

К. В. ТОПЧИЕВА, Е. Н. РОСОЛОВСКАЯ, О. К. ШАРАЕВ

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕГИДРАТАЦИИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ НА ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Рядом авторов было установлено, что содержание воды в окисных катализаторах — окиси алюминия и алюмосиликатах — во многом определяет их каталитическую активность [1—5]. Для реакций крекинга, полимеризации и изомеризации парафиновых углеводородов, алкилирования этиланилина этанолом, а также гидрогенизации этилена существует оптимум содержания остаточной воды в катализаторе, отвечающий его максимальной активности. Обычно это количество воды очень невелико (от 0,5 до 5 вес. %). Известно также, что катализаторы с большим содержанием воды (в некоторых случаях больше 13%) и катализаторы, совершенно лишенные воды, не обладают каталитической активностью [6—18].

Изучая различные реакции на окисных катализаторах, мы неоднократно наблюдали влияние степени гидратации поверхности катализатора на его активность, и убедились, что каждый раз при проведении той или иной реакции необходимо придерживаться строго определенного режима предварительной термической активации катализатора. Мы убедились также в том, что при изучении такого влияния воды на каталитическую активность очень важно пользоваться именно удельной константой скорости. Удельная константа скорости позволяет исключить возможные ошибки (за счет роста или уменьшения доступной для молекул реагирующего вещества поверхности) при получении образцов с различным содержанием воды методом прокалывания исходных катализаторов при различных температурах.

Настоящая работа была предпринята с целью выяснения влияния остаточной воды в окиси алюминия (катализатор) на реакцию дегидратации абсолютного этилового спирта при 400°. Активность катализатора характеризовалась кажущейся константой скорости, вычисленной по уравнению для необратимой гетерогенной каталитической реакции первого порядка, отнесенной к единице поверхности. Поверхность катализаторов определялась по адсорбции паров метилового спирта и адсорбции азота при температуре его кипения. В работе применялась промышленная черенковая окись алюминия, прокаленная в течение 24 часов при температурах 300, 400, 500, 700 и 900°. Для всех образ-

пов было установлено содержание остаточной воды. Остаточная вода определялась как разность между количеством воды, выделившейся при нагревании катализатора до 1200°, и количеством воды, выделившейся при каждой из указанных выше температур.

Этиловый спирт был 99,8—99,96-процентным ( $d_4^{20} = 0,7899—0,7894$ ). Кинетические опыты проводились в обычной лабораторной установке проточного типа при 400° и объемных скоростях 0,253—0,036. Объемная скорость выражалась в молях спирта, подающихся на 1 г катализатора в 1 час. Объем выделившегося газа измерялся в автоматическом газометре системы Патрикеева над насыщенным раствором поваренной соли.

Перед каждой серией опытов катализатор в течение часа продувался сухим азотом при температуре опыта. Степень превращения определялась отношением числа молей образовавшегося этилена к числу молей пропущенного спирта. При изучении кинетики дегидратации спирта мы столкнулись с диффузионными явлениями, осложняющими исследование каталитической реакции. О наличии диффузионного торможения свидетельствовали факты увеличения активности катализаторов при их измельчении и изменении веса.

Так, например, активность катализаторов, прокаленных при 500, 700 и 900°, возросла на 20—25% после их измельчения (степень измельчения во всех случаях была приблизительно одинаковой; объемная скорость составляла 0,180—0,240 моль/г·час).

Увеличение веса катализатора, прокаленного при 700°, с 3,4 до 6 г при сохранении той же объемной скорости также вызвало увеличение активности на 25%.

Описанные ниже адсорбционные измерения показывают, что одинаковое повышение активности при измельчении образцов катализатора, прокаленных при различной температуре, не является случайным, а обусловлено практически одинаковой их пористостью. Для определения области протекания изучаемой каталитической реакции и для выяснения степени влияния диффузии на кинетику реакции была изучена зависимость константы скорости от температуры при применении окиси алюминия, прокаленной при 500°. Реакция проводилась при 350, 360, 375, 400, 420 и 450°. Опытные данные обрабатывались по уравнению А. В. Фроста [19]:

$$v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 y,$$

где  $y$  — степень превращения;  $v_0$  — объемная скорость;  $\alpha$  — величина, пропорциональная константе скорости реакции;  $\beta$  — постоянная величина.

