

УДК 541.126.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. ПАРАНОСЕНКОВ, З. В. ГРЯЗНОВА, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ,  
А. Ю. КРУПЕННИКОВА, Н. Н. ПОНОМАРЕВА

**ОРТО-ПАРА-КОНВЕРСИЯ ВОДОРОДА НА ЦЕОЛИТНЫХ  
И МЕТАЛЛ-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 16 IV 1974)

Орто-пара-конверсия водорода исследовалась на большом числе разнообразных катализаторов, так как она является удобной модельной реакцией и позволяет получить некоторые сведения о механизме каталитических процессов, протекающих с участием водорода. В то же время активность цеолитных катализаторов в данной реакции изучена мало. На NaY и серии декатионированных цеолитов *o-n*-конверсию водорода исследовали <sup>(1)</sup> при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ . Авторы пришли к выводу, что протекание этой реакции обусловлено наличием в цеолите парамагнитных примесей и тригонального атома алюминия. Кинетика реакции описывается уравнением первого порядка. При изучении этого процесса в тех же условиях на цеолитах NaA, NaX, NaY и CaY <sup>(2-5)</sup> также было отмечено существенное влияние примесей и дефектов кристаллической решетки цеолитов, но главную роль в *o-n*-превращении водорода на этих катализаторах авторы отводят катионам.

В связи с этим представлялось целесообразным исследовать различные катионные формы цеолитов типа A, X и Y, отличающиеся катионной плотностью, и декатионированные формы с различной степенью декатирования. В настоящей работе в импульсном хроматографическом режиме в интервале температур  $-196\div 250^{\circ}\text{C}$  исследована активность в отношении реакции *o-n*-конверсии водорода пористообразных цеолитов без связующего, данные о которых приведены в табл. 1.

Исходные цеолиты перед работой прокаливали в течение двух часов в токе сухого воздуха при  $400^{\circ}\text{C}$ . Доза чистого *o*-водорода (1,4 мл) вводилась в U-образный реактор с катализатором, навески которого варьировались от 0,01 до 0,03 г. Во время опыта реактор либо погружался в охлаждающую смесь, либо обогревался кварцевой печью. В качестве газа-носителя использовали гелий, который очищался, проходя через колонки с плавленным КОН, силикагелем и цеолитом NaA. Удаление следов кислорода из гелия осуществляли с помощью трех колонок, заполненных никель-хромовым катализатором и нагретых до  $150^{\circ}$ , а также колонки с медью при температуре  $600^{\circ}$ . Анализ проводился хроматографически с помощью колонки длиной 20 см, диаметром 4 мм, погруженной в жидкий азот и заполненной цеолитом Линде 13X. Перед работой хроматографическая колонка обрабатывалась в течение 4 час. очищенным  $\text{CO}_2$  при температуре  $210^{\circ}$ , а затем 10 мин. He при комнатной температуре с последующим погружением в жидкий  $\text{N}_2$ . Скорость потока He составляла 100 мл/мин. Для увеличения

Таблица 1

Цеолит	Степень замещения или декатионирования, %	Цеолит	Степень замещения или декатионирования, %
NaA	0	NaNiA	42,4
NaX	0	NaNiX	50,8
NaY	0	NaNiY <sub>1</sub>	20,0
NaDkX	33	NaNiY <sub>6</sub>	50,8
NaDkY	98	NaNiY <sub>12</sub>	63,5
NaRuA	—	NaCoA	50,0
NaRuX	—	NaCoX	61,9
		NaCoY	59,9

чувствительности анализа продукты реакции сжигали в трубке с  $\text{CuO}$ , нагретой до  $600^\circ$ . Активность катализаторов сравнивали по условным величинам удельной активности, равной отношению степени превращения к величине навески катализатора, небольшие значения последних позволяли при всех температурах работать вдали от термодинамического равновесия изомеров водорода. Полученные температурные зависимости активностей представлены на рис. 1–4.

