

УДК 542.97 + 549.67.

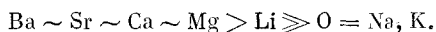
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. В. ГРЯЗНОВА, Г. П. ЕПИШИНА, И. М. МИХАЛЕВА

О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

(Представлено академиком В. И. Спицыным 24 IX 1971)

Каталитические свойства синтетических цеолитов в реакции дегидрогенизации изучались сравнительно мало (¹⁻¹¹). Вопрос о природе активных центров, ведущих дегидрогенизацию углеводородов, обсуждался пока только в работе (⁹), посвященной исследованию превращения кумола на синтетических фожазитах с введенными катионами щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов. Было показано, что до 550° в основном протекает деалкилирование кумола до бензола, а выше 550° катализаторы проявляют значительную активность в реакции дегидрогенизации его до α -метилстирола, которая до некоторой степени симбатна электростатическому полю катиона.



Количество бензола резко падало во времени, вероятно, из-за отложения на катализаторе «кокса», в то время как количество α -метилстирола оставалось неизменным. Отравление поверхности катализаторов хинолином также приводило к постепенному падению количества бензола и соответствующему увеличению количества α -метилстирола. Исходя из этих данных, авторы сделали вывод, что ответственными за образование бензола являются сильные протонные центры, а за дегидрогенизацию боковой цепи кумола до α -метилстирола — электроноакцепторные места — катионы. В работе (¹²) показано, что входящие в цеолит катионы способны давать с ароматическими углеводородами радикал-катионы. Таким образом, хотя авторы (⁹) и пришли к выводу, что активными центрами дегидрогенизации являются катионы, это было скорее предположение, так как изучавшийся ими процесс был осложнен протеканием большого количества реакций.

В данной работе на некоторых цеолитах типа X и Y исследовалась хорошо изученная реакция дегидрогенизации циклогексана. Для исследования были выбраны цеолитные катализаторы в никелевой и родиевой ионообменных формах, показавшие значительную активность в обратной реакции — реакции гидрогенизации бензола (^{13, 14}), для которой они становились активными только после восстановления в них металлической фазы в результате предварительного восстановления водородом. В табл. 1 приведена характеристика исследованных нами катализаторов.

Опыты проводились в импульсной микрокаталитической установке в хроматографическом режиме. Навески катализаторов 0,03 г, величина пробы 1,8—5,6 $\mu\text{мол}$. Скорость газа-носителя гелия — 30 мл/мин. Замечено, что состав катализата существенно зависит от температуры предварительной обработки цеолитов сухим воздухом. В результате специально проведенного исследования была выбрана температура 550°, после которой образование бензола происходило, начиная с первого импульса, и после 3—4 импульсов достигалось стационарное состояние (рис. 1). Кроме того, в продуктах реакции на никелевых катализаторах отсутствовал метан, а на родиевых количество его было не больше 3—4%.

В изучавшихся условиях для описания кинетических опытов была доказана применимость уравнения Бассета и Хэбгуда (¹⁶). Кажущаяся энергия активации определялась при постоянной скорости газа-носителя из зависимости $\lg \left(\frac{1}{m} \ln \frac{1}{1-y} \right)$ от $1/T$, где m — навеска катализатора, y — степень превращения (рис. 2).

Активность катионных форм цеолитов в изучаемой реакции существенно зависит от природы катиона, количества и способа введения его в цеолит, а также от типа цеолита (рис. 3). Величина $K_{эфф}$ растет с температурой для всех катализаторов, кроме NaRhV_d , но активность никелевых форм значительно ниже активности родиевых, причем из двух родиевых цеолитов — типа X и Y — большую активность проявил цеолит типа Y.

При сравнении двух никелевых образцов видно, что цеолиты, отличающиеся содержанием никеля, NaNiX_3 и NaNiX_6 , ведут себя по-разному в зависимости от температуры. В интервале температур $306-396^\circ$ цеолит с большим содержанием катионов никеля более активен, а в интервале $396-480^\circ$ активнее цеолит с меньшим содержанием катионов никеля. В координатах уравнения Аррениуса (рис. 2) получаются прямые с изломом. Изменение $E_{каз}$ может объясняться переходом реакции из кинетической области в диффузионную, изменением порядка реакции и изменением лимитирующей стадии адсорбции и десорбции образующегося на катализаторе адсорбционного комплекса. Наличие диффузионного торможения маловероятно, так как использовался самый крупнопористый

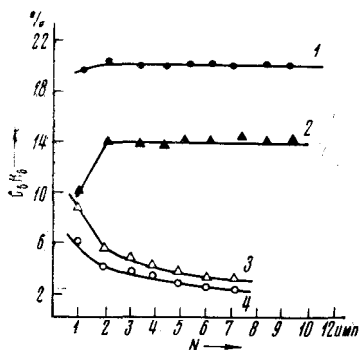


Рис. 1. Зависимость выхода бензола от числа импульсов на цеолитах: 1 — NaRhY_6 (и), 290° , 2 — NaRhX (и), 400° , 3 — NaNiX_3 (и), 450° , 4 — NaNiX_6 (и), 450°

