

К. В. ТОПЧИЕВА, И. Ф. МОСКОВСКАЯ, Л. Г. БОДРОВА, Э. И. КРУПЕНЯ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ\*

Многочисленные исследования по алюмосиликатному катализу указывают на существование связи между активностью катализаторов и кислотной природой их активных центров, участвующих в реакциях углеводородов [1—6]. В последние годы исследования велись по следующим основным направлениям: определение общей величины кислотности катализаторов [7—11]; измерение кислотной силы активных центров [9, 12—14]; выяснение природы кислоты на поверхности катализатора (протонная или апротонная) [15—20]; определение роли этих кислот в реакциях углеводородов [7—9, 11, 16, 20].

Можно считать, что в литературе уже имеются достоверные сведения по определению как общей величины кислотности [8, 13], так и величины кислотной силы [12, 13] поверхностных центров. Однако не доказано, что реакции углеводородов связаны с существованием только какого-либо одного типа кислоты. Трудность такого доказательства объясняется отсутствием надежных экспериментальных методов раздельного определения этих типов кислот. Все применяемые методы основаны на донорно-акцепторном взаимодействии и не дают возможности четко разграничить гидратированную и дегидратированную формы кислоты. Это связано с тем, что взаимодействие молекул основного характера оказывается возможным как с протонной, так и с апротонной кислотами. В связи с этим затруднением остается невыясненной и роль каждого из этих типов кислоты в реакциях углеводородов, и в частности в реакции крекинга, то есть неизвестно, какой тип кислоты (протонная или апротонная) принимает участие в реакции крекинга, и вообще правомерно ли говорить об участии в реакциях углеводородов только одного какого-либо типа кислоты.

В настоящей работе исследована двойственная природа кислотности в связи с активностью катализаторов в реакциях крекинга. При анализе двойственной природы кислотности мы совмещали два метода

\* Доложено на Межвузовском совещании по вопросам катализа в апреле 1958 г. в Москве.

определения кислотности с тщательным изучением кинетики реакции на образцах, в которых была искусственно изменена концентрация кислотных центров. Концентрация протонных центров изменялась в результате обменной реакции между предполагаемым в катализаторе протоном и катионом щелочного металла, а концентрация апротонных центров — в результате последовательной дегидратации катализатора при высоких температурах.

Мы исходили из предположения, что в катализаторе существуют оба типа кислот, поэтому определение каждого из них проводилось при частичном или значительном выведении одного из предполагаемых типов. Количественная оценка той и другой кислоты позволила нам определить соотношение их в образцах разного состава и сопоставить с активностью в реакции крекинга кумола.

Исследования проводились на образцах алюмосиликатных катализаторов, в которых отношение окиси алюминия к окиси кремния (в весовых процентах) составляло 10:90, 30:70, 50:50, 80:20, а также на чистых окислах алюминия и кремния. Катализаторы готовились смешением гидроксидов окислов алюминия и кремния [21]. Реакция крекинга кумола проводилась в установке проточного типа при температуре 475° с интервалом объемных скоростей от 0,8 до 2,6 мл/мл. час. Процент превращения определялся как отношение числа молей выделившегося газа к числу молей пропущенного кумола в предположении, что один моль кумола дает один моль пропилена. Активность образцов характеризовалась константой скорости  $\alpha$ , рассчитанной из экспе-

Таблица 1

Константы скорости для исходных  
и отравленных образцов разного состава

Состав катализатора, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	Отравление, $\frac{\text{Мэкв}}{\text{г}} \text{Li}$	Константа скорости $\alpha$
30:70	0,000	0,44
	0,143	0,30
	0,288	0,19
	0,370	0,14
	0,387	0,13
	0,618	0,10
50:50	0,000	0,41
	0,075	0,34
	0,165	0,26
	0,235	0,19
	0,260	0,16
	0,460	0,09
80:20	0,570	0,06
	0,000	0,34
	0,022	0,30
	0,074	0,28
	0,155	0,21
	0,164	0,19
	0,270	0,10
0,380	0,05	

риментальных кинетических данных по уравнению для мономолекулярных гетерогенных реакций в потоке [22]:

$$V_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta V_0 y,$$

где  $V_0$  — объемная скорость подачи кумола в мл/мл. час,  $\alpha$  — величина, пропорциональная константе скорости,  $\beta$  — константа торможения,  $y$  — степень превращения.