Из рис. 1 следует, что в отношении реакции *o-n*-конверсии водорода натриевые цеолиты при  $-196^\circ$  располагаются в следующий ряд активности:  $\text{NaA} > \text{NaX} > \text{NaY}$ . Известно, что в этом же направлении уменьшается их ка-

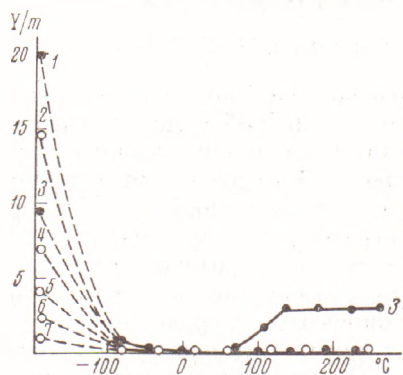


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость активности натриевых, декатионированных и кобальтовых форм цеолитов от температуры: 1 –  $\text{NaCoA}$ ,  $\text{NaA}$ , 2 –  $\text{NaNiA}$  ионный, 3 –  $\text{NaCoX}$ , 4 –  $\text{NaX}$ , 5 –  $\text{NaDkX}$ , 6 –  $\text{NaY}$ , 7 –  $\text{NaDkY}$

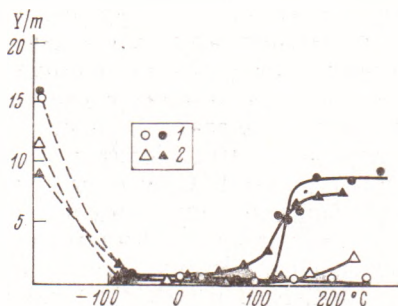


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость активности никелевых цеолитов от температуры: 1 –  $\text{NaNiA}$ , 2 –  $\text{NaNiX}$ . Здесь и на рис. 3, 4 светлые точки – ионная форма, темные – восстановленная

тионная плотность. Учитывая, что цеолит  $\text{NaDkY}$ , степень декатионирования которого составляет 98%, при этой температуре оказался практически неактивным в изучаемой реакции в отличие от  $\text{NaY}$  и  $\text{NaDkX}$  цеолитов (степень декатионирования последнего составляет 33%), а также то, что  $\text{NaDkX}$  менее активен, чем  $\text{NaX}$ , можно сделать вывод, что ответственными за каталитическую активность при данной температуре на этих формах цеолитов являются ионы натрия.

При введении в цеолит ионов металлов VIII группы активность образцов в низкотемпературной области существенно зависит от природы введенного катиона, его количества, а также типа цеолита (рис. 1–4). Замена ионов  $\text{Na}$  на ионы  $\text{Co}$  не изменяет активности цеолита типа А. Ионы  $\text{Ni}$  незначительно снижают ее. Гораздо большее понижение активности вызывают ионы  $\text{Ru}$ . При обмене ионов  $\text{Na}$  на ионы  $\text{Co}$  и  $\text{Ru}$  в  $\text{NaX}$  образце не наблюдается изменения активности, ионы никеля вызывают незначительный ее рост. Введение ионов никеля в цеолит типа Y приводит к существенному увеличению его активности. Сказанное выше позволяет сделать вывод, что ионы металлов VIII группы также являются активными центрами реакции *o-n*-конверсии водорода. Все изученные полизарядные катионы, за исключением ионов  $\text{Co}$ , снижают активность цеолитов типа А и повышают активность цеолитов типа Y, что, по-видимому, вызвано различным состоянием их в этих типах цеолитов и оказывает существенное влияние на каталитическую активность этих образцов при низкой температуре.

Ранее при изучении активности  $\text{Co}$ - и  $\text{Ni}$ -содержащих цеолитов в реакции гидрогенизации углеводородов (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>) были получены данные, позволившие предположить, что активность металл-цеолитных катализаторов в ре-

акции гидрогенизации определяется их способностью активировать как углеводород, так и водород. Целью данной работы являлась также проверка этого предположения.

