

К. В. ТОПЧИЕВА, ХО ШИ ТХОАНГ

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ
И КАТИОННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ФОЖАЗИТА
С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОКИСИ КРЕМНИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 29 XII 1969)

В настоящей работе изучена активность различных катионных форм цеолитов типа фожазита с повышенным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции крекинга изопропилбензола. Высококремнистые цеолиты были полу-

Таблица 1

Характеристики исследованных образцов цеолитов

Образцы	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Степень обмена или декатионирования, %	$E_{\text{набл}}$, ккал/моль	$k_k \cdot 10^3$, моль \cdot атм $^{-1} \cdot$ сек $^{-1} \cdot$ г $^{-1}$ (395° С)
NaHY—27 (5,5)	5,5	27	21	9
NaHY—50 (5,5)	5,5	50	17	31
NaHY—71 (5,5)	5,5	71	16	104
NaHY—80 (5,5)	5,5	80	16	162
NaHY—56 (9,2)	9,2	56	16	27
NaHY—68 (9,2)	9,2	68	16	116
NaHY—85 (9,2)	9,2	85	13	165
HY—100 (9,2)	9,2	100	13	276
NaCaY—54 (9,2)	9,2	54	13	12
NaCaY—68 (9,2)	9,2	68	14	16
NaCaY—75 (9,2)	9,2	75	14	23
NaCaY—82 (9,2)	9,2	82	13	62
NaLaY—27 (9,2)	9,2	27	22 (16) *	4
NaLaY—56 (9,2)	9,2	56	22 (15) *	8
NaLaY—69 (9,2)	9,2	69	14	23

* В скобках указаны величины $E_{\text{набл}}$ для регенерированных образцов.

чены dealюминированием натриевой формы цеолита с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,5$. Этот цеолит обрабатывался этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) по методу, описанному в (1, 2). Метод dealюминирования позволяет варьировать в широком диапазоне соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ без изменения кристаллографической структуры цеолита и открывает новую возможность широкого исследования влияния состава на активность и стабильность этого типа катализаторов.

Полученные таким образом dealюминированные цеолиты в натриевой форме в дальнейшем переводились ионным обменом в декатионированную, кальциевую и лантановую формы. Состав изученных образцов приведен в табл. 1. Ранее (3) нами было показано, что для декатионированной и катионных форм цеолитов при одинаковой степени обмена имеет место экстремальный ход активности в зависимости от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Максимальная активность в изученной реакции соответствует соотношению, близкому к 8. Соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,5$ и 9,2 по активности были близкими и находились на разных участках экстремальной кривой.

Каталитическая активность изучалась в широком интервале температур (280—500°С) импульсным методом (4). Экспериментальные данные обрабатывались по уравнению первого порядка (5).

Было обнаружено, что при регенерации цеолита происходит падение первоначальной активности; активность достигает стабильного уровня после определенного количества циклов регенераций. Вместе с тем падение активности при регенерации катализатора сухим воздухом больше, чем в случае регенерации увлажненным воздухом. Это можно объяснить тем, что, по-видимому, пары воды, содержащиеся в проходящем над катализа-

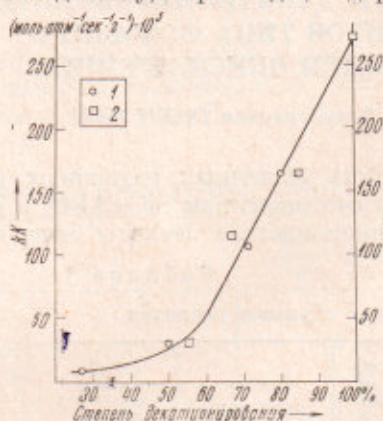


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость активности деалюминированных цеолитов с соотношениями 5,5 (1) и 9,2 (2) от степени декатионирования при температуре 395°С

