

Член-корреспондент АН СССР [С. З. РОГИНСКИЙ], О. В. АЛЬТШУЛЕР,
О. М. ВИНОГРАДОВА, В. А. СЕЛЕЗНЕВ, И. Л. ЦИТОВСКАЯ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, В РЕАКЦИЯХ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИПА

Известно, что существует две точки зрения на природу каталитической активности окислов переходных элементов в окислительно-восстановительном катализе. Одна из них связывает каталитическую активность с макроскопическими объемными и поверхностными свойствами твердого тела (типом проводимости, шириной запрещенной зоны, работой выхода электрона и др.) (1). Согласно

другой точке зрения, каталитическая активность в первую очередь определяется электронной структурой отдельного иона (2). Удобной системой для проверки справедливости той или другой концепции являются синтетические алюмосиликаты — цеолиты: путем ионного обмена в цеолиты можно ввести изолированные катионы переходных металлов, по своим электрическим свойствам цеолиты не являются полупроводниками, так как электронная проводимость у них отсутствует (3). Исследование активности цеолитов в окислительно-восстановительных реакциях не лишено интереса и в практическом плане, о чем свидетельствуют некоторые сообщения в периодической печати и патентной литературе (4-12).

В настоящей работе изучалась сравнительная каталитическая активность цеолитов, содержащих переходные элементы IV периода (Cu, Cr, Fe, Co, Mn, Ni) и V периода (Ag) в реакциях окисления H₂, CO, C₂H₄ и NH₃.

Исходный цеолит в натриевой форме, полученный на горьковской базе ВНИИИП, принадлежал к типу Y и имел отношение SiO₂ / Al₂O₃ = 4,7.

Исходный цеолит в натриевой форме, полученный на горьковской базе ВНИИИП, принадлежал к типу Y и имел отношение SiO₂ / Al₂O₃ = 4,7.

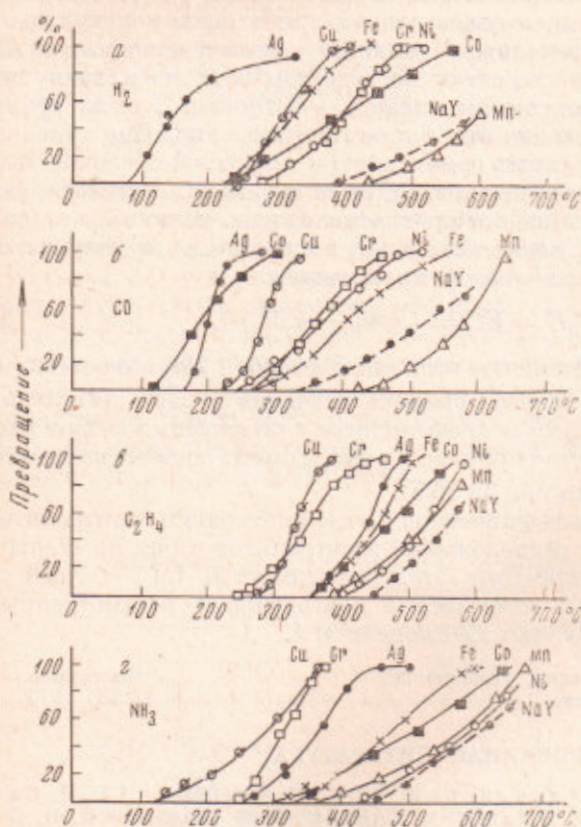


Рис. 1. Окисление H₂ (а), CO (б), C₂H₄ (в), NH₃ (г) на разных катионных формах цеолита Y

Катионы тяжелых металлов вводились ионным обменом из растворов азотнокислых солей. После проведения обмена цеолиты промывались дистиллированной водой до отрицательной реакции на соответствующий ион. Степень обмена составляла для MnY , CoY , NiY , FeY , AgY около 50%, для CuY ~ 70% и для CrY ~ 80%. По данным рентгеноструктурного анализа все цеолиты сохраняли исходную кристаллическую структуру NaY , за исключением CrY , в котором после прокалики при 600° обнаруживалась фаза $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ *. Полученные порошки цеолитов смешивались со связующим — влажной пастой $Al(OH)_3$ (20% Al_2O_3 на исходный цеолит), формовались и прокаливались при 600° . Для испытаний отбиралась фракция 0,25—0,5 мм. В кварцевый реактор, обогреваемый электропечью, загружалось 0,3—0,5 г (0,6—1,0 cm^3) гранулированного цеолита. Основная часть результатов получена микрокаталитическим импульсным методом, некоторые контрольные опыты проводились в струевой установке. Исходные смеси и продукты реакций анализировали хроматографически, на колонках, заполненных цеолитом 5 А и иезенским кирпичом, пропитанным адипондинитрилом. Аммиак определялся титрованием.