Результаты представлены на рис. 1.

Отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, дают величину кажущейся константы скорости.

На рис. 2 показана зависимость  $\lg \alpha$  от  $1/T$ . Кривая, изображенная на этом рисунке, представляет собой ломаную линию, состоящую из двух участков. Для верхнего участка, соответствующего температуре, при которой проводилось основное исследование, энергия активации равна 7800 кал/моль, для нижнего участка — 20 900 кал/моль. На основании этих данных можно предположить, что реакция в изученных условиях протекает в области, близкой к внутридиффузионной. Исходя из этого, а также из факта практически одинаковой пористости образцов, мы полагаем, что кажущиеся константы скорости, полу-

ченные в настоящем исследовании, несмотря на диффузионное торможение, вполне определены и могут быть сопоставлены для разных образцов окиси алюминия и могут служить критерием ее активности.

Нами было установлено, что прокаленные при различных температурах образцы окиси алюминия увеличивают свою каталитическую активность в процессе проведения опытов. Стабильной каталитической активности эти образцы достигают лишь после проведения на них целой серии опытов.

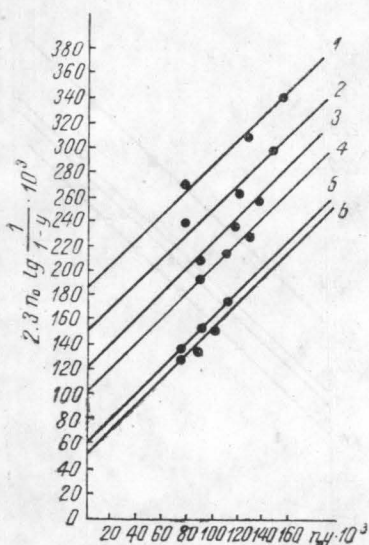


Рис. 1. Кинетика дегидратации этилового спирта на окиси алюминия, прокаленной при температуре 900°. Температуры опытов: 1 — 450°; 2 — 420°; 3 — 400°; 4 — 375°; 5 — 360°; 6 — 350°

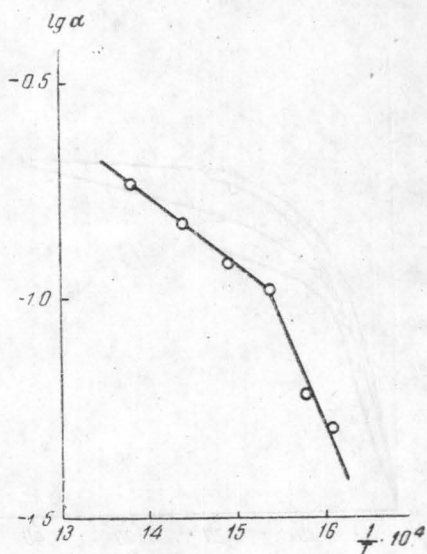


Рис. 2. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости от обратной абсолютной температуры для образца окиси алюминия, прокаленного при температуре 900°

На рис. 3 представлены кинетические кривые. По оси ординат отложен процент превращения спирта в этилен, по оси абсцисс — величины, пропорциональные времени контакта. Кривые 1, 2, 3 относятся к одному и тому же образцу окиси алюминия, прокаленному при 900°, но к разным сериям измерений. Из рис. 3 видно, что в процессе проведения кинетических опытов выделяющаяся вода гидратирует поверхность, повышая активность катализатора. На этом же рисунке изображена кинетическая кривая (верхняя кривая) для образца окиси алюминия, прокаленного в течение нескольких часов при 500°. При определении  $\alpha$  учитывалась лишь стабильная активность катализатора. Исключение составляет окись алюминия, прокаленная при 300°, для которой стабильная активность не была достигнута, поскольку она активировалась при 400° — температуре опыта. Результаты кинетических опытов на образцах окиси алюминия, прокаленных при температурах 300, 500, 700, 900°, представлены на рис. 4.