Известно (<sup>7-10</sup>), что при высокотемпературной обработке водородом цеолитов, содержащих ионы металлов VIII группы, часть ионов восстанавливается, образуя атомы металлов, которые мигрируют в решетке цеолита и со временем объединяются в довольно значительные по величине кристаллики металла. Активность натриевых и декатионированных цеолитов не изменилась после высокотемпературной (2,5 час., 400°) обработки их водородом. Изменение активности восстановленных никелевых и кобальтовых

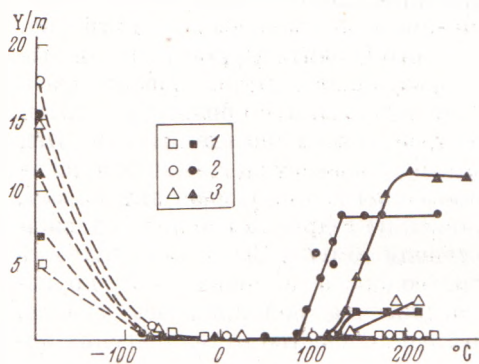


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость активности Y-цеолитов от температуры: 1 —  $\text{NaNiY}_4$ , 2 —  $\text{NaNiY}_6$ , 3 —  $\text{NaNiY}_{12}$

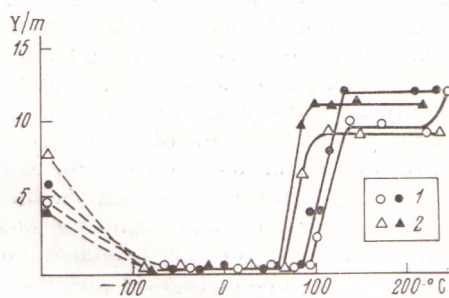


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость активности рутениевых цеолитов от температуры: 1 —  $\text{NaRuA}$ , 2 —  $\text{NaRuX}$

форм при температуре  $-196^\circ$  определяется несколькими параметрами, а именно: количеством ионов Na, полизарядных катионов и металлической фазы в цеолите.

Данные, полученные при исследовании активности ионных, декатионированных и восстановленных форм цеолитов при температуре  $20 \div 250^\circ$  говорят о том, что в этих условиях ионы металлов не катализируют *o-n*-копверсию водорода. Активность же металл-цеолитных катализаторов связана с наличием в них металлической фазы, при этом наблюдается хорошая корреляция активности с количеством металла в цеолите. Так, в случае никелевых цеолитов типа Y имеется следующий ряд активности:  $\text{NaNiY}_{12} > \text{NaNiY}_6 > \text{NaNiY}_4$ . В том же направлении уменьшаются количества содержащейся в цеолитах металлической фазы (<sup>7</sup>). Есть основание полагать, что появление активности у ионных форм рутениевых и  $\text{NaCoX}$  цеолитов связано с восстановлением ионов этих металлов в ходе опытов. На это указывает совпадение при  $200^\circ$  активности восстановленных и ионных форм цеолитов  $\text{NaCoX}$  и  $\text{NaRuA}$ . Если после достижения катионной формой рутениевого цеолита температуры, превышающей  $200^\circ$ , начать ее понижать, то изменение активности цеолита будет описываться той же кривой, что получена для восстановления формы.

Обращает на себя внимание малая при температурах  $0-200^\circ$  активность восстановленных кобальтовых цеолитов в данной реакции. Возможно, это связано с тем, что на кобальте труднее идет диссоциация водорода и не образуется ионизированной формы последнего, в отличие от других рассмотренных металлов (<sup>11</sup>).