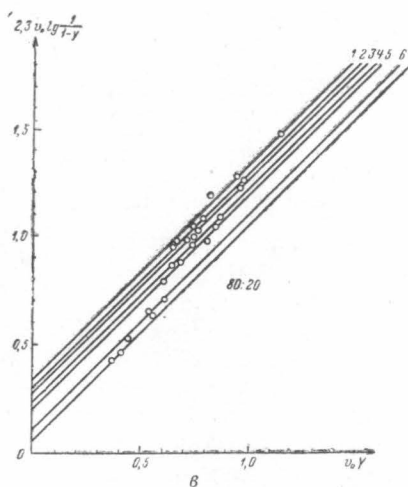
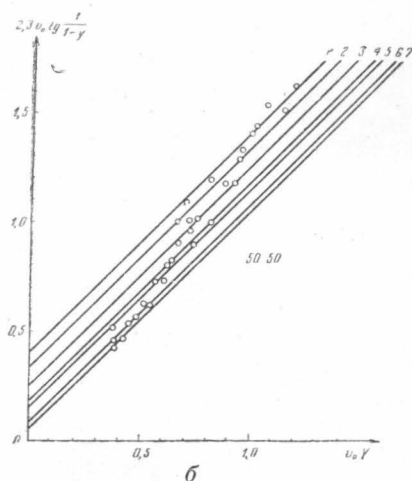
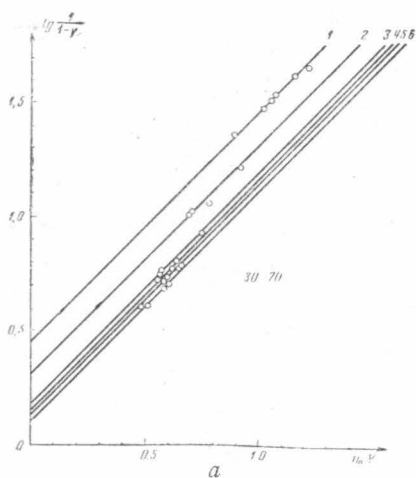


Рис. 1. Кинетика крекинга кумола на алюмосиликатных катализаторах различного состава, исходных и отравленных ионами лития. Последовательность отравления указана цифрами на кривых и отражена в табл. 1

Константы скорости для исходных и отравленных образцов разного состава представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Из приведенных рисунков видно, что константа скорости крекинга ( $\alpha$ ) падает по мере отравления катализаторов ионами лития. Обмен проводился из водных растворов солей лития по методике, описанной нами ранее [11].

Было показано [23, 24], что обмен из растворов солей избирательно выводит активные центры только алюмосиликатного комплекса, прак-

тически не затрагивая свободных окислов. Для правильной оценки кислотности в обменной реакции использовался ион лития как ион с наименьшим ионным радиусом [20, 25].

Как известно, скорость крекинга кумола резко падает при введении катионов металла. Изменение константы скорости в этом случае (рис. 2) представляет собой ломаную линию, состоящую из двух участков. На первом участке, более крутом, сохраняется строгая пропор-