Из рисунка видно, что максимальной каталитической активностью обладает окись алюминия, прокаленная при 500°. С повышением температуры прокаливания, то есть с уменьшением содержания воды в об-

разцах, общая каталитическая активность их падает (рис. 5). Однако на наш взгляд наиболее правильно характеризовать катализатор удельной константой скорости, полученной отнесением константы скорости к поверхности, вычисленной по адсорбции паров реагирующего вещества. Для получения величин удельной константы скорости дегидратации спирта на образцах окиси алюминия были сняты изотермы адсорбции паров метилового спирта при 20°. В табл. 1 представлены структурные характеристики образцов, полученные из расчета изотерм адсорбции паров метилового спирта и азота.

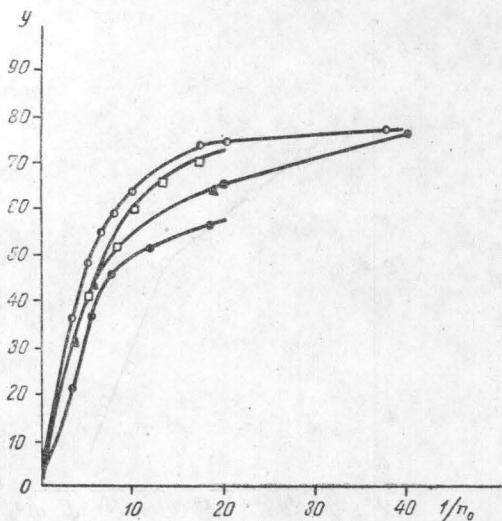


Рис. 3. Кинетические кривые для образцов окиси алюминия, прокаленных при температуре 900°: ● — первая серия измерений; ▲ — вторая серия измерений; □ — третья серия измерений; ● — кинетическая кривая для образца окиси алюминия, прокаленного в течение нескольких часов при 500°

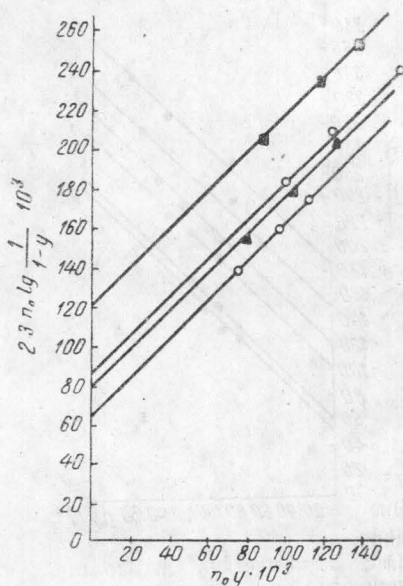


Рис. 4. Кинетика дегидратации этилового спирта на окиси алюминия. Температура прокаливания образцов: ■ — 500°; ○ — 300°; ▲ — 700°; нижняя кривая — 900°

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что величина поверхности, определенная по адсорбции метилового спирта, меньше, чем величина поверхности, определенная по адсорбции азота.

Практическое совпадение величин поверхности, вычисленных по методу БЭТ и методу капиллярной конденсации, означает, что все изучаемые образцы крупнопористые. Наиболее вероятные радиусы пор для образцов, прокаленных при 400, 500, 700 и 900°, соответственно равны 31, 37, и 63Å.

Вычисленные на основании кинетических опытов и адсорбционных измерений удельные константы скорости вместе с другими характеристиками приведены в табл. 2.

