

К. В. ТОПЧИЕВА, ХО ШИ ТХОАНГ

О РОЛИ КАТИОНОВ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТОВ ТИПА Y РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 2 XI 1970)

Вопрос о природе каталитической активности кристаллических алюмосиликатов в реакциях углеводородов является далеко неясным. Если к декатионированным цеолитам можно применить определенную гипотезу — о кислотном механизме реакций углеводородов, аналогичную той, которая принята для аморфных алюмосиликатов⁽¹⁾, то распространить ее без противоречий на цеолиты, содержащие ионнообменные катионы, трудно. Кажется бы, зависимость каталитической активности цеолитов от поляризующего действия катионов очевидна⁽²⁻⁴⁾, однако этот вопрос на самом деле достаточно сложен. Действительно, влияние поливалентных катионов на каталитические свойства представляется очень важным и зависит от многих факторов, связанных как с типом цеолита, так и с особенностями замещающих катионов⁽⁵⁾ (валентность, размер катионов, специфичность их расселения в цеолите, соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и др.).

В настоящей работе поставлена задача проследить влияние природы вводимых катионов и степени обмена на каталитическую активность цеолитов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Это влияние прослежено на катион-декатионированных формах цеолитов в различных сочетаниях катионных и декатионированных участков. Катион-декатионированные цеолиты представляют большой интерес в связи с их высокой активностью, селективностью и стабильностью в реакциях углеводородов^(6, 7). В качестве модельной реакции выбрана реакция крекинга кумола. Цеолиты различных соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ получались путем dealюминирования натриевой формы цеолита с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,5$ ⁽⁸⁾.

В работе сравнивали декатионированные, катионные и катион-декатионированные формы цеолитов. Введение катионов в цеолиты осуществляли путем обработки натриевой формы растворами хлоридов соответствующих катионов (NH_4Cl , CaCl_2 , LaCl_3). Чисто декатионированные, так называемые сверхстабильные^(9, 10), цеолиты получали по методике⁽⁹⁾ с промежуточным прокаливанием образцов при 550° в течение 2 час. после замещения ионов натрия на ион аммония 82—85%. Остаточный натрий удаляли обработкой раствором NH_4Cl . Катион-декатионированные цеолиты получали из катионных образцов путем их дополнительного декатионирования⁽⁷⁾. В табл. 1 приведены состав исследованных цеолитов и их кинетические характеристики.

Каталитическую активность цеолитов определяли импульсным микрокаталитическим методом⁽¹¹⁾. Экспериментальные данные обрабатывали по уравнению первого порядка⁽¹²⁾. В качестве газа-носителя использовали гелий. Регенерацию катализаторов после опытов проводили в токе увлажненного воздуха⁽⁸⁾.

Нами было показано⁽⁸⁾, что как для декатионированных, так и для катионных форм зависимость стабильной активности цеолитов от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет экстремальный ход с максимумом при соотношении, равном примерно 8 (исходный цеолит имел соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,5$). Поскольку в этих образцах помимо декатионированных участков и участ-

Состав и кинетические характеристики исследованных цеолитов

№ обр.	Образец	Степень замещения			SiO ₂ /Al ₂ O ₃	E _{эф.} , ккал/моль *	kK·10 ⁵ **, моль·сек ⁻¹ . ·атм ⁻¹ ·г ⁻¹
		на NH ₄ ⁺	на Са ²⁺ или La ³⁺	суммарная			
1	NaLaY-30	—	30	30	4,5	13	12,4
2	NaLaY-55	—	55	55	4,5	14	16,8
3	NaLaY-69	—	69	69	4,5	14	27,3
4	NaLaY-27	—	27	27	9,2	22 (14)	4
5	NaLaY-56	—	56	56	9,2	22 (15)	8
6	NaLaY-69	—	69	69	9,2	14	24
7	NaHY-56	56	—	56	9,2	16	27,4
8	LaHY-42	42	56	98	9,2	10	320
9	HY-98	98	—	98	9,2	13	265
10	HY-97	97	—	97	7,9	10	242
11	HY-98	98	—	98	5,5	10	230
12	HY-98	98	—	98	4,5	11	270
13	LaHY-67	67	30	97	7,9	10	284
14	LaHY-42	42	55	97	7,9	10	310
15	LaHY-23	23	74	97	7,9	10	297
16	CaHY-67	67	30	97	7,9	9	415
17	CaHY-42	42	55	97	7,9	10	310
18	CaHY-16	16	80	96	7,9	11	232

* В скобках указаны значения, полученные на регенерированных образцах.

** Представленные значения kK относятся к образцам, прошедшим многократный цикл регенераций и работавшим со стабильной активностью, t = 395° С.

