

К. Г. МИЕССЕРОВ

## ОТРАВЛЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПИРИДИНОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 20 V 1953)*

Органические основания, так же как и ионы щелочных и щелочно-земельных металлов, являются ядами для алюмосиликатных катализаторов (1-6).

Изучая отравление алюмосиликатных катализаторов пиридином и хинолином, Милз, Облад и Бодекер (1) сделали вывод, что активная часть поверхности алюмосиликата является кислотой и отравляющее действие органических оснований и ионов щелочных металлов сводится к нейтрализации этой кислоты. Дальнейшие исследования Милликена, Милза и Облада (2, 3) привели последних к заключению, что сильная кислота на поверхности алюмосиликатов отсутствует и что активные свойства катализатора обуславливаются исключительно способностью атома алюминия обратимо менять свою координацию, соответствующую 4 и 6. Этот атом алюминия входит в структуру алюмосиликата и расположен на его поверхности. Органические основания и щелочи являются ядами для алюмосиликатных катализаторов вследствие того, что, закрепляя атом алюминия в положении с координационным числом 4, они лишают его возможности изменять свою координацию.

Ошибочность такого представления авторов о природе активных центров алюмосиликатных катализаторов и о механизме отравления органическими и другими основаниями была показана в нашей статье (7).

Предпринятое нами изучение отравляемости алюмосиликатов пиридиновыми основаниями являлось частью исследования, посвященного выяснению причины каталитического действия алюмосиликатов и природы их активных центров.

Образцом для исследования служил промышленный синтетический алюмосиликат. Отравление алюмосиликата пиридином достигалось обработкой водными и эфирными растворами пиридина. Растворы, содержавшие определенную навеску пиридина, брались с таким расчетом, чтобы образец полностью пропитывался взятым количеством. Некоторые образцы обрабатывались избытком водного раствора пиридина в течение одних суток.

Полученные образцы содержали физически и химически поглощенный пиридин. Для удаления физически поглощенного пиридина образец после высушивания при 110° продувался углекислым газом при 320° в течение 3 часов.

Эффективность такого способа удаления физически поглощенного пиридина видна из данных табл. 1, где приведено количество пиридина, остающееся в синтетическом алюмосиликате после продувки образца углекислым газом в течение 3 час. при температуре 320° (на алюмосили-

кат обработкой эфирным раствором предварительно наносилось известное количество пиридина).

Таблица 1

Нанесено пиридина, мэв/100 г	3	6	9	12	15
Найдено пиридина после продувки					
CO <sub>2</sub> , мэв/100 г . . . . .	2,49	3,73	5,22	5,24	5,27

Данные таблицы показывают, что при количестве предварительно нанесенного на образец пиридина, большем 5 мэв/100 г, дальнейшее повышение исходного содержания пиридина не отражается на количестве

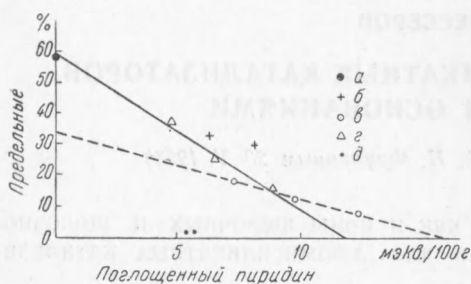


Рис. 1. Степень превращения циклогексена на синтетическом алюмосиликате, отравленном пиридином. а — исходный; б — 1-я серия опытов; в — 2-я серия; г — 3-я серия; д — 4-я серия

пиридина, остающегося в образце после продувки CO<sub>2</sub>; это и следует объяснить полным удалением только физически поглощенного пиридина.

Содержание пиридина в катализаторах определялось с большой точностью предложенным нами методом, который заключался в том, что алюмосиликат разрушался кипячением с 40% щелочью, а выделявшийся пиридин улавливался водой. Количество выделившегося пиридина определялось титрованием соляной кислотой с индикатором бромфенолблеу.

Каталитическая активность отравленных образцов характеризовалась степенью превращения циклогексена на этих образцах (процент образовавшихся предельных углеводов). Опыты проводились на обычной аппаратуре, применяемой при изучении каталитических процессов в струе. Результаты опытов приведены в табл. 2 и на рис. 1. Через точки, соответствующие активности образцов во 2-й и 3-й сериях опытов, проведены прямые линии.

Практически полное падение активности образцов, обработанных эфирным раствором пиридина, имело место при 5,2—5,6 мэв/100 г поглощенного пиридина. Образец, поглотивший пиридин из водного раствора, не терял еще полностью своей активности при содержании пиридина, равном 12,3 мэв/100 г.

Для образцов, обработанных водными растворами пиридина, точки в каждой серии опытов хорошо ложились на одну прямую. Однако сравнение опытов разных серий показало, что одинаковая степень отравленности достигалась при различных количествах поглощенного пиридина.

Характеру отравления алюмосиликатных катализаторов пиридином удалось дать удовлетворительное объяснение на основании результатов наших работ (6-8), в которых было установлено, что обменная кислотность алюмосиликатов обусловлена исключительно наличием на их поверхности обменных ионов алюминия, которые и являются активными центрами алюмосиликатных катализаторов.

Повидимому, пиридин способен образовывать с обменным алюминием комплекс. Предположение о возможности образования комплекса обменного алюминия с пиридином было сделано на основании работ (9, 10). И. А. Каблуков нашел, что бромистый алюминий образует комплекс с пиридином состава Al<sub>2</sub>Vr<sub>6</sub>4C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N. В. А. Плотников и С. С. Балясный установили образование комплексов также следующих составов: Al<sub>2</sub>Vr<sub>6</sub>Pу, 2Al<sub>2</sub>Vr<sub>6</sub>3Pу и Al<sub>2</sub>Vr<sub>6</sub>2Pу.

