

К. В. ТОПЧИЕВА, ХО ШИ ТХОАНГ

**О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В РЕАКЦИИ  
ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 27 I 1972)

В работах (1, 2) было установлено, что активность аморфных алюмосиликатов разного состава в реакции дегидратации этилового спирта возрастает с содержанием окиси алюминия в катализаторе при экстремальной зависимости общей кислотности по составу. Отсутствие надежных методов селективного определения кислотных центров (Бренстеда и Льюиса) и исследования спектра кислотности оставляет вопрос о природе активных центров смешанных окисных катализаторов в реакции дегидратации недостаточно ясным. В настоящей работе изучена каталитическая активность кристаллических алюмосиликатов, где практически отсутствует аморфная фаза окиси алюминия, а общая кислотность может регулироваться как соотношением  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , так и различной степенью декатионирования цеолитов.

Нами изучена активность натрий-декатионированных цеолитов и (для сравнения) окиси алюминия и кремния в реакции дегидратации изопропанола. Реакция изучалась при различных условиях термической обработки катализаторов и модифицирования их поверхности ядами и промоторами. Опыты проводились в импульсном микрореакторе с газом-носителем гелием (3). Результаты эксперимента обрабатывались по уравнению первого порядка (4). Перед опытом катализатор прогревался при температуре  $550^\circ$  в токе увлажненного воздуха (5) в течение 2 час., а затем в токе гелия в течение часа.

На рис. 1 представлена температурная зависимость активности образца цеолита NaHY-30(4,5) со степенью декатионирования 30% и соотношением  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  4,5. Как видно, первоначальная активность этого катализатора очень высока, наблюдаемая энергия активации  $E_n =$

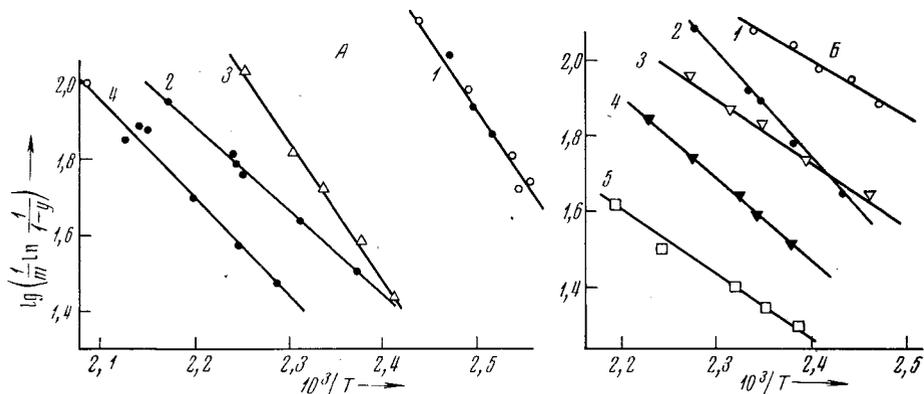


Рис. 1. Температурная зависимость активности для цеолита NaHY-30(4,5) (А) и для образца HY-98(9,2) (В). 1 — исходный образец, 2 — прокаленный образец ( $550^\circ$ , 30 час.), 3 — прокаленный образец после промотирования водой, 4 — прокаленный образец после модифицирования, 5 — прокаленный образец после отравления пиридином

$\approx 17,6$  ккал/моль. Продолжительное прокаливание (30 час.) образца в токе сухого воздуха при  $550^\circ$  приводит к значительному снижению эффективной константы скорости  $k_{эф}$ ; при этом  $E_n$  уменьшается до 10 ккал/моль. Это наблюдение нам представляется очень интересным и важным. При степени декатионирования  $\sim 30\%$  на цеолите существуют в основном слабые кислотные центры (<sup>6</sup>); об этом говорит также его незначительная активность в реакции крекинга углеводородов. Если предположить, что при термической обработке удаляются прежде всего эти центры, то участие слабых кислотных центров в реакции дегидратации очевидно. Прокаливание приводит к дегидроксилированию поверхности, в результате чего уменьшается количество протонных центров и освобождаются апротонные центры. Эти апротонные центры, как увидим в дальнейшем, являются сильными. Такой процесс, по нашему мнению, должен привести к снижению энергии активации, что и наблюдается экспериментально. При этом вполне возможно, что снижение эффективной константы скорости, как видно из рис. 1, связано с двумя причинами: изменением общего числа активных центров в результате дегидроксилирования поверхности и отравлением выходящими в большие полости катионами натрия (<sup>6</sup>).