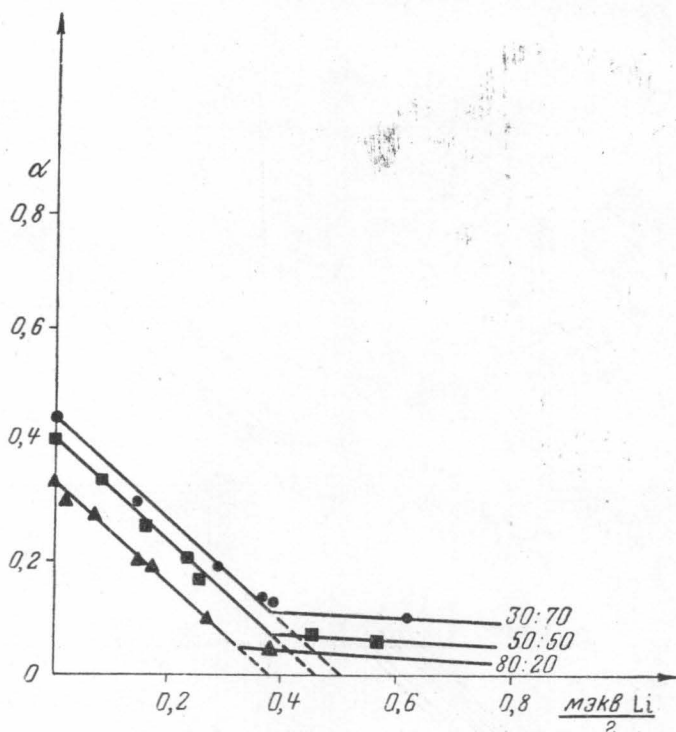


Рис. 2. Зависимость константы скорости  $\alpha$  от количества введенных ионов лития  $\left(\frac{\text{Мэкв}}{\text{г}}\right)$  для образцов разного состава

циональность между падением активности и количеством вводимого катиона. На втором, более пологом, участке эта пропорциональность нарушается: продолжающийся обмен почти не изменяет константы скорости. Излом первоначальной прямой может быть объяснен либо неравноценностью активных кислотных центров, участвующих в обмене, либо тем, что продолжающийся обмен происходит на центрах, недоступных молекулам реагирующего вещества. В первом случае не исключена возможность продолжения обмена за счет водорода гидроксильных групп, содержащихся в свободных окислах.

Экстраполяцией первоначального участка к оси нулевой активности была определена величина предельной протонной кислотности, которая оказалась пропорциональной активности образцов, причем максимальная кислотность и активность совпали у образца состава 30:70 (рис. 3, кривые  $\alpha$ ,  $B$  и табл. 2).

Таблица 2

Зависимость константы скорости  
и кислотности от состава катализатора

Состав катализатора	Константа скорости $\alpha$ мл/мл. час	Протонная кислотность $\frac{\text{Мэкв}}{\text{г}} \text{Li}$	Апротонная кислотность $\frac{\text{Мэкв}}{\text{г}} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
10:90	0,20	0,28	0,51
30:70	0,44	0,52	0,67
50:50	0,41	0,46	0,62
80:20	0,34	0,37	0,60
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,01	0,02	0,43
$\text{SiO}_2$	0,02	0,07	0,00

Зависимость активности образцов в отношении реакции крекинга кумола от величины протонной кислотности (определенной описанным выше методом) прямолинейна и выходит из начала координат, что сви-

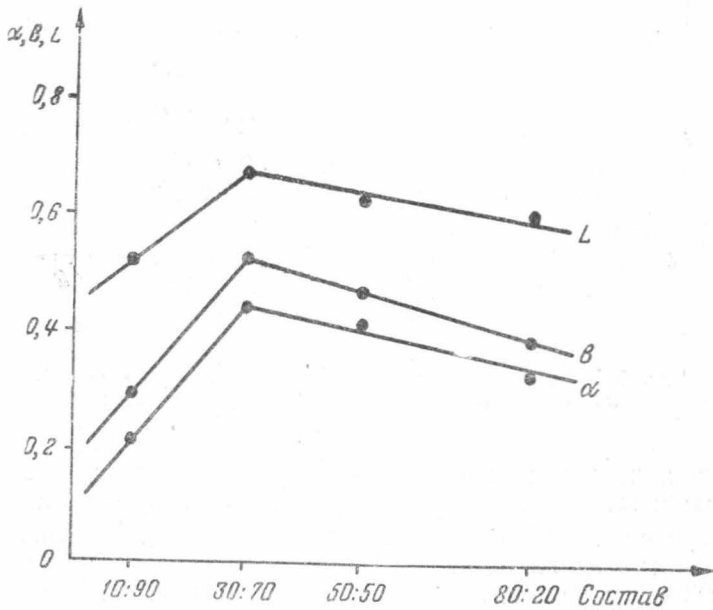


Рис. 3. Зависимость константы скорости  $\alpha$ , а также протонной ( $B$ ) и апротонной ( $L$ ) кислотностей от состава катализатора

