

УДК 541.128.5 + 549.67

ХИМИЯ

ХО ШИ ТХОАНГ, К. В. ТОПЧИЕВА

КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 15 II 1973)

В настоящей работе изучена кислотность декатионированных цеолитов типа фожазита (NaHY-83 (4,5), NaHY-82 (7,9), HY-98 (7,9)), морденита (HM-90 (10), HM-90 (18)), а также эрионита (HE-90 (6,5) *). Цеолиты с высокими соотношениями $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (7,9 и 18) получены методом деалюминирования (^{1, 2}). Сохранность кристаллической структуры полученных фожазитов контролировали методами рентгенографии и инфракрасной спектроскопии (³).

Для определения кислотности использован хроматографический вариант высокотемпературной адсорбции аммиака (^{4, 5}). Этот метод позволяет энергетически различать кислотные центры на поверхности катализаторов (⁶). За меру кислотности были приняты две характеристики — величина энергии активации десорбции ($E_{\text{дес}}$) и величина необратимой хемосорбции аммиака ($a_{\text{хем}}$). В работе рассмотрена связь между каталитической активностью и кислотностью разной силы.

Каталитическая активность определялась по модельной реакции крекинга кумола импульсным микрокаталитическим методом (⁷). Для определения каталитической активности катализаторов в условиях отравления аммиаком к установке подсоединялось приспособление подачи потока NH_3 . Результаты каталитических экспериментов обрабатывали по уравнению первого порядка (⁸).

Опыты по определению кислотности проводили на установке, аналогичной (⁶), за исключением того, что аммиак подавался на катализатор не импульсами, а из потока смеси гелия с NH_3 .

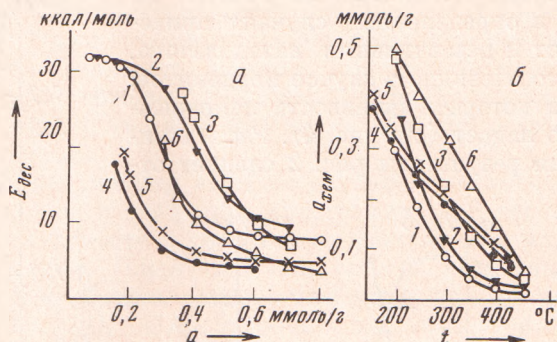
Следует отметить, что нами обнаружено влияние диффузии на кинетику процесса изотермической десорбции аммиака с поверхности цеолитов. Это влияние проявляется уже при температурах, близких к 350°C и тем сильнее, чем менее активный катализатор. В дальнейшем в работе величины $E_{\text{дес}}$ определялись лишь при температурах до 300° , в некоторых случаях — до 350° .

На рис. 1 представлена зависимость $E_{\text{дес}}$ аммиака от степени покрытия им поверхности цеолитов и зависимость $a_{\text{хем}}$ от температуры. Из рис. 1а видно, что на фожазитах наблюдается значительно более широкий энергетический спектр кислотных центров, чем на морденитах. Сравнивая величины $a_{\text{хем}}$ (рис. 1б) следует отметить, что при низких температурах количества необратимо хемосорбированного аммиака на фожазитах и морденитах мало различаются, однако при повышении температуры величина $a_{\text{хем}}$ на фожазитах снижается быстрее, чем на морденитах. При температурах 450° мордениты удерживают NH_3 примерно в 5 раз больше, чем фожазиты. Этот результат свидетельствует о том, что мордениты содержат сильные кислотные центры в значительно большем количестве, чем фожазиты. Показателен и тот факт, что в области температур $250\text{—}450^\circ$ зависимость $a_{\text{хем}} = f(T)$ на морденитах имеет практически линейный характер, в то время как на фожазитах эта зависимость является экспоненциальной,

* Цифры в скобках обозначают соотношение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе цеолита, а цифры без скобок — степень декатионирования.

т. е. мордениты по величине $a_{\text{хем}}$ — энергетически более однородны, чем фожазиты. Интересно также отметить, что кривая $a_{\text{хем}} = f(T)$ для эрионита лежит выше всех других и имеет линейный характер во всем изученном интервале температур.

Рис. 1. Зависимость энергии активации десорбции NH_3 от степени покрытия поверхности катализаторов (а) и зависимость величины необратимой хемосорбции NH_3 от температуры (б): 1 — NaHY-83 (4,5); 2 — NaHY-82 (7,9); 3 — HY-98 (7,9); 4 — HM-90 (10); 5 — HM-90 (18); 6 — HЭ-90 (6,5)



На рис. 2 приведены результаты по изучению каталитической активности двух цеолитов типа фожазита NaHY-82 (7,9) и HY-98 (7,9) в условиях отравления их разными дозами аммиака. Опыты проводили при 350° для образца NaHY-82 (7,9) и 300° для ультрастабильного цеолита. Как