Добавление воды (при  $400-500^\circ$ ), как видно из рис. 1, 3, приводит лишь к незначительному росту  $k_{эф}$ , однако при этом увеличивается значение  $E_n$  до первоначальной величины (17 ккал/моль). Этот факт говорит о том, что снижение активности при прокаливании является необратимым процессом. С другой стороны, это указывает на то, что при помогировании водой на поверхности катализатора вновь образуются слабые протонные центры. При введении ацетона (при  $400-450^\circ$ ) на прокаленный катализатор  $k_{эф}$  снижается, а  $E_n$  возрастает от 10 до 12 ккал/моль. Следует отметить, что модифицирование поверхности цеолитов ацетоном во всех случаях приводит к полному подавлению реакции крекинга кумола, которая, как известно, идет на сильных протонных центрах. По-видимому, при этом выводятся из строя также и сильные апротонные центры. Отравляющее действие ацетона в отношении цеолитов заключается в том, что при указанных температурах происходит превращение ацетона, продукты которого являются ядами для сильных кислотных центров. Необходимо в связи с этим отметить, что введение ацетона на катализатор, не прошедший длительную температурную обработку, не изменяет ни  $k_{эф}$  ни  $E_n$  (рис. 1, темные точки). Этот факт говорит об отсутствии сильных кислотных центров, в том числе и апротонных, на образце.

Интересные результаты получены на образце «ультрастабильного» цеолита (НУ-98(9,2)) со степенью декатионирования 98% и соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9,2$ . Как видно из рис. 1Б, значение  $E_n$  на этом цеолите очень низко (6,5 ккал/моль); примечательно, что оно не изменяется при термической обработке катализатора. Следует обратить внимание на то, что на указанном цеолите преобладают сильные кислотные центры и это обстоятельство сохраняется и на образце, прошедшем длительную регенерацию в токе сухого воздуха и работающем со стабильной активностью. Другой интересный факт заключается в том, что введение ацетона снижает и первоначальную и стабильную активность катализатора, однако при этом энергия активации изменяется неодинаково. На исходном образце снижение  $k_{эф}$  сопровождается увеличением  $E_n$  от 6,5 до 12,5 ккал/моль, а на прокаленном образце  $E_n$  растет лишь до 10 ккал/моль. Это различие пока трудно объяснить, однако можно предположить, что хотя на непрокаленном и прокаленном образцах нельзя заметить различия в  $E_n$ , соотношение сильных и слабых центров на них разное, что приводит к разным результатам при модифицировании избирательным ядом. Отравление образца НУ-98(9,2) пиридином (0,19 ммол/г (<sup>7</sup>)) приводит к более значительному снижению  $k_{эф}$ , но  $E_n$  при этом сохраняет постоянное значение (рис. 1Б, 5). Следует указать, что отравляющее действие пиридина и ацетона; хотя и имеет обратимый характер (активность полностью восстанавливается пос-

ле 7—8 час. продувки катализатора при 400° в токе гелия), но в изученном интервале температур активность отравленного образца со временем не изменяется. Сопоставляя отравляющее действие пиридина и ацетона, следует отметить, что ацетон подавляет активные центры более избирательно, чем пиридин. По-видимому, отравление продуктами превращения ацетона идет постепенно от сильных центров к более слабым, пиридин же взаимодействует одновременно с кислотными центрами широкого спектра.