детельствует, по нашему мнению, о непосредственной и пропорциональной связи активности и протонной кислотности (рис. 4).

Апротонная кислотность определялась термометрическим методом [26]. В качестве растворителя использовался очищенный и тщательно высушенный бензол, в качестве основания для титрования — этилацетат. Величина апротонной кислотности определялась как в исходных,

так и в отравленных образцах, где протоны в кислотных центрах были заменены на ионы лития.

Из рис. 5 и 6 видно, что алюмосиликатные катализаторы обладают значительной величиной апротонной кислотности ( $0,50-0,60 \frac{\text{Мэкв}}{\text{г}}$ ). Следует отметить, что исходные окиси алюминия и кремния, практически неактивные в реакции крекинга ( $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0,01$ ;  $\alpha_{\text{SiO}_2}=0,02$ ), резко различаются по содержанию апротонной кислоты. Для первой

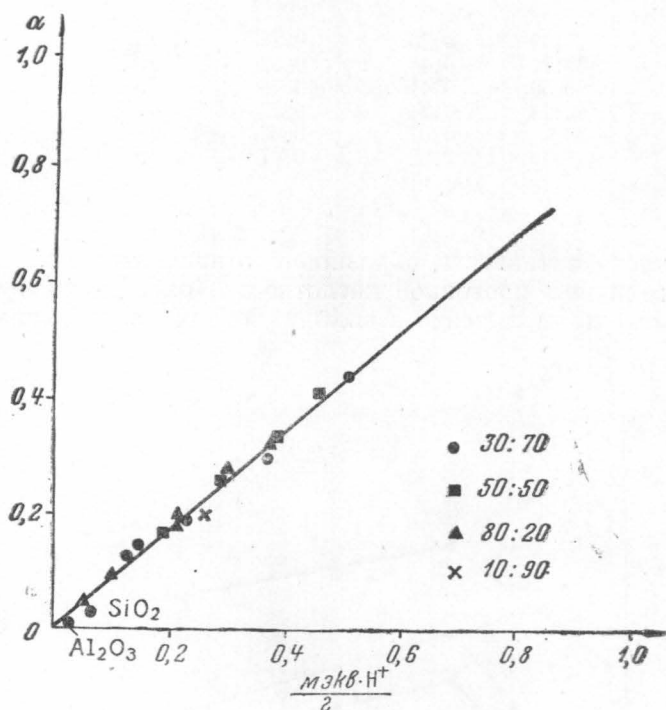


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции крекинга кумола от величины протонной кислотности

она близка к величине апротонной кислотности активных алюмосиликатных катализаторов, для второй — полностью отсутствует.

По мере введения катионов лития в катализатор величина апротонной кислотности падает незначительно (несколько больше для образца 80:20) при резком падении активности (рис. 6). Это несомненно говорит о том, что при применении данной методики отправления можно избирательно выводить лишь центры, обладающие протонной кислотностью и оставлять неизменными апротонные центры; кроме того, это свидетельствует о независимом существовании протонных и апротонных центров.