ков с поливалентными катионами содержится достаточно большое количество катионов натрия (15—30%), интересно исследовать образцы, свободные от натрия, т. е. полностью декатионированные. Приведенные в табл. 1 (см. обр. №№ 9—12) данные показывают, что стабильная активность таких образцов с различными соотношениями SiO₂/Al₂O₃ практически не различается. Изменение наблюдаемых энергий активации при переходе от одного образца к другому составляет незначительную величину, лишь на образце с соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 9,2 наблюдается несколько повышенное значение E_{эф.} Из сопоставления этого результата с полученными нами ранее данными по активности образцов с меньшей степенью декатионирования (80—85%), для которых четко отмечалось влияние соотношения SiO₂/Al₂O₃ на активность, следует, что это различие обусловлено остаточным содержанием катионов натрия и зависит от соотношения SiO₂/Al₂O₃, по-разному влияющих на стабильность структуры цеолитов и их активность. Как показали данные рентгеноструктурного анализа *, кристаллическая структура полностью декатионированных образцов (№№ 9—12), в отличие от частично декатионированных цеолитов, подвергается разрушению уже в ходе работы при сохранении высокой и стабильной активности — факт сам по себе очень интересный. Поскольку активность этих цеолитов значительно превосходит активность аморфного алюмосиликата (примерно на порядок), следует предположить, что в данном случае катализ идет на мелких кристаллитах цеолита, структура которого является рентгеноаморфной.

Интересная картина наблюдается при сопоставлении двух серий лантановых цеолитов с соотношениями SiO₂/Al₂O₃, равными 4,5 и 9,2 соответственно. На рис. 1 представлены температурные зависимости стабильной активности этих двух серий со степенями обмена, равными 30, 55, 69% для образцов с соотношениями SiO₂/Al₂O₃ = 4,5 и 27, 56, 69% для образцов с

* Рентгенографическое исследование проводила О. Н. Розанова, которой авторы выражают благодарность.

соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,2$. Обращает на себя внимание тот факт, что в образцах лантановых цеолитов со степенями обмена 27 и 56% при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,2$ наблюдается увеличение значений энергии активации при стабилизации активности, т. е. по мере увеличения числа циклов регенераций катализаторов. Как уже предполагалось нами ⁽⁸⁾, такое

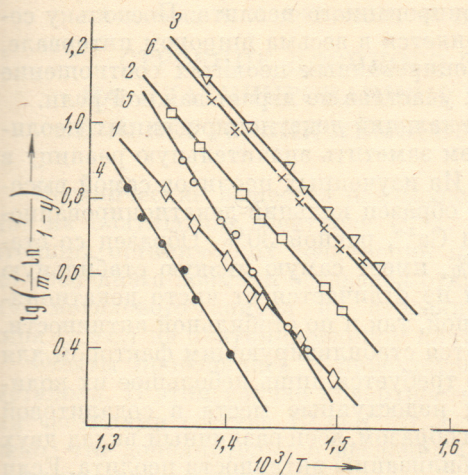


Рис. 1. Температурная зависимость стабильной активности лантановых цеолитов. 1—6 — номера образцов (см. табл. 1). Объяснение в тексте

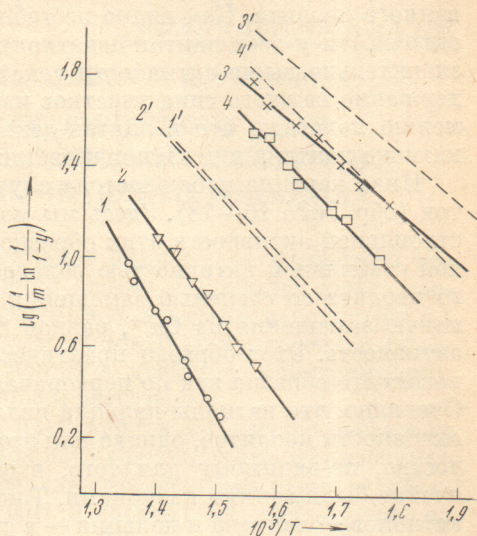


Рис. 2. Температурная зависимость активности образ. № 5 (1, 1'), № 7 (2, 2'), № 8 (3, 3') и № 9 (4, 4'). 1'—4' — нерегенерированные образцы. Объяснение в тексте

наблюдение может быть обусловлено миграцией катионов при прокаливании образца цеолита в ходе периодических регенераций. Возможно также, что поскольку в деалюминированных цеолитах катионная плотность намного меньше, чем в цеолитах с меньшими соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, при введении небольшого количества катионов лантана их стабилизирующее действие на гидроксильные группы — активные центры — ослаблено, и поэтому в процессах регенераций по мере дегидроксилирования поверхности во взаимодействие с молекулами реагирующего вещества вступают центры иной природы — акцепторные центры, которыми являются катионы. Это влияние, связанное с изменением энергии активации при периодических регенерациях, полностью отсутствует для цеолита с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,5$. Таким образом, влияние катионов лантана на каталитическую активность цеолитов существенно зависит от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Здесь важную роль играет, по-видимому, катионная плотность.

