

П. П. ГАЛИЧ, Ю. Н. СИДОРЕНКО, М. А. ПИОНТКОВСКАЯ,  
В. Л. СТРУЖКО, И. Е. НЕЙМАРК

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОЦЕОЛИТНЫХ КОНТАКТОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ КАТИОНЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 XII 1970)

При изучении (<sup>1</sup>) крекинга кумола на цеолитах выявлена обратно пропорциональная зависимость активности цеолитного катализатора от полного радиуса введенного катиона щелочного металла. В данной работе исследовались в этой же реакции каталитические свойства алюмоцеолитных контактов, полученных смешиванием водных суспензий синтетического цеолита типа X, в различных катионных формах, и отмытого гидрогеля Al(OH)<sub>3</sub>.

Для получения однородного по составу образца смесь суспензии энергично перемешивали в течение часа с последующим выдерживанием 10—12 час. Осадок отжимали от маточного раствора и формовали в виде

Таблица 1  
Состав жидких продуктов крекинга кумола на Li-, Na-, K- и Rb-содержащих алюмоцеолитах

Контакт	Состав кон- такта, вес. %		Распределение компонентов катализата, вес. %							
	цеолит	Al(OH) <sub>3</sub>	кумол	бензол	толуол	этилбензол	стирол	n-пропил- бензол	α-метил- стирол	цимол (n-,m-?)
LiNaX	100	0	97,7	2,0	—	0,3	—	—	—	—
B-62	48,3	51,7	31,6	60,4	3,5	2,4	—	2,2	—	—
B-61	28,9	71,1	22,3	69,4	1,9	3,9	—	2,5	—	—
B-60	14,6	85,4	37,5	57,2	1,3	2,4	—	1,6	Следы	—
B-59	5,6	94,4	81,4	15,7	Следы	1,8	—	0,7	0,5	—
NaX*	100	0	79,4	1,4	1,8	5,4	—	8,8	3,2	—
B-94	54,2	45,8	54,6	33,6	1,0	3,2	—	5,4	2,2	—
B-92	30,0	70,0	41,3	51,2	0,7	2,3	—	3,1	1,4	—
B-91	21,7	78,3	48,1	43,9	0,4	2,0	—	3,6	2,0	—
B-89	7,1	92,9	78,1	15,0	0,2	1,7	—	2,2	2,3	0,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A-31)	0	100	86,9	3,9	0,5	2,7	0,3	2,5	1,6	1,6
KNaX	100	0	77,0	0,7	2,2	5,5	—	5,0	8,5	1,1
B-101	59,0	41,0	91,3	0,4	0,2	1,7	—	2,6	3,8	Следы
B-100	28,0	72,0	96,0	0,4	Следы	0,8	—	0,8	1,8	0,2
B-98	5,0	95,0	81,4	4,7	0,5	2,6	—	2,3	6,4	2,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A-32)	0	100	75,2	7,9	1,7	4,7	Следы	3,6	4,4	2,5
RbNaX	100	0	89,4	0,2	0,6	2,5	—	2,1	4,2	1,0
B-58	39,0	61,0	96,1	0,35	1,0	0,55	—	0,7	1,3	—
B-57	30,0	70,0	97,1	0,2	0,5	0,7	—	0,5	1,0	—
B-56	16,3	83,7	96,1	1,6	0,25	0,45	—	0,5	1,1	—
B-57	8,5	91,5	95,4	2,1	0,5	0,5	—	0,5	1,0	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A-17)	0	100	86,2	5,5	0,6	2,5	0,7	0,8	2,4	1,3

\* Исходный цеолит партии Ц-202-893.

цилиндриков, которые сушили сначала при комнатной температуре, а затем при 120°; после этого они дробились до размера 1—2 мм. Методики проведения эксперимента и анализа продуктов реакции описаны ранее (1).

Из анализа экспериментальных данных (табл. 1) следует, что катализаторы, содержащие катионы лития или натрия, характеризуются (рис. 1а, б) ярко выраженным возрастанием крекинговой активности (конверсия кумола) в «интервале смешивания» аморфной (алюмогель) и кристаллической (цеолит) фаз. При этом значительно повышается и селективность реакции по бензолу (отношение степени деалкилирования к общей конверсии пропущенного кумола).