Таким образом, хлористый и бромистый алюминий могут образовывать с пиридином комплексы с соотношением Al : Pу, равным 1 : 2, 1 : 1, 2 : 3

Таблица 2

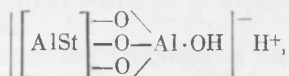
Степень превращения циклогексена на алюмосиликатном катализаторе, отравленном различными количествами пиридина (условия опытов: объемная скорость 2 л/л час, температура 316°)

Раствор, которым обрабатывался алюмосиликат, и условия обработки	Найдено в образце пиридина после проведения опыта в мэкв/100 г	Иодное число	Предельные в %	
Обработан водой	0	124,5	59,9	
Обработан избытком водных растворов пиридина различных концентраций, 1-я серия опытов	6,23	204,8	32,9	
	7,96	219,2	29,3	
То же, 2-я серия опытов	7,2	248,5	19,8	
	9,7	270,7	12,7	
	12,3	285,3	7,9	
Пропитан водными растворами пиридина и высушен непосредственно после пропитывания, 3-я серия опытов	4,75	192,3	38,0	
	6,53	227,0	26,6	
	8,84	258,4	16,6	
Пропитан эфирным раствором пиридина, 4-я серия опытов	высушен через сутки	5,2	307,9	0,6
	высушен непосредственно после пропитывания	5,6	303,7	2,0

и 2 : 1. Вероятно, что обработка алюмосиликата эфирным раствором пиридина сопровождается образованием комплекса пиридина с обменным алюминием в отношении  $Al : Py = 2 : 1$ . Этим обстоятельством и может быть обусловлена значительно большая отравляемость алюмосиликатного катализатора пиридином по сравнению с ионами натрия. Действительно, для вытеснения 1 атома алюминия с поверхности алюмосиликата требуется 3 иона натрия; если же 1 молекула пиридина связывает в комплекс одновременно 2 атома алюминия, то для получения одной и той же степени отравленности потребуется в 6 раз меньше пиридина, чем ионов натрия. Результаты наших опытов показали, что такое заключение близко к истине.

Проведенное ранее изучение отравляемости данного образца ионами натрия (6) позволило установить, что для полной потери каталитической активности образец должен поглотить 38 мэкв/100 г ионов натрия. При делении этой величины на 6 получается 6,3 мэкв/100 г. Найденное количество пиридина, приводившее к почти полному отравлению катализатора, составило 5,2—5,6 мэкв/100 г.

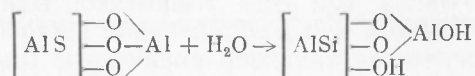
В статье (7) нами было высказано предположение о том, что активным для катализа является не сам обменный ион алюминия, а ионизированный комплекс строения



образующийся в результате присоединения к обменному алюминию молекулы воды. Однако обработка алюмосиликата эфирными растворами пиридина, очевидно, не сопровождалась взаимодействием пиридина с активным ионом водорода этого комплекса, поскольку пиридин, являясь сильным органическим основанием, связывал остаточные силы сродства обменного иона алюминия и тем самым вызывал разрушение активного для катализа комплекса. Такое заключение подтверждается результатами

наших опытов. Как видно из приведенного строения активного комплекса, число активных ионов водорода равно числу обменных ионов алюминия. Следовательно, в случае взаимодействия пиридина с ионами водорода этого комплекса пиридина потребовалось бы для полного отравления катализатора лишь в 3 раза меньше, чем ионов натрия, а не в 6 с лишним раз, как это имело место в наших опытах.

При обработке образца водными растворами пиридина возможен частичный гидролиз алюмосиликата. Первая ступень этого гидролиза может быть представлена уравнением:



где [AlSi] — алюмосиликатный комплекс.

В результате гидролиза алюмосиликата появляются обменные ионы водорода, с которыми пиридин образует соль в отношении  $\text{H} : \text{Py} = 1 : 1$ . Следовательно, пиридина на нейтрализацию ионов водорода необходимо в 2 раза больше, чем на образование комплекса с обменным алюминием.

Изменения в условиях обработки водными растворами пиридина могли вызывать изменения в степени гидролиза образца, чем и следовало объяснить тот факт, что одинаковая степень отравленности катализатора имела место при различных количествах химически поглощенного пиридина.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
18 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. A. Mills, E. K. Bodeker, A. G. Oblad, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1554 (1950). <sup>2</sup> T. H. Milliken, G. A. Mills, A. G. Oblad, Discuss. Farad. Soc., **8**, 270 (1950). <sup>3</sup> A. G. Oblad, T. H. Milliken, G. A. Mills, Advances in Catalysis, **3**, 199 (1951). <sup>4</sup> Ю. А. Битенаж, ЖОХ, **17**, 199, (1947). <sup>5</sup> А. П. Баллод, К. В. Топчиева, Усп. хим., **20**, 161 (1951). <sup>6</sup> К. Г. Миессеров, ДАН, **87**, 627 (1952). <sup>7</sup> К. Г. Миессеров, Усп. хим., **22**, № 3 (1953). <sup>8</sup> К. Г. Миессеров, ДАН, **84**, 1009 (1952). <sup>9</sup> И. А. Каблуков, ЖРФХО, **41**, 1755 (1909). <sup>10</sup> В. А. Плотников, С. С. Балясный, ЖОХ, **1**, 823 (1952).