Максимальная апротонная кислотность в зависимости от состава приходится на катализатор 30:70 (рис. 3, кривая L, табл. 2), который также обладает наибольшей протонной кислотностью и активностью. В связи с этим можно предположить наличие некоторой связи между апротонной кислотностью и активностью. Однако незначительное падение апротонной кислотности с введением катионов лития и чепропор-

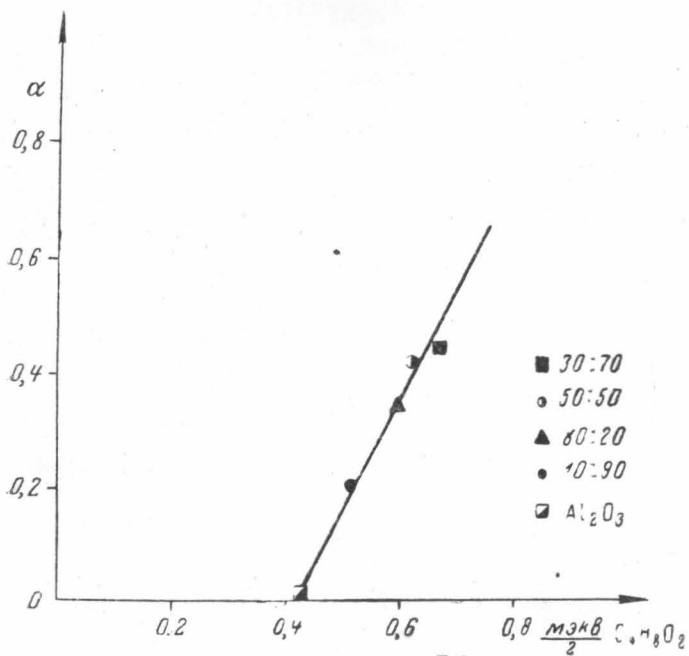


Рис. 5. Изменение величины апротонной кислотности в исходных образцах разного состава и окиси алюминия

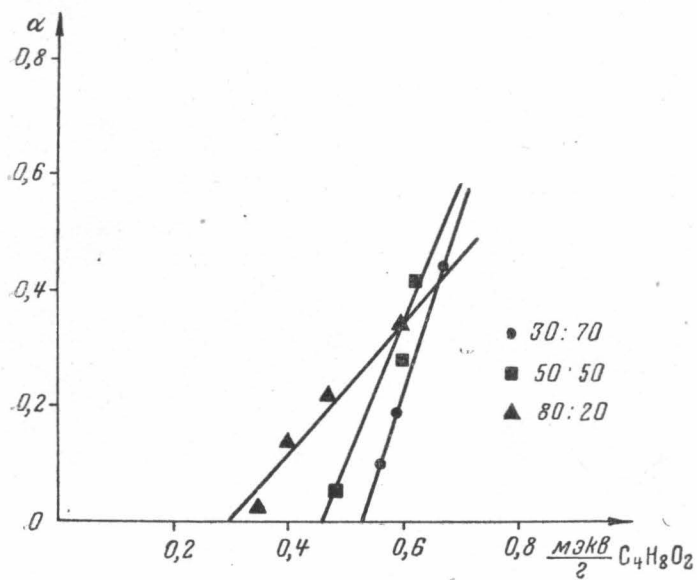


Рис. 6. Зависимость константы скорости  $\alpha$  от величины апротонной кислотности для отравленных образцов разного состава

ционально резкое падение константы скорости реакции (в 4 раза) свидетельствует о том, что апротонная кислотность не играет решающей роли в реакции крекинга. Этот вывод находит свое подтверждение как на примере окиси алюминия, так и образцов, обладающих большой остаточной апротонной кислотностью, но практически неактивных в реакции крекинга.

Можно предположить, что при формировании алюмосиликатных катализаторов возникают обе формы кислотности. Однако, как показана