На рис. 2 представлена температурная зависимость активности серии образцов с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,2$, содержащих как катионы лантана, так и декатионированные участки. Как видно, декатионированный образец обладает большей активностью по сравнению с лантановым при одинаковой степени замещения, однако дальнейшее декатионирование этих образцов приводит к обратному порядку активности; лантан — декатионированный цеолит имеет более высокую эффективную константу скорости и более низкое значение наблюдаемой энергии активации по сравнению с чисто декатионированным образцом. Этот факт говорит о различном вкладе каждого типа участков — декатионированных и катионных — в активность цеолита. Следует отметить, что при декатионировании лантанового образца (№ 5) активность резко увеличивается со снижением наблюдаемой энергии активации от 22 до 11 ккал/моль. Это указывает на важную роль декатионированных участков как преобладающего фактора в активности цеолита.

Большой интерес представляют результаты, полученные на лантан-декаатионированных и кальций-декаатионированных образцах с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,9$. Прежде всего следует отметить, что для каждой серии первоначальная активность у всех катион-декаатионированных образцов практически одинакова и не отличается от таковой для чисто декаатионированного цеолита. Как видно из табл. 1 (см. обр. №№ 13—15), стабильные активности у всех лантан-декаатионированных образцов близки и лишь незначительно выше активности декаатионированного цеолита. Поскольку содержание каждого типа участков изменяется в весьма широком интервале, можно полагать, что в лантан-декаатионированных цеолитах соотношение катиона лантана и декаатионированных участков не играет важной роли.

Иная картина наблюдается в случае кальций-декаатионированных цеолитов (обр. №№ 16—18). Здесь мы можем заметить значительную разницу в стабильной активности этих образцов. Из изученных цеолитов самой высокой стабильной активностью обладает образец кальций-декаатионированного цеолита со степенью замещения на Ca^{2+} , равной 30%. Образец со степенью замещения на Ca^{2+} , равной 80%, имеет самую низкую стабильную активность. Этот образец практически не отличается от чисто декаатионированного образца как по первоначальной, так и по стабильной активности. Очевидно, что катионы кальция являются стабилизирующим фактором для активности цеолитов, однако для этого требуется лишь небольшое их количество, по-видимому для того, чтобы недоступные места в содалитовой ячейке были заняты катионами. Таким образом, ясен различный вклад двух катионов — лантана и кальция — в стабилизацию активности цеолита. Если в случае лантан-декаатионированных цеолитов сочетание катионных и декаатионированных участков не имеет существенного значения, то в случае кальций-декаатионированных цеолитов это сочетание становится важным фактором, определяющим стабильную активность цеолита, и образец со степенью замещения на Ca^{2+} , равной 30% (№ 16), оказывается самым активным. Причина различия во влиянии указанных катионов на каталитическую активность цеолита заключается в различном расселении их в решетке последнего.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Романовский, Хо Ши Тхоанг и др., Кинетика и катализ, 7, 841 (1966). ² К. В. Топчиева, Б. В. Романовский и др., IV Международн. конгресс по катализу, М., 1968, Препринт № 57. ³ П. Н. Галич, И. Т. Голубченко и др., ДАН, 161, 627 (1965). ⁴ Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков, Нефтехим., 6, 53 (1966). ⁵ М. Н. Жаворонков, Е. Н. Росоловская, К. В. Топчиева, Кинетика и катализ, 10, 225 (1969). ⁶ J. N. Miale, N. J. Chen, P. V. Weisz, J. Catal., 6, 278 (1966). ⁷ К. В. Топчиева, Е. Н. Росоловская, ЖФХ, 44, 870 (1970). ⁸ К. В. Топчиева, Хо Ши Тхоанг, Кинетика и катализ, 11, 490 (1970). ⁹ Пат. США 3375065, 1968; РЖХим, 21, Л 176П (1969). ¹⁰ G. Kerr, J. Phys. Chem., 73, 2780 (1969). ¹¹ Е. Г. Борескова, К. В. Топчиева, Л. И. Пигузова, Кинетика и катализ, 5, 903 (1964). ¹² D. W. Bassett, H. W. Nabgood, J. Phys. Chem., 64, 769 (1960).