Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. ТОПЧИЕВА и К. ЮН-ПИН

О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 X 1954)

В работах ([1], [2]) нами установлено, что процесс дегидратации этилового спирта на окиси алюминия и на синтетических алюмосиликатах протекает через стадию образования диэтилового эфира, и были предложены уравнения, описывающие постадийное протекание процесса дегидратации. Настоящее сообщение является продолжением работ по изучению кинетики дегидратации спирта над алюмосиликатными катализаторами разного состава, предпринятых с целью выяснения природы активных центров реакции дегидратации.

При изучении различных реакций органических соединений на алюмосиликатных катализаторах была обнаружена специфичность каталитических свойств алюмосиликатов по сравнению со свойствами образующих их окислов. Это навело на мысль об особых химических свойствах алюмосиликатов, которые обусловливают их каталитическую активность. Аналогия каталитических свойств алюмосиликатов со свойствами других «кислотных» катализаторов позволила связать активность алюмосиликатных катализаторов с кислыми свойствами их поверхности.

Первые данные, свидетельствующие о связи каталитической активности в реакциях перераспределения водорода и крекинга углеводородов с химическими свойствами алюмосиликатов были получены одним из нас ([3]) при исследовании влияния состава синтетических алюмосиликатов с практически одинаковой величиной доступной поверхности на их каталитическую активность.

Высказанная нами точка зрения о том, что крекинг, перераспределение водорода и полимеризация углеводородов ускоряются одними и теми же активными центрами, связанными с наличием подвижного водорода, была основана на результатах прямых опытов по кинетике реакций крекинга, полимеризации и перераспределения водорода в углеводородах на алюмосиликатных катализаторах различного состава ([3], [4]) и нашла в дальнейшем подтверждение в опытах с частично отравленными катализаторами, где активные центры были выведены из сферы реакции избирательно * ([4], [5]). Изучение реакционной способности атома водорода алюмосиликата и исходных окислов представляет большой интерес в связи с выяснением механизма действия катализаторов превращения спиртов.

В настоящем исследовании в качестве катализаторов применялись чистая окись алюминия и синтетические алюмосиликаты ([1], [4]).

Этиловый спирт и эфир имели следующие константы. Спирт: d_4^{20} 0,80619, n_D^{20} 1,3650, 94,7 вес.%; абсолютный серный эфир: т. кип. 34° (758 мм рт. ст.), d_4^{20} 0,7140.

* Методика отравления алюмосиликатных катализаторов растворами солей взята из работ К. Г. Миессерова ([7]).

Исследование каталитической активности образцов проводилось в проточной установке. Анализ жидких продуктов реакции производился по объемному методу совместного окисления спирта и эфира бихроматом калия в присутствии серной кислоты различной концентрации ([6]).

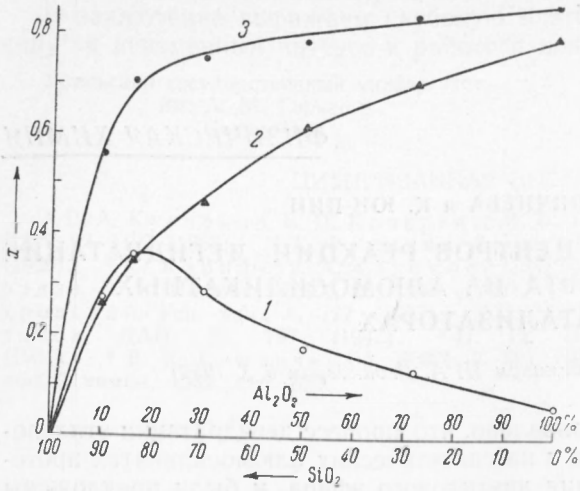


Рис. 1. Степень превращения спирта в зависимости от процентного содержания Al_2O_3 в катализаторе при 320°. *1* — превращение спирта в эфир; *2* — превращение спирта в этилен; *3* — общая степень превращения

Опыты по дегидратации спирта и эфира велись при температурах 325—475°. Объемная скорость изменялась от 1 до 30 объемов жидкости на 1 объем катализатора в час. Степень превращения спирта в этилен определялась отношением числа молей образовавшегося этилена к числу молей пропущенного спирта. Степень превращения диэтилового эфира определялась отношением числа молей эфира, превратившегося в этилен, к числу молей эфира, взятого в опыт (в дальнейшем называемого нами исходный эфир).