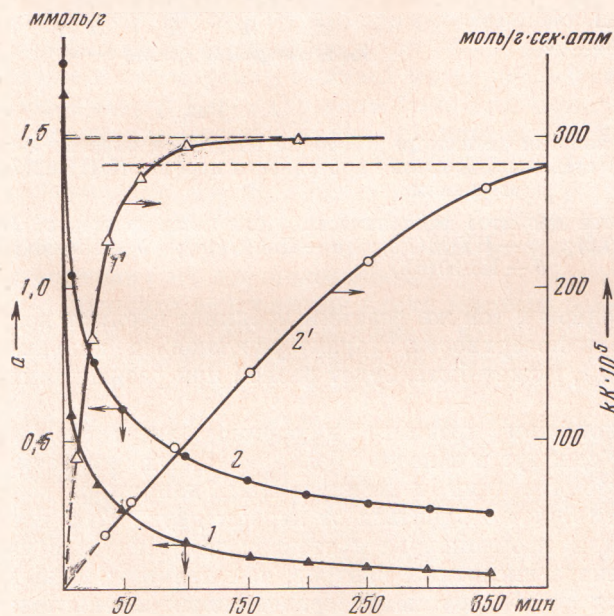


Рис. 2. Кривые изменения степени покрытия аммиаком и каталитической активности для образцов NaHY-82 (7,9) (1, 1') и HY-98 (7,9) (2, 2')

видно из рис. 2, при десорбции NH_3 каталитическая активность цеолита NaHY = 82 (7,9) быстро восстанавливается и через ≈ 100 мин. она уже достигает постоянного уровня, который совпадает с первоначальной активностью (пунктирная линия). При этом важно отметить, что процесс изотермической десорбции NH_3 с поверхности катализатора еще не закончен; величина общей адсорбции NH_3 равна 0,15 ммоль/г. Значение величины $a_{\text{хем}}$ при данной температуре $\approx 0,045$ ммоль/г. В случае ультрастабильного цеолита каталитическая

активность цеолита NaHY = 82 (7,9) быстро восстанавливается и через ≈ 100 мин. она уже достигает постоянного уровня, который совпадает с первоначальной активностью (пунктирная линия). При этом важно отметить, что процесс изотермической десорбции NH_3 с поверхности катализатора еще не закончен; величина общей адсорбции NH_3 равна 0,15 ммоль/г. Значение величины $a_{\text{хем}}$ при данной температуре $\approx 0,045$ ммоль/г. В случае ультрастабильного цеолита каталитическая

активность при десорбции NH_3 восстанавливается более медленно и

Результаты, приведенные на рис. 2, имеют важное значение. Тот факт, что часть наиболее сильных кислотных центров, способных необратимо

удержать молекулы аммиака, не участвуют в реакции крекинга кумола, принципиально важен. Он свидетельствует о том, что для данной реакции существует определенный вырезанный участок спектра кислотности, который имеет прямое отношение к катализу. Очень сильные кислотные центры не только не нужны, но и в определенных случаях приводят к дезактивации катализатора. Это очевидно в случае морденитов, на которых активность непрерывно падает (см. рис. 4). Рассматривая результаты рис. 2 следует от-

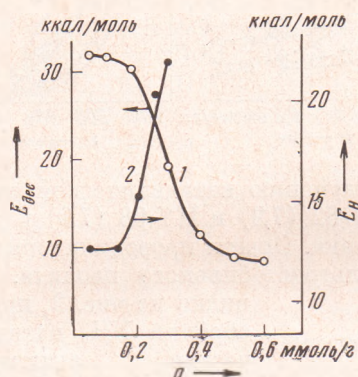


Рис. 3

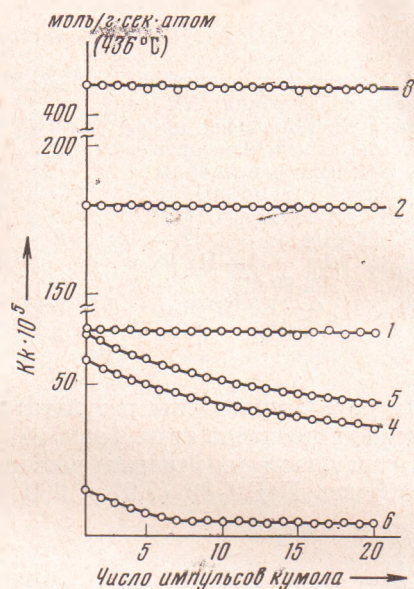


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величин энергии активации десорбции NH_3 (1) и энергии активации крекинга кумола (2) от степени заполнения поверхности цеолита NaHY-82(7,9) аммиаком

Рис. 4. Зависимость активности цеолитов от количества импульсов реагента: 1 — NaHY-83(4,5); 2 — NaHY-82(7,9); 3 — HY-98(7,9); 4 — HM-90(10); 5 — HM-90(18); 6 — H β -90(6,5)

метить, что в отношении одной и той же реакции крекинга цеолиты ведут себя по-разному. Роль доли поверхности, характеризующейся сильными кислотными центрами ($a_{\text{хсн}}$), может быть, будет разной при разных температурах.