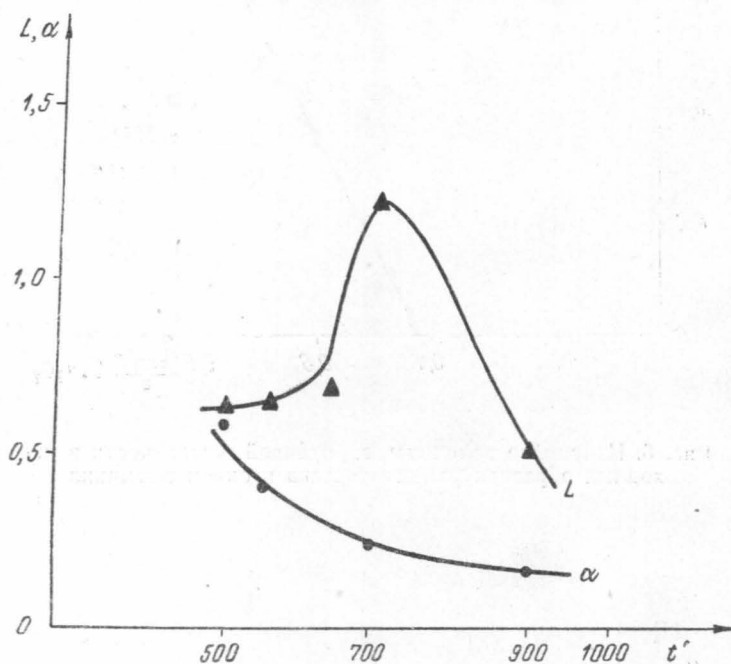


Рис. 7. Изменение величины апротонной кислотности  $L$  образца состава 50 : 50 и его активности  $\alpha$  в отношении реакции крекинга кумола в зависимости от степени дегидратации при различных температурах

но выше, апротонная кислотность, сопутствуя протонной, сама по себе, без протона, участия в крекинге не принимает. Это было проверено на катализаторах с различной концентрацией апротонных центров. Изменение концентрации апротонных центров достигалось дегидратацией образцов при температурах 550—900°\* в токе тщательно осушенного воздуха. В образцах одинаковой степени дегидратации определялась величина кислотности Льюиса и параллельно ей — активность в реакции крекинга кумола. Зависимость активности и апротонной кислотности образцов от температуры прокаливания представлена на рис. 7.

Величина кислотности Льюиса по мере увеличения числа дегидратированных мест на поверхности катализатора проходит через максимум, увеличиваясь с увеличением температуры от 500 до 800°, а затем резко падает при 900°. Последнее, возможно, связано со структурными изменениями, происходящими при этой температуре. Однако константа скорости  $\alpha$  в тех же условиях падает монотонно. Несимбат-

\* Время прокаливании 15 часов.



ность изменения апротонной кислотности и активности рассматривается нами как доказательство отсутствия прямой связи между концентрацией апротонных кислотных мест на поверхности катализатора и их активностью в реакции крекинга кумола.

Следует заметить, что падение активности при прокаливании образцов не может быть объяснено лишь уменьшением удельной поверхности, так как это сказалось бы в одинаковой мере и на кислотности катализатора [27].

Наличие в алюмосиликатных катализаторах центров двух типов — протонных и апротонных — и основная роль протонных центров в реакции крекинга кумола недавно были подтверждены спектроскопическим методом [18, 19]. Исследование ультрафиолетовых спектров поглощения адсорбированных молекул бензидина и диметилпарафенилендиамина на силикагеле, алюмогеле, алюмосиликатном катализаторе и отравленном алюмосиликатном катализаторе показало наличие электроно-акцепторных центров на всех перечисленных образцах, кроме силикагеля, причем интенсивность поглощения на алюмогеле была слабее, чем на алюмосиликатном катализаторе, а отравленный образец имел ту же интенсивность, что и неотравленный.

В спектрах поглощения адсорбированных молекул анилина на алюмосиликатном катализаторе был обнаружен сдвиг максимума поглощения, аналогичный сдвигу, наблюдаемому в растворах анилина в протонных кислотах. Подобный сдвиг не наблюдался на силикагеле, а максимумы поглощения на алюмогеле и отравленном образце алюмосиликатного катализатора занимали промежуточное положение. В случае анилина авторы приписывают сдвиг максимума протонным центрам алюмосиликатной структуры. Замена протонных центров на ионы  $\text{Na}^+$  в отравленном образце возвращает максимум в положение, характерное для раствора анилина в инертном растворителе. Отсутствие протонных центров в отравленном образце алюмосиликатного катализатора и низкая активность отравленных образцов заставляют признать за активными центрами алюмосиликатного катализатора протонно-донорную функцию. Наличие электроно-акцепторных центров, по-видимому, еще недостаточно для проявления каталитической активности в реакции крекинга кумола.