Вводимые пробы имели следующий состав (cm^3): 0,25 $H_2 + 0,8 O_2$; 0,25 $CO + 0,8 O_2$; 0,25 $C_2H_4 + 1,8 O_2$ и 1,0 $NH_3 + 3,0 O_2$. Перед каждым импульсом смеси катализаторы обрабатывались кислородом. Скорость газа-носителя 40 cm^3/min .

На рис. 1 представлена зависимость степени конверсии H_2 , CO , C_2H_4 , NH_3 от температуры, полученная для исследованных цеолитов в импульсном режиме. В реакции окисления водорода обращает на себя внимание высокая активность AgY , за ним следуют CuY , FeY , CrY , NiY , CoY . Из цеолитов, содержащих ион переходного металла, наименее активен MnY . NaY обладает малой активностью. Та же последовательность в основном сохраняется при окислении CO . Однако CoY в этой реакции не менее активен, чем AgY . Окисление C_2H_4 на всех цеолитах протекало в сторону образования CO_2 и H_2O . Наиболее активны были CuY и CrY , наименее — NiY и MnY , которые мало отличались от исходного NaY . Основным продуктом окисления NH_3 являлся азот. Для CrY и AgY отмечалось также образование значительных количеств закиси азота (до 30%). Как было показано, в условиях наших опытов NH_3 реагирует с закисью азота, что препятствует ее накоплению. При окислении NH_3 наиболее активны цеолиты CuY , CrY , AgY , наименее — NiY , MnY , NaY .

Опыты, проведенные в потоке, не внесли существенных изменений в направление реакции окисления, степень конверсии и расположение цеолитов по их активности.

Результаты исследования каталитической активности цеолитов, содержащих катионы переходных металлов, позволяют сделать следующие заключения: исходный цеолит NaY активен во всех изученных реакциях только при высоких температурах, причем активность его может быть связана с присутствием примесей переходных элементов (так, содержание в

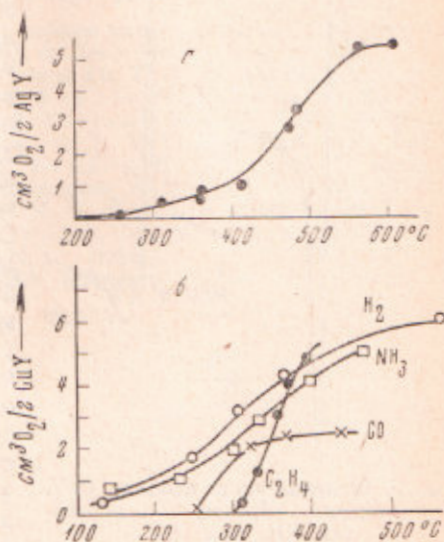


Рис. 2. Зависимость содержания активного кислорода от температуры. Определено по реакции с H_2 , CO , C_2H_4 , NH_3 . а — AgY , б — CuY

* Рентгенографический анализ проведен М. Я. Кушнеревым, которому авторы выражают благодарность.

нем Fe составляло 0,08%). Введение в цеолит катионов некоторых переходных металлов резко увеличивает его каталитическую активность, понижая температуру начала реакции. Можно считать, что катионы этих переходных металлов являются активными центрами реакции в том интервале температур, когда каталитические свойства натриевого цеолита еще не проявляются.

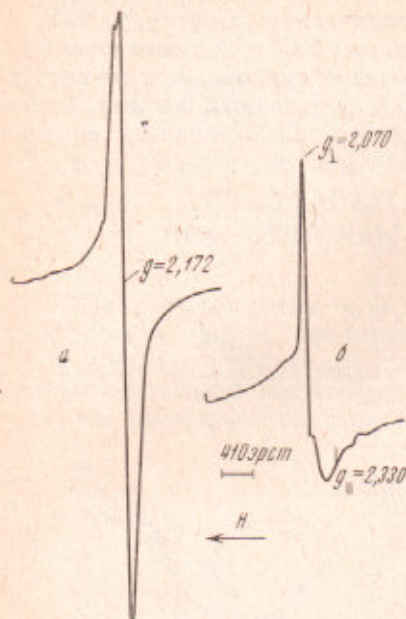


Рис. 3. Спектры э.п.р. цеолита CuY. а — исходный образец, б — обработан NH_3 при 400°