Рис. 2. Температурная зависимость активности для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 — исходный, 2 — прокаленный образец (550°, 30 час.), 3 — прокаленный образец после модифицирования ацетоном

При исследовании активности различных форм цеолитов в реакции дегидратации изопропанола нами обнаружено, что натриевая форма проявляет при температурах выше 300° достаточно высокую активность в данной реакции. На декатионированных образцах реакция протекает в области температур 110—200°. Интересно, что величина  $E_n$ , определенная на  $\text{NaY}$ , составляет 22 ккал/моль и снижается при увеличении степени декатионирования вплоть до «ультрастабильного» цеолита. Как видно из приведенных данных, на образце  $E_n$  составляет 6,5—7,0 ккал/моль. Это хорошо согласуется с тенденцией возрастания кислотности при повышении степени декатионирования (6). С другой стороны,  $k_{эф}$  при этом изменяется по экстремальной зависимости и достигает максимума на образце со степенью декатионирования 30%. Падение  $k_{эф}$  после 30% декатионирова-

ния, по-видимому, может быть объяснено изменением общего числа активных центров. Приведенные факты делают реальным предположение, что в исследуемой реакции слабые кислотные центры принимают участие. Активность  $\text{NaY}$ , таким образом, можно объяснить присутствием катионного дефицита (2—3%). Возникновение слабых кислотных центров при малой степени декатионирования показано в (6). В отличие от декатионированных цеолитов, натриевый цеолит хорошо промотируется водой; его активность увеличивается в несколько раз при введении воды. Это промотирующее действие, однако, носит кратковременный характер; после 15—20 мин. активность возвращается к первоначальной величине. Можно полагать, что здесь активными центрами выступают молекулы воды, претерпевающие деформацию при адсорбции на катионах. Другой интересный факт заключается в кратковременном промотировании образца  $\text{NaY}$  ацетоном. На этом цеолите превращения ацетона не происходит. В связи с этим следует указать, что при адсорбции ацетона на цеолите в натривевой форме методом и.к.с. были обнаружены полосы, принадлежащие образованию слабобоксидной енольной формы (8). При изучении реакции дегидратации изопропанола на окиси кремния нами обнаружена заметная каталитическая активность; при температурах выше 300° реакция протекает с энергией активации, равной 17,3 ккал/моль. Это наблюдение также подтверждает участие слабых протонных центров в реакции дегидратации. О существовании этих центров на  $\text{SiO}_2$  доказано люминесцентным методом в работе (9).

Из рис. 2 видно, что термическая обработка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  лишь несколько снижает его активность, при этом значение  $E_n$  практически не изменяется. Значительное снижение активности с одновременным увеличением  $E_n$  обнаруживается при модифицировании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ацетоном ( $E_n$  растет от 10 до 15 ккал/моль). Как видно из рассмотрения полученных данных, величина  $E_n$  очень чувствительна к силе активных центров, участвующих в реакции, поэтому сопоставляя значение  $E_n$ , полученное на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с таковыми для

других катализаторов, можно предположить, что в случае  $Al_2O_3$  ответственными за катализ являются в основном сильные кислотные центры. Такими центрами могут быть только атомы алюминия.

Приведенные данные показывают, что реакция дегидратации изопропанола идет и на протонных и на апротонных центрах. По сравнению с реакцией крекинга, здесь спектр работающих кислотных центров значительно шире и в конкретных случаях слабые центры, которые совсем не принимают участия в крекинге, проявляют высокую активность в реакции дегидратации спирта.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
25 I 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, ДАН, **101**, 305 (1955). <sup>2</sup> К. В. Топчиева, Г. М. Панченко, ДАН, **55**, 509 (1947); К. В. Топчиева, И. Ф. Московская и др., Вестн. Московск. унив., сер. хим., в. 2, 225 (1959). <sup>3</sup> Е. Г. Бордескова, К. В. Топчиева, Л. И. Пигузова, Кинетика и катализ, **5**, 903 (1964). <sup>4</sup> D. W. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., **64**, 769 (1960). <sup>5</sup> К. В. Топчиева, Хо Ши Тхоанг, Нефтехимия, **10**, 525 (1970). <sup>6</sup> R. Beaumont, D. Barthomeuf, Y. Grambouze, II Intern. Conf. Mol. Sieve Zeolites Worcester, Preprints of Papers, 1970, p. 813. <sup>7</sup> Хо Ши Тхоанг, Б. В. Романовский, К. В. Топчиева, Вестн. Московск. унив., сер. хим., в. 3, 17 (1967). <sup>8</sup> Тьонг Ван Дао, Л. Е. Китаев и др., Вестн. Московск. унив., сер. хим., **12**, 719 (1971). <sup>9</sup> А. И. Бучнева, Л. А. Игнатьева, Л. В. Левшин, Журн. прикл. спектроскоп., **15**, 436 (1971).