворами щелочи

\* В статье (?) нами было показано, что кислые свойства алюмосиликатов обусловлены наличием на их поверхности ионов алюминия. В настоящей статье (исключительно для удобства изложения) говорится о ионах водорода, что равнозначно.

Искомую кислотность дала точка пересечения с осью абсцисс прямой, показывающей зависимость степени превращения циклогексена от количества ионов натрия, поглощенных алюмосиликатом из растворов солей натрия, т. е. точка, соответствующая нулевой активности образца. Однако зависимость каталитической активности алюмосиликата от количества введенных ионов натрия выражается одной прямой также и для образцов, обработанных растворами щелочи, и поэтому вышеуказанный вывод нам удалось сделать только после анализа данных табл. 2, в которой приведены результаты обработки окиси алюминия и силикагеля растворами NaCl и CH<sub>3</sub>COONa, а также степень превращения циклогексена на этих катализаторах.

Таблица 2

Обменная и гидролитическая кислотность окиси алюминия, силикагеля и силикагеля, активированного окисью алюминия, и степень превращения на этих окислах циклогексена

| Соединение                                 | Обменная кислотн. в м экв/100 г | Гидролитич. кислотн. в м экв/100 г | Степень превращения (% предельных) |
|--|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Окись алюминия                             | 0                               | 0                                  | 0                                  |
| Силикагель . . .                           | 1,2                             | 28,2                               | 1,4                                |
| Силикагель, активированный окисью алюминия | 9,6                             | 33,6                               | 44,7                               |

Данные табл. 2 показывают, что окись алюминия не обладает ни активностью по отношению к реакции перераспределения водорода, ни обменной и гидролитической кислотностью. В силикагеле обменная кислотность также практически отсутствует, величина же гидролитической кислотности у него значительная. Между тем, силикагель не обладает каталитической активностью. Следовательно, наличие гидролитической кислотности у образца не означает еще, что последний является каталитически активным. Силикагель, активированный окисью алюминия, обладает и каталитической активностью и обоими видами кислотности.

Таким образом, обменная способность и каталитическая активность являются, повидимому, свойствами образовавшегося химического соединения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и силикагеля. Очевидно, что обработка алюмосиликата раствором NaCl приводит к замещению на ион Na только активных ионов водорода, что доказывается опытами с силикагелем, показавшими, что неактивные ионы H при обработке силикагеля раствором NaCl не замещаются на ионы натрия.

Поскольку на прямой 1 (рис. 1) лежат точки, соответствующие образцам, обработанным раствором NaCl, то эта прямая и устанавливает зависимость между количеством удаленных активных ионов H и степенью превращения циклогексена.

Найденную экстраполяцией величину кислотности мы назвали истинной гидролитической кислотностью, так как значение этой кислотности при обработке раствором ацетата натрия не удавалось получить только потому, что трудно было подобрать оптимальные условия, которые позволили бы полностью учесть активные ионы H и вместе с тем избежать нейтрализации неактивных ионов H гидролитической щелочью.

Установленная линейная зависимость степени превращения циклогексена от количества ионов натрия, введенных из растворов NaCl и CH<sub>3</sub>COONa, позволила заключить, что обменные центры алюмосиликата являются одновременно и активными в отношении изучавшейся реакции.

Указанная зависимость показала также равноценность ионов водорода, вытесняемых при обработке растворами хлористого натрия и ацетата натрия, а это означает, что в обоих случаях учитывается один и тот же вид кислотности.

Аналогичный вывод был сделан Д. Л. Аскинази<sup>(8)</sup>. Автор, исследуя характер почвенной кислотности, пришел к заключению, что при обработке почвы растворами хлористого натрия и ацетата натрия имеет место одно и то же явление с той только разницей, что при обработке раствором  $\text{CH}_3\text{COONa}$  учет ионов водорода происходит более полно.

Результаты предшествующих исследований не позволяли, однако, сделать заключение, что кислотность, дополнительно учитываемая при обработке растворами щелочей, будет по своему характеру отличаться от кислотности, определяемой обработкой растворами солей натрия.

Настоящей работой было установлено, что обработка алюмосиликата раствором щелочи приводит к нейтрализации как активных, так и ответственных за каталитическую активность ионов водорода.

Наши данные дают основание считать, что обменная способность и каталитическая активность являются свойствами химического соединения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  — алюмосиликата и что обменные центры являются одновременно и активными центрами. С этой точки зрения, кислотность, дополнительно учитываемая при обработке раствором  $\text{NaOH}$ , может быть обусловлена только гидроксильными группами кремнекислоты (силикагеля), которая, как это видно из данных табл. 2, не обладает каталитической активностью. Тем самым удалось резко разграничить два вида кислотности — кислотность, обусловленную алюмосиликатом, и кислотность, обусловленную кремнекислотой, и показать, что своей каталитической активностью алюмосиликат обязан исключительно ионам, обуславливающим его обменную и гидролитическую кислотность.

Поступило  
22 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. А. Битепаж, ЖОХ, 17, 199 (1947). <sup>2</sup> Ch. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41, 2564 (1949). <sup>3</sup> A. Grenall, *ibid.*, 40, 2148 (1948). <sup>4</sup> R. Hansford, *ibid.*, 39, 849 (1947). <sup>5</sup> G. Mills, E. Bodeker, A. Oblad, J. Am. Chem. Soc., 72, 1554 (1950). <sup>6</sup> А. П. Баллод, К. В. Топчиева, Усп. хим., 20, 161 (1951). <sup>7</sup> К. Г. Миессеров, ДАН, 84, 1009 (1952). <sup>8</sup> Д. Л. Аскинази, Из результатов вегетац. опытов и лаборат. работ, под ред. Д. Н. Прянишникова, 16, 258 (1935).