Возможно, что в отношении крекинга парафинов энергетический спектр кислотности будет сдвинут в область более сильных кислотных центров, а для реакций изомеризации и дегидратации, например, вырезанный спектр кислотности будет отличаться от первых двух. Как показано нами (⁹), дегидратация изопропанола протекает на цеолитах с участием более широкого спектра кислотных центров, чем крекинг; наибольшая активность отмечается на образце, характеризующемся преимущественно слабыми кислотными центрами с $E_{\text{н}} \leq 15$ ккал/моль.

На рис. 3 показана связь между кислотностью и каталитической активностью для образца NaHY = 82(7,9). Из рис. 3 видно, что при десорбции NH_3 , большей определенной величины, наблюдается снижение энергии активации десорбции и вместе с тем увеличение наблюдаемой энергии активации реакции. Эти данные служат веским доказательством, с одной стороны, существования спектра кислотных центров на цеолитах, а с другой — участия вырезанного спектра кислотности в данной реакции. Как видно из рис. 3б, в пределах ошибок эксперимента, обе величины энергии активации десорбции аммиака и энергии активации реакции крекинга кумола хорошо коррелируют друг с другом.

На рис. 4 приведена зависимость активности различных образцов фожазита, морденита и эрионита от числа импульсов кумола. Из рис. 4 видно, что активность цеолитов типа фожазита с различным соотношением

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе сохраняет свое значение на всем протяжении опыта и лежит выше, чем активность двух образцов структуры морденита и эрионита. Последние теряют свою активность в ходе работы и лишь в случае эрионита наблюдается стабилизация активности после определенного количества импульсов реагента. Деалюминирование морденита заметно повышает его активность, однако характер изменения активности со временем работы остается прежним. При деалюминировании фожазита наблюдается значительное увеличение активности, которая так же стабильна, как и для недеалюминированного образца. Образец ультрастабильного цеолита, полученного из деалюминированного фожазита, обладает наиболее высокой стабильной активностью.

Таким образом, результаты, полученные нами по изучению кислотных и каталитических свойств цеолитов разной кристаллографической структуры показывают возрастание активности и кислотности фожазитов и морденитов при их деалюминировании. Энергетический спектр кислотных центров на деалюминированном фожазите существенно шире, чем на исходном с меньшим соотношением $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$; величина $a_{\text{хем}}$ аммиака также растет при деалюминировании. Однако, как следует из данных рис. 2, эта величина необратимой хемосорбции к данной реакции не имеет прямого отношения.

Можно также отметить (рис. 1) некоторое увеличение как кислотности, так и активности деалюминированного морденита по сравнению с исходным. Однако примечательным для этого типа цеолитов является более узкий спектр кислотности и, что особенно важно, — высокая кислотность, определенная по величине $a_{\text{хем}}$, по сравнению с фожазитами. Центры необратимой хемосорбции аммиака могут рассматриваться как сильные кислотные центры. Ранее ⁽¹⁰⁾ нами было отмечено, что в отличие от цеолитов типа фожазита, крекинг кумола на морденитах идет с непрерывным падением активности. Это явление наблюдается и на рис. 4. Было сделано предположение, что на морденитах существуют очень сильные кислотные центры, которые ведут процесс более глубоко, приводя к большему коксообразованию. Результаты определения кислотности в настоящей работе подтверждают это предположение.

На эрионите наблюдается самая высокая величина необратимой хемосорбции аммиака. Однако, как видно из рис. 4, каталитическая активность этого катализатора минимальна по сравнению с другими. Низкая активность его, по-видимому, связана со структурными особенностями ⁽¹⁰⁾.

Из рис. 1а следует, что в области покрытия 0,15—0,40 ммол/г энергия активации десорбции аммиака на фожазитах существенно выше, чем на морденитах. Это говорит о том, что в этой области заполнения фожазиты характеризуются более сильными кислотными свойствами, чем мордениты. Возможно, что именно с этой областью кислотности связана каталитическая активность указанных цеолитов в реакции крекинга кумола.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Kerr, J. Phys. Chem., **72**, 2594 (1968). ² Л. И. Пигузова, Е. Н. Прокофьева и др., Кинетика и катализ, **10**, 515 (1969). ³ Л. Н. Буренкова, В. И. Трунова и др., Вестн. Московск. унив., сер. хим., **14**, № 2 (1973). ⁴ M. Misono, J. Saito, Y. Yoneda, Proc. III Intern. Congr. Catalysis, 1964, I, Amsterdam, 1965, p. 408. ⁵ P. Eberly, J. Phys. Chem., **65**, 1261 (1961). ⁶ М. Д. Навалихина, Б. В. Романовский и др., Кинетика и катализ, **13**, 341 (1972). ⁷ Е. Г. Борескова, К. В. Толчьева, Л. И. Пигузова, Кинетика и катализ, **5**, 903 (1964). ⁸ D. W. Bassett, H. W. Hadgood, J. Phys. Chem., **64**, 769 (1960). ⁹ К. В. Толчьева, Хо Ши Тхоанг, ДАН, **205**, 642 (1972). ¹⁰ К. В. Толчьева, Б. В. Романовский и др., Тр. IV Междунаро. конгр. по катализу, 1968, **2**, «Наука», 1970, стр. 144.