При исследовании кинетики дегидратации этилового спирта над алюмосиликатными катализаторами было установлено три факта, очень важных для дальнейшего решения вопроса о природе активных центров этой реакции. Так, в работе ([1]) было показано, что: 1) степень дегидратации этилового спирта при 320° монотонно возрастает с увеличением процентного содержания окиси алюминия в катализаторе (см. рис. 1), достигая наибольшего значения для чистой окиси алюминия *; 2) дегидратация этилового спирта на окиси алюминия и на алюмосиликатных катализаторах протекает по тому же механизму, что и на окиси алюминия,— через стадию образования диэтилового эфира; 3) при одинаковых значениях общей степени превращения спирта ($x_{общ}$) для окиси алюминия и катализатора состава 50 : 50 имеет место равенство отношения эфир : этилен. Например, для $x_{общ} = 0{,}6$ это отношение в случае окиси алюминия равно 7,3(275°), а в случае катализатора состава 50 : 50, равно 7,4; при $x_{общ} = 0{,}4$ это отношение равно 13,8 как для окиси алюминия, так и для алюмосиликатного катализатора.

Эти сведения говорят о том, что окись алюминия, входящая в состав алюмосиликатных катализаторов, является основным дегидратирующим центром. Вместе с тем остаются неясными причины отклонения от прямолинейной зависимости хода активности катализаторов с увеличением окиси алюминия в их составе.

Мы предположили, что отклонение от линейного закона глубины превращения спирта по составу катализаторов может происходить по следующим основным причинам: 1) вследствие значительного изменения величины удельной поверхности катализаторов при приближении состава к чистой окиси алюминия; 2) вследствие недостаточности оценки активности катализаторов по степени превращения для такой сложной реакции как дегидратация спирта; 3) на реакцию дегидратации этилового спирта

* Аналогичная зависимость активности по составу катализаторов на реакцию дегидратации спирта была найдена Г. К. Боресковым с сотр. ([8]).

действуют два рода активных центров (аналогично реакции изомеризации ([5])); центры окиси алюминия и алюмосиликатные центры.

На рис. 2 показана зависимость дегидратации этилового спирта и эфира по составу катализаторов, полученная при учете одинаковой величины их доступной поверхности.

Зависимость констант скоростей дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира при различных температурах приведены на рис. 3.

В табл. 1 даны средние значения энергии активации дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира на окиси алюминия и на алюмосиликатных катализаторах.

Кинетика дегидратации спирта и эфира на катализаторе состава 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2, исходном и отравленном ионами натрия, изображены на рис. 4.

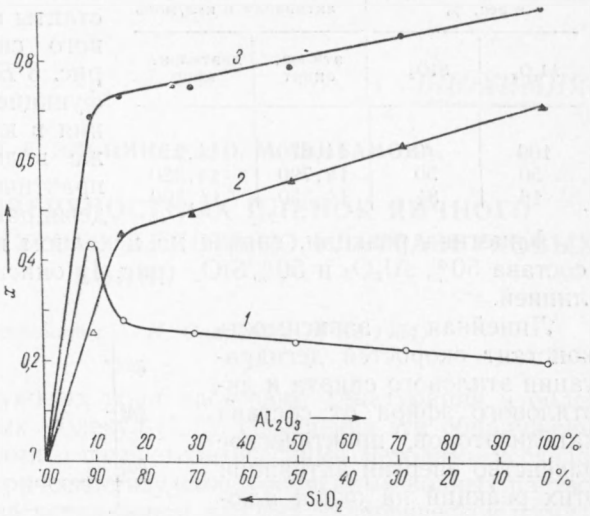


Рис. 2. Превращение этилового спирта на катализаторах разного состава, взятых в количествах, соответствующих ровным площадям поверхности (1500 м²), при 320°. Обозначения кривых см. рис. 1

Константы скорости рассчитывались по уравнению ([9]) гетерогенной необратимой реакции 1-го порядка для случая, когда реагирующее вещество адсорбируется слабо, а продукты реакции сильно:

$$K = n_0 [- \ln (1 - x) - x];$$

здесь K — кажущаяся константа скорости; n_0 — число грамм-молекул

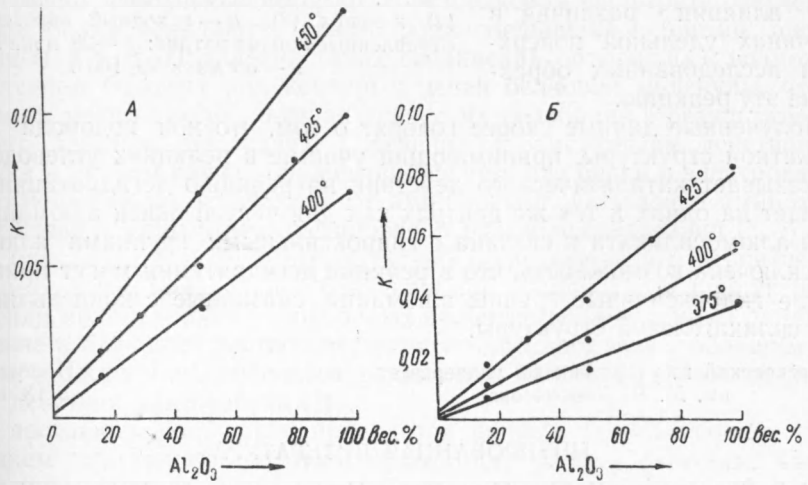


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции дегидратации от состава катализаторов. *А* — спирт, *Б* — эфир

