Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. ТОПЧИЕВА и И. Ф. МОСКОВСКАЯ

КИСЛОТНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТОВ

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

При изучении различных реакций органических соединений на алюмосиликатных катализаторах были обнаружены особые каталитические свойства алюмосиликатов по сравнению со свойствами образующих их окислов. Это навело на мысль о существовании особых химических свойств алюмосиликатов, которые обусловливают их каталитическую активность ([1–5]). Аналогия каталитических свойств алюмосиликатов со свойствами других кислотных катализаторов позволила связать активность алюмосиликатных катализаторов с кислыми свойствами их поверхности ([6–10]).

Большинство исследователей, работающих в области катализа, объясняют каталитические свойства алюмосиликатов наличием в их структуре подвижного иона водорода, который принимает непосредственное участие в каталитических превращениях. Большая обменная способность алюмосиликатов (при отсутствии таковой у окислов алюминия и кремния) и связь ее с каталитической активностью говорят в пользу таких представлений.

Однако, если вопрос о кислотности алюмосиликатов является в настоящее время неоспоримым, то вопрос о ее причине еще неясен. Одним из проявлений кислотных свойств алюмосиликатов является их способность к обмену с катионами щелочных и щелочноземельных металлов из водных растворов солей. Существует две гипотезы об обменной способности алюмосиликатов: гипотеза обменного водорода и гипотеза обменного алюминия в структуре алюмосиликатов. Однако сторонники второй гипотезы ([8]), утверждая, что обменным является ион алюминия, вынуждены для объяснения каталитических реакций, неотъемлемой стадией которых является переход водорода, строить гипотетические формулы алюмосиликата с легко подвижным водородом, участвующим в реакциях, но не участвующим в обмене водных растворов солей. Противоречивость этого взгляда очевидна, но его наличие говорит о сложности вопроса и необходимости дальнейших исследований.

В частности, интересным является вопрос о сопоставлении хода активности и кислотности по составу катализаторов. В наших работах ([1, 5]), было показано, что максимум активности для реакций крекинга и перераспределения водорода в углеводородах падает на катализатор состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2, стехиометрически соответствующий гидроалюмосиликату типа монтмориллонита ([2]).

В дальнейшем мы поставили себе целью исследовать кислотность образцов методом обменной адсорбции натрия из водных растворов солей. В работах Томаса ([9]) по исследованию кислотных свойств алюмосиликатов имеется неясность в изложении определения кислотности. Она заключается в том, что неясно определялась ли кислотность для смесей влажных гелей, или же для прокаленных образцов со сформировавшейся структурой. Это делало недостаточно убедительными данные Томаса

о несовпадении максимума активности и кислотности. Наибольшей активностью, по данным Томаса, обладал образец состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2, а наибольшей кислотностью — образец состава 50% SiO_2 и 50% Al_2O_3.

Работами нашей лаборатории ([10], [11]) было показано, что если обработать навеску катализатора с установившейся активностью нормальным раствором NaCl или CH_3COONa, то на натрий-ион замещается только ион водорода, связанный с алюмосиликатным центром. Ион водорода гидроксильных групп в свободных окислах алюминия и кремния в этих условиях не замещается на ион натрия. Такое избирательное отравление позволило установить природу активных центров в реакциях углеводородов (крекинг, перераспределение водорода и изомеризация) и дегидратации спирта. Оказалось, что: 1) крекинг и перераспределение водорода в углеводородах связаны с наличием иона водорода в алюмосиликатном комплексе; 2) дегидратация этилового спирта связана с наличием гидроксильной группы у алюминия, входящей в состав свободной окиси алюминия; 3) реакция изомеризации связана, повидимому, с наличием и тех и других активных центров ([11]).

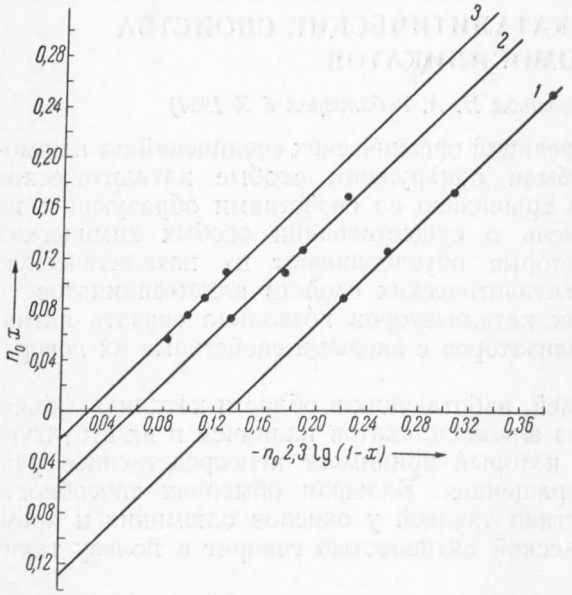


Рис. 1. Кинетика крекинга кумола на катализаторе 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2, исходном (*1*) и отравленном ионами натрия (*2*, *3*); *2* — 78 мэкв Na / 100 г, *3* — 132 мэкв Na / 100 г