Используя данные по величинам общей поверхности и протонной кислотности (табл. 3), мы подсчитали долю активной поверхности и производительность каждого активного центра в час.

Таблица 3  
Общая поверхность и протонная кислотность для катализаторов различного состава

Состав катализатора	Общая поверхность $S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Кислотность, $\frac{\text{Мэкв}}{\text{г}} \text{Li}$
30:70	460	0,52
50:50	330	0,46
80:20	315	0,37

Доля активной поверхности для самого активного катализатора оказалась равной 2%, а производительность каждого активного центра катализатора — равной примерно 12 молекулам в час. Последняя величина оказалась независимой от степени отравления катализатора, что свидетельствует об однотипности активных центров в отношении реакции крекинга кумола.

### Выводы

1. Определены величины протонной и апротонной кислотностей для алюмосиликатных катализаторов разного состава.

2. Найдена прямая пропорциональность между величиной протонной кислотности и активностью катализаторов в реакции крекинга кумола.

3. Проведен расчет доли активной поверхности и производительности отдельного активного центра в час.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas C. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564, 1949.
2. Tamele M. *Disc. Faraday. Soc.*, **8**, 270, 1950.
3. Milliken T. Jr., Mills G. A., Oblad A. G. *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 279, 1950
4. Баллод А. П., Топчиева К. В. *Усп. хим.*, **20**, 161, 1951.
5. Hansford R. *Advances in Catalysis Reinhold, N. Y.*, IV, 1952, p. 1.
6. Миссеров К. Г. *Усп. хим.*, **22**, 279, 1953.
7. Danforth J. *Advances in Catalysis IX, Reinhold, N. Y.*, 1957, p. 558.
8. Richardson K., Benson S. J. *Phys. Chem.*, **61**, 405, 1957.
9. Johnson O. J. *Phys. Chem.*, **59**, 827, 1955.
10. Крылов О. В., Рогинский С. З., Фокина Е. А. *ДАН СССР*, **96**, 1183, 1954.
11. Топчиева К. В., Московская И. Ф. *ДАН СССР*, **101**, 517, 1955.
12. Benesi H. J. *Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5490, 1956.
13. Benesi H. J. *Phys. Chem.*, **61**, 970, 1957.
14. Walling Ch. J. *Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1164, 1950.
15. Mapes J., Eischens R. J. *Phys. Chem.*, **58**, 1059, 1954.
16. Trambouze I. V. *Advances in Catalysis, IX, Reinhold, N. Y.*, 1957, p. 544.
17. Haldeman R., Emmett P. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2917, 1956; **78**, 2922, 1956.
18. Котов Е. И. *Оптика и спектроскопия*, т. III, вып. 2, 115, 1957.
19. Котов Е. И., Теренин А. Н. *ДАН СССР* (в печати).
20. Топчиева К. В., Московская И. Ф. *ДАН СССР* (в печати).
21. Панченков Г. М., Топчиева К. В. *Вестн. МГУ*, № 2, 39, 1946.
22. Фрост А. В. *Вестн. МГУ*, № 3—4, 111, 1946.
23. Миссеров А. Г. *ДАН СССР*, **87**, 627, 1952.
24. Топчиева К. В. *Уч. зап. МГУ*, № 174, 75, 1955.
25. Danforth J. J. *Phys. Chem.*, **58**, 1030, 1954.
26. Trambouze I. V. *J. Chim. Phys.*, **51**, 723, 1954.
27. Trambouze I. V., Perrin M. *Compt. rend.*, **236**, 1261, 1953.

Поступила в редакцию  
7. 1 1959 г.

Кафедра  
физической химии