изменением лимитирующей стадии адсорбции и десорбции образующегося на катализаторе адсорбционного комплекса. Наличие диффузионного торможения маловероятно, так как использовался самый крупнопористый

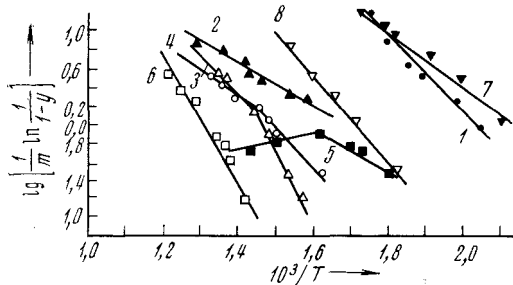


Рис. 2. Зависимость $\lg \left(\frac{1}{m} \ln \frac{1}{1-y} \right)$ от $1/T$ при дегидрогенизации циклогексана на цеолитах: 1—4 — то же, что на рис. 1. 5 — NaRhY_d (в), 6 — Дк NiX_2 (и), 7 — NaRhY_6 (в), 8 — NaRhX (в)

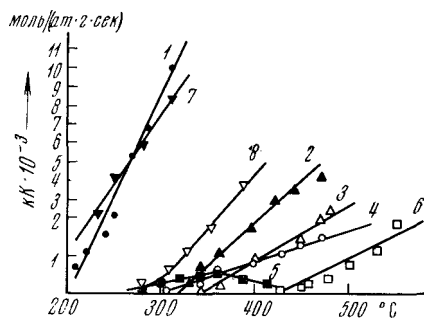


Рис. 3. Температурная зависимость $K_{эфф}$ дегидрогенизации циклогексана на цеолитах. Обозначения те же, что на рис. 2

цеолит типа X. При алкилировании бензола (¹⁷) и диспропорционирования водорода между метилэтилкетонем и бутиловым спиртом (¹⁸) показано отсутствие диффузионного торможения. Авторы (⁹) работали с более крупной, чем циклогексан, молекулой кумола и не наблюдали диффузионного торможения. Исследование дегидрогенизации циклогексана в температурных интервалах $306-396^\circ$ и $396-480^\circ$ показали, что как в первом, так и во втором случае реакция протекает в кинетической области по первому порядку.

Из полученных данных видно, что введенные в цеолит катионы играют существенную роль в реакции дегидрогенизации циклогексана. Кроме них, в решетке цеолитов существуют еще два типа электроноакцепторных центров — катионы натрия и трехкоординационный алюминий, количество которого увеличивается с увеличением степени обмена, что для цеолитов типа X и Y равноценно декатионированию. Нами было показано, что как исходная форма NaX, так и декатионированная DkX неактивны в данной реакции в интервале температур 250—450°. При введении в DkX катионов никеля катализатор приобрел активность, что указывает на решающую роль введенных катионов в дегидрогенизации циклогексана на ионообменных формах цеолитов.

Однако можно предположить, что в ходе реакции дегидрогенизации активные центры (катионы никеля) могут восстанавливаться выделяющимся водородом, что должно приводить к уменьшению числа активных центров и изменению активности катализатора во времени. Полученные в работе экспериментальные данные опровергают это предположение.

Во-первых, активность катализаторов при постоянной скорости газаносителя не меняется от числа импульсов (рис. 1). Во-вторых, специально восстановленные образцы исходных форм резко отличались от них по активности: в исследованном интервале температур 220—400° активность никелевых цеолитов после 2-часового восстановления водородом падала вдвое, а после 4-часового — цеолит NaNiX₃ полностью дезактивировался. На восстановленном NaNiX₃ цеолите образование бензола наблюдалось лишь в первых трех импульсах, после чего этот катализатор также становился неактивным.

Можно предположить, что была слишком высокой температура восстановления катализаторов. В литературе имеются сведения о понижении каталитической активности цеолитов с повышением температуры восстановления (¹⁹, ²⁰). Но сам факт потери активности катализатором после восстановления его говорит о важной роли катионов никеля в изучаемой реакции, а также об отсутствии влияния водорода, образующегося при дегидрогенизации циклогексана, так как активность катализаторов сохраняется постоянной, хотя температура опытов близка или выше температуры обработки катализаторов водородом. Восстановленные формы родиевых цеолитов (NaRhX и NaRhY₆) активны и стабильны в изучаемой реакции, но энергии активации дегидрогенизации циклогексана на них увеличиваются вдвое, по сравнению с исходными формами, а температурный интервал протекания процесса сдвигается в область более низких температур примерно на 50° (табл. 1).