В последней графе табл. 2 приведены удельные константы скорости, полученные отнесением константы скорости к поверхности, определенной по адсорбции азота, — вещества нечувствительного к природе поверхности. Для образцов окиси алюминия, прокаленных при температурах 400, 500 и 700° удельная константа скорости в пределах точ-

ности определения практически одинакова. Это можно объяснить тем, что в процессе дегидратации спирта при 400° происходит гидратация поверхности, вследствие которой, как было уже показано, каталитическая активность возрастает. Меньшую величину удельной константы скорости дегидратации спирта на образце окиси алюминия, прокаленного

Таблица 1

Температура прокаливания, °С	Величина удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г			Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Наиболее вероятный радиус, Å
	SN <sub>2</sub> (БЭТ)	SCH <sub>3</sub> OH(БЭТ)	S'CH <sub>3</sub> OH(КК)		
400	332	240	195	0,506	31
500	317	199	197	0,486	37
700	245	174	187	0,561	37
900	143	122	100	0,547	63

ном при 300°, можно объяснить тем, что поверхность его в результате значительной гидратации становится трудно доступной для молекул спирта. Вода, выделяющаяся в процессе реакции дегидратации спирта, оказывает в данном случае отравляющее действие. В предпоследней

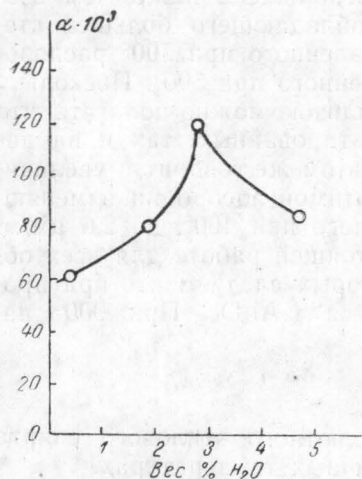


Рис. 5. Зависимость кажущейся константы скорости от содержания остаточной воды в образцах окиси алюминия

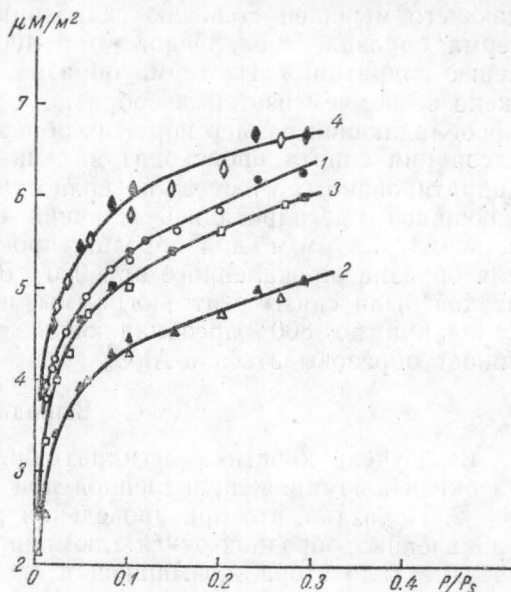


Рис. 6. Абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта на окиси алюминия, прокаленной при различных температурах: 1 — при 400°; 2 — при 500°; 3 — при 700°; 4 — при 900°. Зачерненные точки относятся к десорбции

графе табл. 2 приведены удельные константы скорости, полученные отнесением константы скорости к поверхности, определенной по адсорбции паров метилового спирта. Наибольшей константой скорости обладает образец, прокаленный при 500°. Это свидетельствует о различном прохождении адсорбции паров спирта на окиси алюминия при 20° на гидратированной и дегидратированной поверхности. Для силикагеля это было показано в работе А. В. Киселева, К. С. Красильникова и Л. Н. Соболевой [20].

Нами были рассчитаны абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта для образцов окиси алюминия различной степени гидратации путем отнесения опытных величин адсорбции к поверхности, определенной по адсорбции азота.