исходного вещества, поступающего в начало реакционной зоны в час; x — количество прореагировавшего вещества в относительных единицах.

Из рис. 2 видно, что ход зависимости степени превращения этилово-

го спирта от состава катализаторов при учете одинаковой величины их доступной поверхности мало отличается от характера кривых рис. 1, полученных без учета этих величин.

Таблица 1

Состав катализатора в вес. %		Средн. знач. энергии активации в кал/моль	
Al_2O_3	SiO_2	этилов. спирт	диэтилов. эфир
100	0	14,670	14,210
50	50	14,790	14,320
16	84	14,550	14,500

Важно заметить, что зависимость активности, выраженная через константы скорости дегидратации этилового спирта (рис. 3 *А*) и эфира рис. 3 *Б*), является уже линейной функцией содержания окиси алюминия в катализаторах. Из рис. 3 также видно, что силикагель до 400° практически неактивен для реакции дегидратации спирта и эфира.

Кинетика реакции, снятая на исходном и отравленном образцах для состава 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2 (рис. 4) описывается одной общей прямой линией.

Линейная зависимость констант скоростей дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира от состава катализаторов, практическое равенство энергии активации этих реакций на окиси алюминия и на алюмосиликатах (табл. 1), а также неизменность констант скорости для дегидратации спирта и эфира на исходном и отравленном ионами натрия катализаторах не подтверждает выдвинутые выше предположения (пункты 1 и 3) о возможном действии двух родов активных центров на реакцию дегидратации и о существенном влиянии различий в величинах удельной поверхности исследованных образцов на эту реакцию.

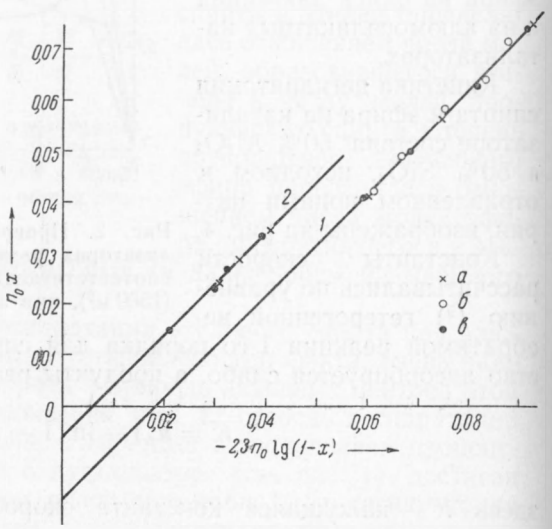


Рис. 4. Кинетика дегидратации этилового спирта (*1*) и эфира (*2*). *а* — исходный образец; *б*, *в* — отравленные ионами натрия: *б* —29 мэкв Na/100 г, *в* — 38 мэкв Na/100 г

Полученные данные скорее говорят о том, что ион водорода алюмосиликатной структуры, принимающий участие в реакциях углеводородов, не оказывает каталитического действия на реакцию дегидратации, которая идет на одних и тех же центрах как для чистой окиси алюминия, так и для алюмосиликата и связана с гидроксильными группами алюминия. Не исключена возможность, что в реакции дегидратации могут принимать участие гидроксильные группы алюминия, связанные с концевыми группами силикагелевой структуры.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, Вестн. Моск. унив., **12**, 39 (1952). [2] К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, там же, **2**, 89 (1953). [3] К. В. Топчиева, ДАН, **80**, № 4, 635 (1951). [4] К. В. Топчиева, Докторская диссертация, МГУ, 1953. [5] К. В. Топчиева, А. П. Баллод, И. В. Пацевич, И. Ртищева, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 478 (1954). [6] А. Н. Пудовик, Г. М. Синайский, ЖПХ, **21**, 8, 862 (1948). [7] К. Г. Миессеров, ДАН, **84**, 1009 (1952); **87**, 627 (1952); **87**, 5, 809 (1952). [8] Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, Н. П. Ясевич, ЖФХ, **28**, 5, 837 (1954). [9] Г. М. Панченков, ЖФХ, **22**, 2, 209 (1948).