Иначе проявил себя NaRhY_д, полученный другим способом ионного обмена, но содержащий близкое с ним количество ионов родия. При изуче-

Таблица 1

Цеолит	Замещение, %	Исследованный температурный интервал, °C	Е _{акт} , ккал/моль
NaNiX ₃ (и)	38,9	380—500	16,1/22,6
NaNiX ₆ (и)	58,8	306—500	12,4/23,0
NaRhY ₆ (и)	25,5	210—360	7,3
NaRhX (и)	2,3	330—470	10,2
Dk NiX ₂	25,8	390—550	23,0
NaRhY _д	22,4	280—413	10,1/—4,6
NaRhX (в)		280—400	22,0
NaRhY ₆ (в)		170—330	14,5
NaNiX ₃ (в)		170—450	Не активен
NaNiX ₆ (в)		170—450	Не активен

Примечание. Индексами 2, 3 и 6 обозначена кратность ионного обмена катионов натрия в исходных формах NaX и NaY на катионы никеля и родия; и — исходная, в — восстановленные формы катализатора. Восстановленные формы получены при обработке исходных форм катализаторов в течение 2 час. током сухого воздуха при 550°, а затем водородом 2 часа при 400°. Dk NiX₂ был получен В. А. Троновым введением ионов никеля в декатионированную форму цеолита DkX (33% декатионирования) путем обработки ее 0,1 N раствором соли Ni(NO₃)₂·6H₂O, за что авторы приносят ей глубокую благодарность. NaRhY_д синтезирован по Деффеу (¹⁶). Степень восстановления NaNiX₃ (в) 73%, NaNiX₆ (в) 66%.

нии невосстановленной формы этого катализатора стационарное состояние было достигнуто примерно через 80 час. его работы. Характер зависимости глубины превращения от температуры (рис. 3) также отличается от двух других исследованных родиевых цеолитов. С повышением температуры количество бензола проходит через максимум при 362°. Обращает на себя внимание тот факт, что после двухчасового восстановления водородом при 400° данного катализатора активность его не изменилась, температурный интервал и характер изменения активности с температурой остались те же, что и для «невосстановленной» формы. Сравнивая поведение цеолитов NaRhY_6 и NaRhY_d и учитывая условия приготовления их, можно предположить, что ионы родия в NaRhY_6 заняли более энергетически выгодные для дегидрогенизации места S_{II} , в которых ион более прочно связан с решеткой цеолита. В NaRhY_d катионы родия, вероятно, локализованы в местах S_{III} и в силу этого больше доступны для реагирующих молекул, слабее связаны с решеткой цеолита, что помогает более легкому восстановлению их.

Стабильная активность ионообменных форм цеолитов, содержащих поливалентные катионы, отсутствие активности у декатионированного образца и появление ее при введении в этот образец катионов, отсутствие или снижение активности после обработки водородом работавшей в данном температурном интервале ионообменной формы и появление активности при более низких температурах, характерных для протекания дегидрогенизации на металлических катализаторах, а также резкое различие в энергиях активации для исходных и восстановленных форм — все это позволяет сделать вывод, что активными центрами ионообменных форм цеолитов для дегидрогенизации циклогексана являются поливалентные катионы, а после восстановления их водородом — образовавшаяся металлическая фаза.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Н. Галич, В. С. Гутыря и др., Сборн. Нефтехимия, Киев, 1964, стр. 13.
- ² П. Н. Галич и др., Сборн. Нефтехимия, Ашхабад, 1963, стр. 63.
- ³ С. П. Жданов, Б. Г. Новиков, Изв. АН БССР, сер. хим. наук, № 18 (1966).
- ⁴ R. V. Venuto, R. S. Landis, Adv. Catal., 18, 362 (1968).
- ⁵ В. Пелчев, М. М. Колева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 580.
- ⁶ Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, Н. Ф. Ермоленко, Нефтехимия, 10, 494 (1970).
- ⁷ Х. И. Арешидзе, Е. М. Бенашвили, Г. О. Чивадзе, Сообщ. АН ГрузССР, 55, № 3, 577 (1969).
- ⁸ В. И. Даль, Л. И. Раскина, Е. Е. Морока, Изв. высш. учебн. завед., Нефть и газ, 11, 43 (1968).
- ⁹ J. M. Richardson, J. Catalysis, 9, 182 (1967).
- ¹⁰ Л. В. Пансевич-Коляда, Н. Ф. Ермоленко, ЖФХ, 40, 2383 (1966).
- ¹¹ К. И. Словецкая, Г. Р. Бруева, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 2, 249.
- ¹² J. M. Richardson, J. Catalysis, 9, 172 (1967).
- ¹³ З. В. Грязнова, З. Ф. Глотова и др., Сообщ. АН ГрузССР, 54, № 1, 89 (1969).
- ¹⁴ З. В. Грязнова, Е. В. Колодиева, Вестн. Моск. ун-в., сер. хим., № 5, 615 (1970).
- ¹⁵ K. S. Deffeys, Am. Mineralogist, 44, № 5—6, 501 (1959).
- ¹⁶ D. M. Bassett, H. W. Nabgood, J. Phys. Chem., 64, 769 (1960).
- ¹⁷ Д. Т. Аллахвердиева, Кандидатская диссертация, МГУ, 1968.
- ¹⁸ З. В. Грязнова, К. А. Баскуньян, И. А. Мельниченко, Кинетика и катализ, 12, № 6, 1471 (1971).
- ¹⁹ Х. М. Миначев, В. И. Гаранин и др., Нефтехимия, 9, 808 (1969).
- ²⁰ Пат. США 3 201 356, 1961. Chem. Abstr., 63, 14619 (1965).