Таблица 2

Температура прокаливания, °С	Весовой процент воды	$\alpha$	$\frac{\alpha}{S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \cdot 10^3$	$\frac{\alpha}{S_{\text{N}_2}} \cdot 10^3$
300	4,68	0,084	—	0,25
400	3,78	0,120	0,50	0,36
500	2,74	0,120	0,60	0,38
700	1,90	0,080	0,46	0,33
900	0,36	0,060	0,49	0,42

На рис. 6 представлены абсолютные изотермы для образцов окиси алюминия, прокаленных при 400, 500, 700, 900°. Эти образцы, как было показано выше, обладают размерами пор 62, 74, и 120Å. В мономолекулярной области изотермы не совпадают, причем интересна их последовательность. Изотерма образца, прокаленного при 500° и обладающего меньшей степенью гидратации, расположена ниже, чем изотерма образца, прокаленного при 400° и обладающего большей степенью гидратации. Изотерма образца, прокаленного при 700° расположена выше, чем изотерма образца, прокаленного при 500°. Поскольку преобладающий размер пор этих образцов близок, можно полагать, что адсорбция спирта происходит как на гидратированных, так и на дегидратированных участках поверхности. Об этом же говорит и увеличивающаяся с дегидратацией величина необратимой адсорбции, изменяющаяся от 1,8  $\mu\text{м}^2/\text{м}^2$  для образца, прокаленного при 400°, до 2,6  $\mu\text{м}^2/\text{м}^2$  для образца, прокаленного при 900°. В настоящей работе для всех образцов были сняты рентгенограммы, из которых следует, что при прокаливании до 800° преобладающей является  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При 900° начинается образовываться  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Выводы

1. Изучена кинетика дегидратации абсолютного этилового спирта на окиси алюминия, прокаленной при различных температурах.
2. Показано, что при проведении реакции дегидратации спирта на прокаленных образцах окиси алюминия происходит гидратация поверхности катализатора, повышающая его каталитическую активность.
3. Получены абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта на образцах окиси алюминия, прокаленной при разных температурах; показано, что пары метилового спирта адсорбируются как на гидратированной, так и на дегидратированной поверхности алюмогеля.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев С. В., Филоненко Е. П. ЖРХО, 57, 127, 1925.
2. Лебедев С. В. Жизнь и труды. ОНТИ, Химтеорет, Л., 1938 стр. 229 и 239.
3. Hansford R. Ind. Eng. Chem., 39, 849, 1947.
4. Калико М. А. В сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции». Изд-во МГУ, М., 1957, стр. 155.
5. Макаров С. К., Калико М. А. Нефтяное хозяйство, 25, № 24, 2, 1947.

6. Hindin S., Oblad A., Mills J. J. Amer. Chem. Soc., 77, 3, 1955.
7. Munro L., Horn W. Canad. J. Res., B 12, 707, 1935.
8. Sabatier P. Mailhe. Ann. chim. phys., 20(8), 289, 1910.
9. Senderens J. Ann. chim. phys., 25, 449, 1912.
10. Munro L., A., McCubbin J. Proc. Roy. Soc. Canad. III, 27, 29, 1934.
11. Ипатьев В. Ber. 37, 2986, 1904.
12. Engelder C. J. Phys. Chem., 21, 676—704, 1917.
13. Alexander W., Horn W., Munro L. Canad. J. Res., 15, 438, 1937.
14. Haldeman R., Emmett P. J. Amer. Chem. Soc., 13, 2922, 1956.
15. Munro L., Dewar D., Gertsman S., Monteith G. Canad. J. Res., 21, 21, 1943.
16. Munro L., Washington R. Canad. J. Chem., 33, 10, 1502—1507, 1955.
17. Hindin S., Weller S. J. Phys. Chem., 60, 1501, 1506, 1956.
18. Feilchenteld H. Ind. Eng. Chem., 45, 855, 1953.
19. Фрост А. В. Вестн. МГУ, № 3—4, 111, 1946.
20. Киселев А. В., Красильников К. Г., Соболева Л. Н. ДАН СССР, 94, 85, 1954.

Поступила в редакцию  
22. 7 1958 г.

Кафедра  
физической химии