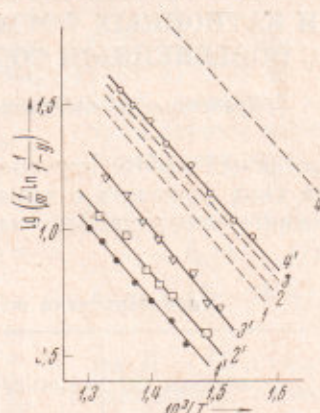


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость активности кальциевых цеолитов NaCaY — 54 (9,2) (кривые 1—1'), NaCaY — 68 (9,2) (2—2'), NaCaY — 75 (9,2) (3—3') и NaCaY — 82 (9,2) (4—4'). Пунктирные линии обозначают первоначальную активность образцов

тором воздухе, снижают возможность дегидроксилирования поверхности, что сказывается в меньшем падении активности. Кроме того, было установлено, что при регенерации сухим воздухом падение активности у деалюминированных цеолитов меньше, чем у исходного цеолита с более низким соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Этот факт указывает на более высокую термостабильность каталитически активных центров у цеолитов с повышенным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Во всех дальнейших экспериментах регенерация проводилась увлажненным воздухом (воздух, насыщенный парами воды при 20°С).

На рис. 1 представлена зависимость активности от степени декатионирования для двух серий образцов (близкой активности) с соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 5,5 и 9,2 соответственно. Как видно из рисунка, для декатионированных цеолитов прямая пропорциональность между стабильной активностью и степенью декатионирования имеет место, когда последняя переходит «порог» 50—60%. При степенях декатионирования, меньших указанной, для деалюминированных цеолитов наблюдается тенденция к увеличению наблюдаемой энергии активации. Интересно, что это явление не было отмечено ранее для цеолитов с меньшим соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (6, 7). По-видимому, такая зависимость величины наблюдаемой энергии активации от степени декатионирования цеолита обусловлена структурными особенностями деалюминированных цеолитов. Действительно, при деалюминировании цеолита возможно образование новых связей Si—O—Si (1), которые должны привести к сжатию ячеек.

Следует отметить высокую стабильную активность образца HY-100 (9,2), практически не содержащего ионов натрия. Этот образец был полу-

чен трехкратным ионным обменом с промежуточными прокаливаниями образца при температуре 550°. По-видимому, миграция ионов натрия при прокаливании в декатионированные места способствует полному обмену при сохранении кристаллической структуры. Частичное разрушение структуры цеолита при глубокой степени декатионирования, отмеченное нами ранее (6, 6), связано, возможно, с условиями проведения непрерывного обмена в динамическом режиме без промежуточного прокаливания.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости активности цеолитов в кальциевой и лантановой формах соответственно. Из рис. 2 видно увеличение как первоначальной, так и стабильной активности кальциевых цеолитов при повышении степени ионного обмена. Однако нет пропорциональности между содержанием двухвалентных катионов в цеолите и его каталитической активностью. При изменении степени обмена ионов натрия на ионы кальция от 54 до 75% активность изменяется не сильно, однако образец со степенью обмена, равной 82%, обладает заметно большей активностью. Интересно, что величины наблюдаемых энергий активации для всех кальциевых цеолитов практически одинаковы как для регенерированных, так и для многократно регенерированных образцов. Иная картина наблюдается у лантановых цеолитов. При повышении содержания трехвалентных катионов лантана в цеолите активность увеличивается, но вместе с тем сложным образом изменяется величина наблюдаемой энергии активации. На регенерированных образцах энергия активации практически одинакова и равна 14 ккал/моль. Для образцов с небольшими степенями ионного обмена при их регенерации наблюдается падение активности, сопровождаемое увеличением энергии активации. При достижении стабильной активности величина наблюдаемой энергии активации на цеолитах со степенью обмена 27 и 56% одинакова и равна 22 ккал/моль (не приводятся промежуточные значения). Следует отметить, что первоначальная активность образца со степенью обмена 56% достаточно высока и находится на одном уровне с активностью цеолита, имеющего степень обмена 69%, однако при периодической регенерации активность цеолита с меньшей степенью обмена падает больше и сопровождается ростом энергии активации. Такое увеличение значения энергии активации при одновременном падении эффективной константы скорости, свойственное образцам с небольшими степенями ионного обмена (27 и 56%), по-видимому, связано со спецификой расселения катионов лантана (9) и их постепенной миграцией при периодической регенерации. В этом случае не исключается участие акцепторных центров (катионов) в катализе, и большие значения энергии активации могут свидетельствовать о наличии иных центров катализа.