Зависимость каталитической активности алюмосиликатов от их кислотности изучалась на двух синтетических образцах состава 30% Al_2O_3, 70% SiO_2 и 80% Al_2O_3, 20% SiO_2, приготовленных методом совместного смешения свежеосажденных гелей окиси алюминия и гидроокиси кремния с последующей термической обработкой ([1]). Различное значение кислотности образца достигалось отравлением алюмосиликата ионами натрия из водных растворов ацетата натрия ([11]). Образец с большей степенью отравления получался повторной обработкой менее отравленного образца раствором ацетата натрия. Количество адсорбировавшегося натрия приравнивалось к количеству выделившейся кислоты.

Каталитическая активность изучалась по реакции крекинга кумола. Применявшийся в настоящем исследовании кумол имел следующие константы: т. кип. 151° при 760 мм рт. ст., d_4^{20} 0,864, n_D^{20} 1,4912.

Опыты проводились в каталитической печи с постоянным обогревом при 475° (±1,5°). Исходное вещество подавалось автоматически с постоянной скоростью. Объемная скорость менялась от 0,588 до 2,256. Продолжительность опыта 1 час. Степень отравления катализатора определялась по величине константы скорости реакции, вычисленной по уравнению необратимой гетерогенной реакции 1-го порядка ([13]):

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

где K — кажущаяся константа скорости; n_0 — число грамм-молекул исходного вещества, поступающих в начало реакционной зоны в час; x — количество прореагировавшего вещества в относительных единицах.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные по кинетике превращения кумола при температуре 475° на катализаторах с различным содержанием натрия. Из таблицы и рисунка видно, что каталитическая активность отравленных образцов по сравнению с исходными значительно уменьшается. Для изученных образцов были сняты изотермы адсорбции паров метилового спирта и проведен расчет величины поверхности и распределения объемов пор по величине радиусов.

Таблица 1

Катализатор	v	n_0	x	n_0x	$-n_0 2{,}3 \lg(1-x)$	K
Катализатор состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2						
Исходный	0,552	0,099	0,89	0,088	0,219	
	0,880	0,158	0,80	0,126	0,254	0,13
	1,336	0,241	0,72	0,173	0,306	
	2,256	0,406	0,61	0,248	0,382	
Отравл., 78 мэкв Na/100 г	0,588	0,106	0,71	0,075	0,131	
	0,948	0,170	0,64	0,109	0,173	
	1,336	0,241	0,54	0,130	0,187	0,058
	2,256	0,406	0,42	0,170	0,221	
Отравл., 132 мэкв Na/100 г	0,588	0,106	0,54	0,057	0,082	
	0,948	0,170	0,44	0,075	0,099	0,023
	1,336	0,241	0,37	0,089	0,111	
	2,256	0,406	0,27	0,109	0,128	
Катализатор состава 80% Al_2O_3 и 20% SiO_2						
Исходный	0,948	0,170	0,72	0,123	0,218	0,102
	1,336	0,241	0,67	0,161	0,266	
Отравл., 27 мэкв Na/100 г	0,948	0,170	0,63	0,107	0,169	0,062
	1,336	0,241	0,56	0,135	0,197	

В табл. 2 приведены: значения константы скорости K, величины удельной поверхности скелета адсорбента S и полимолекулярной адсорбционной пленки метилового спирта S', образующейся к началу сорбционного гистерезиса *, и значения удельных констант скоростей.

На рис. 2 дана зависимость константы скорости от количества адсорбированного натрия на катализаторах 30 : 70 и 80 : 20 ([1], [2]), а также для сравнения приведены кривые ([3]) изменения величины поверхности катализатора состава 30 : 70. Из таблицы и графика видно, что удельные константы скорости резко падают с увеличением содержания натрия в образцах, в то время как величина поверхности отравленных образцов, общая пористость и распределение объемов пор изменяются сравнительно мало.