Таким образом, алюмоцеолитные образцы, содержащие катионы малых радиусов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), являются превосходными катализаторами даже при 450° для реакции деалкилирования кумола:

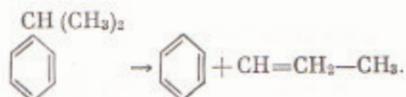
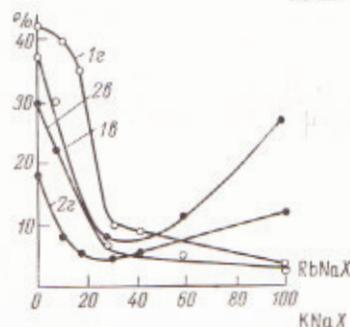
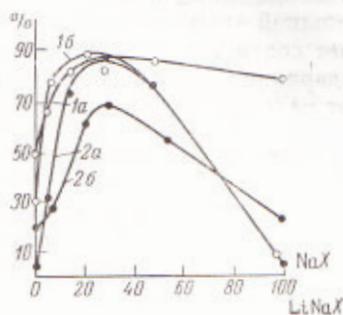
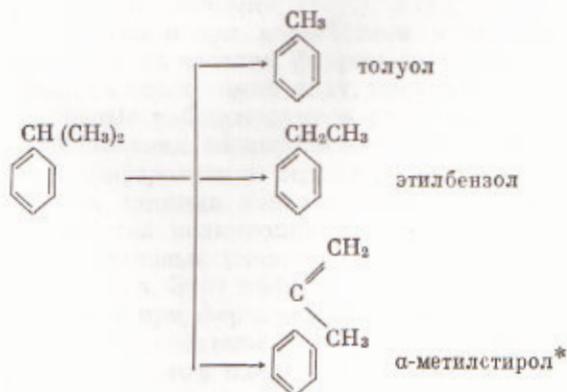


Рис. 1. Зависимость каталитических свойств (1 — селективность деалкилирования, 2 — общая конверсия кумола) алюмоцеолитных контактов от соотношения аморфной  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и кристаллической (цеолит) фаз. а —  $\text{LiNaX}$  (450°), б —  $\text{NaX}$  (500°), в —  $\text{KNaX}$  (500°), г —  $\text{RbNaX}$  (500°)



Соответствующий механизм реакции обусловлен «карбоний-ионной» активностью этих контактов. В случае же алюмоцеолитов, содержащих катионы калия и рубидия (рис. 1 в, г), наблюдаются экстремальные минимумы на кривых конверсии. Очевидно, «симбиоз» алюмогеля и цеолита  $\text{KNaX}$  или  $\text{RbNaX}$  понижает крекинговую активность. Каталитические превращения кумола на указанных алюмоцеолитных образцах характеризуются низкой селективностью по бензолу (деалкилирование). Составляя ~40% в случае чистой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , селективность закономерно снижается по мере увеличения содержания цеолитной фазы. При этом возрастает доля побочных продуктов катализа (табл. 1), образующихся, очевидно, по реакциям радикального типа:



\* В работе (1) ошибочно идентифицирован как 1-метил-2-этилбензол.

В составе реакционных газов преобладают водород и углеводородные компоненты  $C_1 - C_2$ .

Таким образом, изучение каталитических свойств синтезированных нами алюмоцеолитов, проведенное впервые, показало, что в их формировании определяющая роль принадлежит химической природе введенного катиона. Чем больше радиус катиона ( $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+$ ), тем меньшей «карбоний-ионной» активностью (деалкилирование кумола) обладает соответствующий алюмоцеолитный контакт. При этом катализаторы, содержащие катионы лития и натрия, по активности значительно превосходят исходные образцы цеолита и  $Al_2O_3$ .

Институт химии высокомолекулярных соединений  
Академии наук УССР

Поступило  
18 XII 1970

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР  
Киев

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. Н. Галич, И. Т. Голубченко и др., ДАН, 164, 627 (1965); Укр. хим. журн., 31, 1117 (1985).