

В. В. ГОНЧАРУК, Л. М. ЦИПЕНЮК, Ю. И. ТАРАСЕВИЧ,  
академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАОЛИНИТА  
В РЕАКЦИИ ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЯ КУМОЛА**

Природные алюмосиликаты составляют одну из важнейших катализаторов, имеющих широкое применение в каталитических превращениях углеводородов (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Активность катализаторов этой группы связана с кислым характером их поверхности. Установлена корреляция между активностью и кислотностью катализаторов (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>). Для выяснения природы активных кислотных центров алюмосиликатов первостепенное значение приобретает изучение кинетики различных каталитических реакций, протекающих на их поверхности.

В настоящей работе излагаются результаты исследования кинетики дезалкилирования кумола на каолините и влияние на нее фазовых изменений, происходящих при нагревании этого глинистого минерала. Кинетические измерения проводились на проточно-циркуляционной установке с безградиентным реактором (<sup>5</sup>) и хроматографическим анализом продуктов реакции. В качестве объектов исследования были взяты природные глуховецкий и глуховский каолиниты, обладающие различной дисперсностью (размер частиц 2—1 и 0,2—0,05 мкм соответственно) и приготовленные на их основе (прокаливанием в течение 8—10 час. при 600°С) образцы метакаолина. Грозненский алюмосиликатный промышленный катализатор служил стандартным образцом сравнения. В табл. 1 приведены данные о структуре катализаторов и величины их удельной поверхности, измеренные методом тепловой десорбции аргона.

Кинетика реакции исследовалась в широком температурном (250—500°С) и концентрационном ( $p_{\text{кум}}=0-350$  мм рт.ст.) интервалах. На рис. 1 представлена типичная для всех изученных катализаторов зависимость удельной скорости реакции от давления кумола в цикле реактора для глуховецкого метакаолина. Во всем интервале давлений скорость реакции прямо пропорциональна давлению кумола. Кинетическое уравнение, отвечающее исследованной области концентрации и температур, имеет вид

$$W = kp^1,$$

где  $W$  — скорость реакции,  $p$  — давление кумола,  $k$  — константа скорости.

На рис. 2 в координатах уравнения Аррениуса представлены темпера-

Таблица 1

Кинетические характеристики реакции дезалкилирования кумола на различных образцах каолинита

Образец	Характеристика образцов		$k \cdot 10^7$ , МОЛ/МИН · · М <sup>2</sup> · АТ	E, ккал/моль	lg $k_0$ , МОЛ/МИН · · М <sup>2</sup> · АТ
	структура	S, м <sup>2</sup> /г			
Грозненский алюмосиликагель	Аморфная	303	26,3	11'	-2,0
Глуховецкий каолинит	Кристаллическая	9,5	7,0	53	11
Глуховецкий метакаолин	Аморфная	10,5	39,1	20	1,15
Глуховский каолинит	Кристаллическая	71	6,8	23	1,3
Глуховский метакаолин	Аморфная	66	33,6	14	-0,9

турные зависимости констант скоростей реакции для исследованных катализаторов. В табл. 1 приведена сводка кинетических характеристик реакции дезалкилирования кумола на катализаторах: константы скорости при 400°  $k$ , теплоты активации  $E$  и предэкспоненциальные множители  $k_0$ .

Анализ этих величин указывает на наличие ярко выраженного компенсационного эффекта (к.э.), т.е. симбатного изменения теплот активации и предэкспоненциальных множителей уравнения Аррениуса (рис. 3). Это приводит к тому, что константа скорости изменяется сравнительно мало, поскольку ее уменьшение с ростом  $E$  компенсируется в той или иной

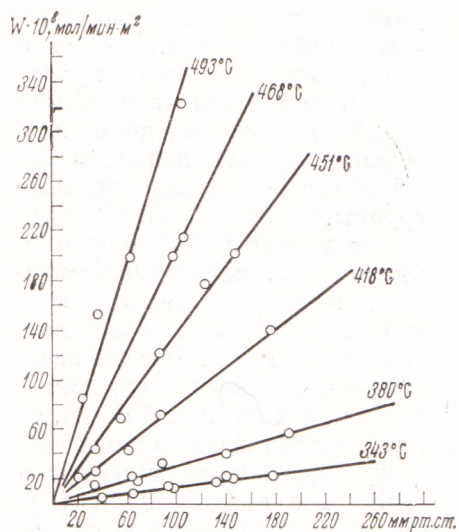


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости дезалкилирования кумола  $W$  от его давления  $p$  на глуховецком метакаолине при различных температурах

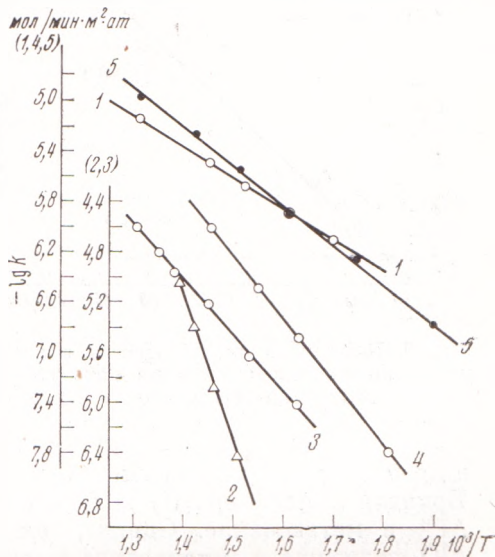


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости реакции  $k$  дезалкилирования кумола: 1 — грозненский алюмосиликагель, 2 — глуховецкий каолинит, 3 — глуховецкий метакаолин, 4 — глуховский каолинит, 5 — глуховский метакаолин

степени увеличением  $k_0$ . В качестве примера проанализируем величины кинетических характеристик для природного глуховецкого каолинита и полученного на его основе аморфного метакаолина (см. табл. 1). Изменения констант скорости, теплот активации и предэкспоненциальных множителей составляют

$$\Delta \lg k \approx 0,5 \text{ мол/мин} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ат}; \Delta E = 33 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta \lg k_0 \approx 10 \text{ мол/мин} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ат}.$$

В работах (6, 7) были детально проанализированы причины, приводящие к появлению к.э. и отмечалось, что в подавляющем большинстве случаев к.э. — результат изменения вида кинетического уравнения. Но в данном процессе кинетическое уравнение сохраняется неизменным для всех катализаторов во всем интервале исследованных давлений и температур, и поэтому наблюдаемый на опыте к.э. не может быть обусловлен кинетикой процесса.