Для понимания механизма каталитического окисления на исследовавшихся цеолитах определялась возможность участия в реакциях кислорода самих катализаторов. С этой целью на обработанный избытком кислорода цеолит подавался ряд последовательных импульсов окисляемых соединений. Появление на хроматограмме пиков продуктов реакции говорило о наличии в цеолите активного кислорода. Импульсы H_2 , CO , C_2H_4 , NH_3 вводились в реактор вплоть до полного израсходования запаса реакционноспособного кислорода, о чем можно было судить по постепенному уменьшению от импульса к импульсу пиков продуктов реакции и, наконец, отсутствию их на хроматограмме. Из суммарной площади пиков легко рассчитывалось израсходованное количество кислорода. Для контроля опыт проводился и в обратном порядке — цеолит обрабатывался тем или другим восстановителем и определялось суммарное количество

кислорода, поглощаемое при вводе последовательных импульсов O_2 . Количество активного кислорода зависело от природы окисляемого вещества, температуры и катионной формы цеолита. Соответствующие данные, полученные для CuY и AgY, представлены на рис. 2. Кислород AgY «титровался» только водородом. Некоторым запасом реакционноспособного кислорода обладали также FeY и CrY, для цеолитов же MnY, CoY, NiY во всей исследованной области температур на хроматограммах не обнаруживалось сколько-нибудь заметных пиков продуктов реакций окисления. Отсутствие в этих цеолитах активного кислорода было подтверждено и иодометрически по методике, описанной в (12).

Исследование методом э.п.р. цеолитов CuY и MnY показало неизменность валентности Mn^{2+} при воздействии NH_3 и O_2 при 400° , в то время как в сигнале э.п.р. от иона Cu^{2+} в спектре при обработке аммиаком исчезала одна из двух компонент. Окисление кислородом восстанавливало исходный сигнал от иона Cu^{2+} (рис. 3). Сигнал б, вероятно, принадлежит ионам меди в положении S_1 , недоступном для адсорбирующихся молекул.

По-видимому, валентное состояние некоторых катионов переходных металлов в цеолитах может сильно отличаться от состояния в окислах, и малая активность MnY, NiY, CoY, наблюдавшаяся в настоящей работе, возможно, связана со стабилизирующим влиянием матрицы цеолита на их валентность. Напротив, ионы меди, серебра, хрома в цеолитах, так же как и в окислах этих металлов, обладают высокой активностью в реакциях окисления.

В тех случаях, когда цеолит, не обладая подвижным кислородом, все же проявляет определенную активность, (например, окисление CO на CoY), каталитический процесс, очевидно, не включает стадии окисления и восстановления катализатора.

Совокупность всех полученных данных позволяет с известной уверенностью говорить о возможности проведения по тому или иному механизму окислительных реакций на изолированных ионах переходных металлов. Однако вопрос об их состоянии в цеолитах требует дополнительных исследований.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960. ² D. A. Dowden, D. Wells, Actes du 2-me Intern. Congres Catalyse, Paris, 1964, 2, Paris, 1964, p. 1489. ³ D. C. Freeman, D. N. Stamires, J. Chem. Phys., 35, № 3, 799 (1961). ⁴ I. Mochida, S. Nayata et al., J. Catalysis, 15, № 3, 314 (1969). ⁵ J. Rouchand, P. Mulkaý, J. Fripiat, Bull. Soc. Chim. Belg., 77, 537 (1968). ⁶ J. Rouchand, L. Londergam, J. Fripiat, Bull. Soc. Chim. Belg., 77, 505 (1968). ⁷ А. Л. Агудо, Ф. Р. Бедкок, Ф. С. Стоун, IV Международный конгресс по катализу, М., 1968. Препринт докл. № 59. ⁸ U. S. Pat. 3 136 713. ⁹ U. S. Pat. 3 013 985. ¹⁰ Л. В. Скалкина, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 976. ¹¹ Л. Я. Марголис, Л. В. Скалкина и др., Авт. свид. № 239924, 1969, Бюлл. изобр., № 12 (1969). ¹² Л. Я. Марголис, IV Международный конгр. по катализу, М., 1968. Препринт № 19. ¹³ W. Krauss, Zs. Elektrochem., 53, № 5, 320 (1949).