Приведенные результаты показывают, что связь между каталитической активностью цеолита и содержанием в нем катионов носит сложный характер. Лишь на декатионированных образцах удалось получить пропорциональную зависимость активности от степени декатионирования при степенях обмена, превышающих 50–60%. Для кальциевых и лантановых цеолитов наблюдалась более сложная картина. Важную роль при этом играет степень ионного обмена. Сопоставляя активность декатионированных, кальциевых и лантановых образцов dealюминированных цеолитов при больших степенях ионного обмена (>60%), следует отметить неболь-

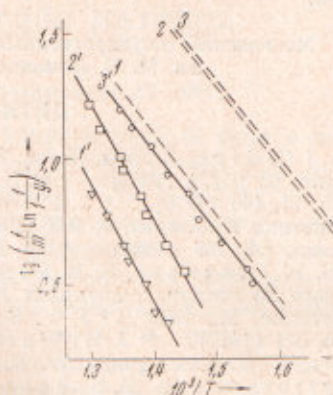


Рис. 3. Температурная зависимость активности лантановых цеолитов NaLaY — 27 (9.2) (кривые 1—1'), NaLaY — 56 (9.2) (2—2') и NaLaY—69 (9.2) (3—3'). Пунктирные линии обозначают первоначальную активность образцов

шую разницу в величинах наблюдаемых энергий активации и большую активность у декатионированных образцов по сравнению с активностью катионных форм. Это создает определенное впечатление о близкой природе активных центров в исследованных цеолитах. Однако благодаря своему сильному электростатическому полю поливалентные катионы в цеолитах не столько играют роль поставщиков гидроксильных групп (¹⁰⁻¹²), сколько оказывают влияние на подвижность водорода гидроксильных групп — активных центров. Кроме того, как указано выше, при известных условиях обмена возможно и участие катионов в катализе как акцепторных центров.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Kerr, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2594 (1968). ² Франц. пат. № 1389130, 1965. *Chem. Abstr.*, **63**, 9512h (1965). ³ К. В. Топчиева, Хо Ши Тхоанг, *Кинетика и катализ*, **11**, 490 (1970). ⁴ Е. Г. Борескова, К. В. Топчиева, Л. И. Пигузова, *Кинетика и катализ*, **5**, 903 (1964). ⁵ O. W. Bassett, H. W. Habgood, *J. phys. Chem.*, **64**, 769 (1960). ⁶ Хо Ши Тхоанг, *Кандидатская диссертация*, М., 1967. ⁷ К. В. Топчиева, Б. В. Романовский и др., Докл. на IV Международн. конгрессе по катализу, препринт № 57, М., 1968. ⁸ Е. В. Безре, *Кандидатская диссертация* М., 1969. ⁹ J. V. Smith, J. M. Bennett, E. M. Flanigen, *Nature*, **215**, 241 (1967). ¹⁰ J. W. Ward, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4211 (1968). ¹¹ L. G. Christner, B. V. Liengme, W. K. Hall, *Trans. Farad. Soc.*, **64**, 1679 (1968). ¹² J. B. Lytterhoeven, R. Schoonheydt, B. V. Liengme, W. K. Hall, *J. Catalysis*, **13**, 425 (1969).