Таблица 2

Катализатор	Содержание Na в мэкв/100 г	Удельн. поверхн. в м²/г (БЭТ) S	Удельн. поверхн. в м²/г (КК) S'	Общ. объем пор в см³/г	Преобладающий размер радиуса пор, Å	$\frac{S'}{S}$	Кажущ. конст скор. K'	Удельн. константа скорости $K' = K/S$
Исходный	0	472	245	0,706	23	0,52	0,13	$13{,}6 \cdot 10^{-5}$
Отравл. I	78,25	428	245	0,696	23	0,57	0,058	$6{,}24 \cdot 10^{-5}$
Отравл. II	132,15	420	245	0,673	23	0,58	0,023	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$

Такое незначительное изменение в величинах и структуре поверхности образцов в результате обменной адсорбции натрия при одновременном сильном падении каталитической активности позволяет сделать вывод

* Величина S определялась по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) ([14]), а величина S — по термодинамическому методу капиллярной конденсации Киселева (КК) ([15]).

о том, что снижение каталитической активности с увеличением концентрации ионов натрия объясняется отравлением активных центров, участвующих в катализе. Этот вывод находится в согласии с данными, полученными по термической дезактивации алюмосиликатов одного состава ([10]), показывающих, что падение константы скорости в этом случае линейно зависит от величины удельной поверхности образцов, прокаленных при различных температурах, и удельная константа скорости сохраняет постоянное значение.

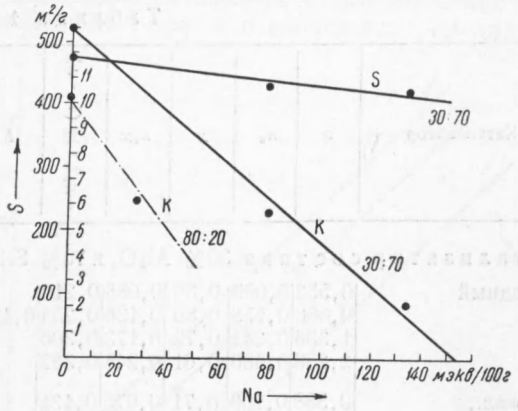


Рис. 2. Зависимость константы скорости крекинга кумола K и величины удельной поверхности S от количества ионов натрия, адсорбированных катализаторами

Существование линейной зависимости между количеством натрия, поглощенного из растворов солей натрия, и константой скорости реакции крекинга кумола (рис. 1) говорит в пользу однородности отравляемых активных центров и позволяет определить максимальное число ионов водорода, участвующих в катализе. В данном случае искомая величина «каталитической кислотности» может быть найдена экстраполяцией прямой до пересечения ее с осью абсцисс в точке, соответствующей нулевой активности образца. Предельная каталитическая кислотность для изученных образцов оказалась наибольшей для катализатора состава 30 : 70 и равной 155 мэкв/100 г. Определенная нами ранее ([10]) предельная каталитическая кислотность для катализатора 50 : 50 также оказалась меньше, чем для катализатора 30 : 70.

Воспользовавшись числом активных центров, найденных из нулевой активности катализаторов, и принимая величину элементарной площадки, на которую садится ион водорода, равной площадке иона кислорода в решетке окиси алюминия, мы рассчитали приблизительный процент активной поверхности ([16]), который оказался для катализатора 30 : 70 равным 16%.

Таким образом, в этой работе впервые показано совпадение максимумов по активности и кислотности для катализатора состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2. Доля активной поверхности, рассчитанная из данных по отравлению этого катализатора, составляет $\sim$16%.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, **2**, 39 (1946). [2] К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Н. Г. Зырин, там же, **6**, 91 (1948). [3] К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, там же, **11**, 133 (1948). [4] К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, ДАН, **74**, № 6, 1109 (1950). [5] К. В. Топчиева, ДАН, **80**, № 4, 635 (1950). [6] Ю. А. Битепаж, ЖОХ, **17**, 199 (1947). [7] А. П. Балод, И. Пацевич и др., ДАН, **78**, № 3 (1951). [8] К. Г. Миессеров, ДАН, **84**, № 5, 1009 (1952). [9] Ch. Thomas, Ind. Eng. Chem., **41**, 2564 (1949). [10] К. В. Топчиева, Докт. диссерт., М., МГУ, 1953. [11] К. В. Топчиева, А. П. Балод и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 478 (1954). [12] К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, ДАН, **101**, № 2 (1955). [13] Г. М. Панченков, ЖФХ, **22**, 2, 209 (1948). [14] С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948. [15] А. В. Киселев, Усп. хим., **14**, 367 (1945). [16] Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисов, ЖФХ, **27**, 8, 1172 (1953).