Сравнение поведения исследованных форм цеолитов в реакции *o-n*-копверсии с их активностью в реакциях гидрогенизации бензола и этилена (<sup>6, 7</sup>) в условиях импульсного режима позволяет установить ряд параллелей. Наблюдается совпадение температур начала протекания реакций гид-

рогенизации и конверсии *o*-водорода. В реакции гидрогенизации этилена на металл-цеолитных катализаторах никелевые формы оказались активнее кобальтовых, а гидрогенизация бензола на кобальтовых цеолитах не шла. В отношении *o-n*-конверсии водорода также цеолиты, содержащие Ni, активнее кобальт-цеолитных катализаторов. В реакции гидрогенизации бензола и этилена был получен ряд активности никель-цеолитных катализаторов:  $\text{NaNiY}_6 > \text{NaNiX} > \text{NaNiY}_{11}$ ; такой же ряд активности получен и в реакции конверсии *o*-водорода. Интересно отметить, что  $\text{NaNiY}_{12}$  оказался самым активным среди цеолитов в отношении реакции *o-n*-конверсии водорода. В то же время он был мало активен в реакции гидрогенизации бензола при значительной активности в реакции гидрогенизации этилена. На основании данных по измерению удерживаемых объемов бензола и этилена на исходном и восстановленном образцах этого цеолита (<sup>7</sup>), был сделан вывод, что при больших степенях обмена образующаяся металлическая фаза частично блокирует входные окна и делает недоступными большие полости для молекул бензола (6 Å). Стерические препятствия меньше сказываются в случае молекулы этилена (4,25 Å), на что указывает значительная величина удерживаемого объема и довольно высокая гидрирующая активность, хотя она была несколько меньше по сравнению с другими никельсодержащими цеолитами, имеющими меньшие степени обмена. Высокая активность  $\text{NaNiY}_{12}$  образца в реакции *o-n*-конверсии водорода по сравнению с другими цеолитами говорит в пользу того, что для еще меньших, чем этилен, молекул водорода (2,4 Å) доступно большее количество металлических активных центров.

Таким образом, наблюдается хорошая корреляция между поведением цеолитов в реакциях гидрогенизации углеводородов и *o-n*-конверсии водорода. Это говорит о том, что активность металл-цеолитных катализаторов в реакции гидрогенизации углеводородов в значительной степени определяется их способностью активировать водород.

В настоящее время известно, что на металлах водород, участвующий в реакциях гидрогенизации углеводородов, в процессе активации диссоциирует на атомы (<sup>12</sup>). Четкая параллель между активностями исследованных цеолитов в реакциях гидрогенизации и *o-n*-конверсии водорода говорит о том, что в высокотемпературной области последняя реакция протекает через диссоциацию молекул *o*-водорода.

На основании полученных данных можно было предсказать наличие каталитической активности рутений-цеолитных катализаторов в реакциях гидрогенизации углеводородов, данные о которой в литературе отсутствуют. Проведенные опыты по гидрогенизации этилена полностью подтвердили эти предположения.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Институт физической и органической химии  
им. П. Г. Меликишвили  
Академии наук ГрузССР

Поступило  
12 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> I. Turkevich, S. Siborowski, J. Phys. Chem., v. 77, 10, 3208 (1967). <sup>2</sup> Г. Г. Жунь, Ю. П. Благой, ЖФХ, т. 1, 47, 154 (1973). <sup>3</sup> Г. Г. Жунь, Ю. П. Благой, Тр. Физико-технич. инст. низких температур АН УССР, т. 15, 118, (1971). <sup>4</sup> Г. Г. Жунь, Ю. П. Благой, там же, стр. 109. <sup>5</sup> Г. Г. Жунь, Автореф. кандидатской диссертации, Физико-технич. инст. низких температур АН УССР, Харьков, 1973. <sup>6</sup> В. П. Параносенков, З. В. Грязнова, Нефтехимия, № 4 (1974). <sup>7</sup> Е. В. Колодиева, Автореф. кандидатской диссертации, МГУ, 1972. <sup>8</sup> З. В. Грязнова, А. А. Баландин и др., ДАН, т. 175, 321 (1967). <sup>9</sup> М. Selepina, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 387, 179 (1972). <sup>10</sup> М. Selepina, K. Wercke, ibid., S. 190. <sup>11</sup> В. Ф. Хорьков, Автореф. кандидатской диссертации, Физ. хим. инст. им. Л. Я. Карпова, М., 1973. <sup>12</sup> А. А. Баландин, Мультиплетная теория катализа, т. 3, М., 1970, стр. 33.