В рассматриваемом случае к.э. скорее связан с изменением количества активных центров. В самом деле, при переходе от кристаллического каолинита к аморфному метакаолину предэкспоненциальный множитель, который, как известно (8), пропорционален числу активных центров на поверхности катализатора, уменьшается на 10 порядков. Но несмотря на это, удельная константа скорости для метакаолина даже несколько возрастает

(см. табл. 1), что указывает на очень высокую активность центров на поверхности последнего образца.

Фазовое превращение каолинита в метакaoлин, которое происходит при повышении температуры до 450–550°, связано с дегидроксилизацией минерала. При этом в первую очередь удаляются гидроксильные группы, расположенные на поверхности его частичек. Соответственно, при переходе от кристаллического каолинита к аморфному метакaoлину резко уменьшается количество каталитических центров. Это наводит на мысль, что наиболее вероятными активными центрами каолинита в реакции дезалкилирования кумола являются поверхностные гидроксильные группы.

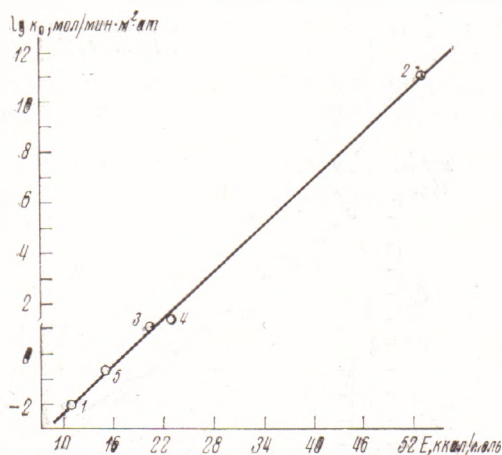


Рис. 3. Компенсационный эффект в реакции дезалкилирования кумола на катализаторах. Обозначения те же, что на рис. 2

По данным (9) сетка кремнекислородных тетраэдов элементарного каолинитового пакета при переходе в метакaoлин почти не изменяется. Что же касается октаэдрической алюмоокислородногидроксильной сетки, то

в процессе дегидроксилизации она претерпевает существенные изменения. Бриндли и Накахира (9) допускают тетраэдрическую координацию ионов  $Al^{3+}$  в метакaoлине. Однако, как показал Иваи с сотрудниками (10),  $AlO_4$ -полиэдры в метакaoлине имеют только отдаленное сходство с нормальными  $AlO_4$ -тетраэдрами. Они сильно вытянуты вдоль 001-плоскости первоначальной каолинитовой структуры и сжаты перпендикулярно ей. Эти полиэдры являются промежуточными между тетраэдрами и усеченными октаэдрами, у которых два из шести лигандов удалены. Фактически, в структуре метакaoлина ионы  $Al^{3+}$  находятся в координации ( $AlO_4\Box_2$ ), где символ  $\Box$  означает незанятое октаэдрическое место, по размерам сравнимое с размером гидроксильного иона (11).

Приведенные выше данные указывают на то, что на поверхности метакaoлина могут существовать активные центры трех типов: координационно ненасыщенные атомы алюминия, протоны молекул воды, прочно связанных с ними, и изолированные гидроксильные группы, которые, по данным (12), присутствуют в метакaoлине и стабилизируют его структуру. Они удаляются только после нагревания метакaoлина до 900°. Какие из этих трех типов центров каталитически активны в реакции дезалкилирования кумола, покажут дальнейшие исследования.

Институт коллоидной химии  
и химии воды  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
25 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Каталитические свойства веществ, справочник под ред. В. А. Ройтера, Київ, 1968.
- 2 Ч. Томас, Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, М., 1973.
- 3 А. Облэд, Т. Милликен, Г. Миллс, В сборн. Катализ в органической химии, ИЛ, 1953, стр. 185.
- 4 К. Танабе, Твердые кислоты и основания, М., 1973.
- 5 Г. П. Корнейчук, В сборн. Катализ и катализаторы, в. 4, Киев, 1968, стр. 151.
- 6 Г. И. Голодец, В. В. Гончарук, В. А. Ройтер, Теоретич. и эксп. хим., т. 5, 201 (1969).
- 7 В. В. Гончарук, Г. И. Голодец, Доп. АН УРСР, № 10, 931 (1970).
- 8 С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», 1964.
- 9 Г. В. Бриндли, М. Накахира, В сборн. Вопросы минералогии глин, ИЛ, 1962, стр. 90.
- 10 S. Iwai, H. Tadaï, T. Shimamune, Acta crystallogr. v. 27B, 248 (1971).
- 11 F. Freund, International Clay Conference, Madrid, 1972; Preprints, v. 1, A.I.P.E.A., Madrid, 1972, p. 29.
- 12 W. L. De Keyser, R. Wollast, L. DeLaet, Intern. Clay Conf., Stockholm, 1963, v. 2, N. Y., 1965, p. 75.