

Х. М. МИНАЧЕВ, Я. П. ИСАКОВ

**О ВЛИЯНИИ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА
ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 VI 1971)

Кристаллические алюмосиликаты — цеолиты — являются полифункциональными каталитическими системами. Их активность, селективность и стабильность существенно зависят от условий предварительной обработки и условий использования (1). В частности, было показано (2), что в присутствии двуокиси углерода активность цеолитов CaY в реакции диспропорционирования толуола до бензола, ксилолов и триметилбензолов возрастает более чем в 6 раз. Нами изучено влияние CO₂ на каталитические свойства синтетических цеолитов типа X и Y с мольным отношением SiO₂ / Al₂O₃ = x = 2,5; 4,4; 5,0 и 5,7 в этой реакции. Последняя относится к типу карбоний-понных и лежит в основе новых способов производства бензола и ксилолов из толуола.

Катализаторы готовили ионным обменом. Степени обмена Na⁺ (α) на соответствующие катионы указаны везде числами перед символом цеолита. Образцы 0,58 HNaY получены разложением 0,58 NH₄NaY в токе воздуха при 500°, р.з.э. HNaY — одновременным замещением ионов Na⁺ на NH₄⁺ и на катионы редкоземельных элементов (из лантанового концентрата) с последующим разложением цеолита р.з.э. NH₄NaY в токе воздуха; степень обмена Na⁺ на NH₄⁺ составила 22%, на M³⁺ — 60%. Опыты проводили в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 350—450° со скоростью подачи толуола 0,0565 мол/час без газа-носителя и в токе N₂, H₂, CO₂, осушенных CaCl₂; мольное отношение толуол : газ = 1 : 1,45. Методика эксперимента описана в (2). Влажности газовых потоков составляли: для N₂ 1,5 мг/л (осушенный CaCl₂) и 17 мг/л (насыщенный H₂O при комнатной температуре), для CO₂ 0,8 мг/л, для H₂ < 0,1 мг/л. Анализ продуктов осуществляли хроматографически (2, 3). В исследованных условиях в небольшой степени протекало деметилирование толуола до бензола. Селективность катализаторов в отношении диспропорционирования толуола до бензола, ксилолов и триметилбензолов в

Таблица 1

Зависимость степени диспропорционирования толуола на цеолитах типа Y (x = 5,0) от природы катиона. T = 400°, скорость подачи толуола 0,0565 мол/час (объемная скорость 0,6—0,66 час⁻¹), газов-носителей 0,082 мол/час

Условия	0,46 MgNaY*	0,52 CaNaY**	0,57 CdNaY	0,50 NiNaY***	0,58 HNaY	0,63 NdNaY	Р.з.э. HNaY
Без газа-носителя	10,6	2,3	2,6	14,9	19,6	21,0	29,8
В токе H ₂	3,5	1,0	—	—	8,4	6,2	21,0
В токе N ₂	3,9	0,9	3,0	16,0	9,1	5,9	22,0
В токе N ₂ , насыщенного H ₂ O	6,6	1,4	3,4	16,6	10,9	6,5	23,9
В токе CO ₂	18,8	24,3	11,8	21,8	10,3	6,5	24,6

* x = 4,4; ** T = 450°; *** T = 350° C.

зависимости от условий опытов изменялась в пределах 85—100%, за исключением р.з.э.—HNaY (75—95%), CdNaY (55—90%) и NiNaY (49—87%). Активности цеолитов изменялись в ходе их работы во времени. Как правило, конверсия толуола вначале увеличивалась, достигала максимума и затем снижалась. На рис. 1 показано изменение активности кальциевых цеолитов в опытах с CO₂. Как видно, положение максимума на кривых зависит от отношения SiO₂/Al₂O₃; цеолит CaX не достигает его за 6 час. В табл. 1—3 и на рис. 2 приведены данные, соответствующие максимальным степеням диспропорционирования толуола в 6-часовых опытах.

В действии CO₂ на цеолитные катализаторы наблюдаются следующие закономерности. а) Двуокись углерода промотирует не все катионные формы фожазитов (табл. 1); в частности, цеолиты HY, NaY, NdY и смешанный редкоземельно - декатионированный образец практически не изменяют активности при замене N₂, H₂ или He на CO₂. б) Необходимо присутствие в цеолитах хотя бы небольших количеств двухвалентных катионов металлов (Ca²⁺), чтобы действие CO₂ проявлялось

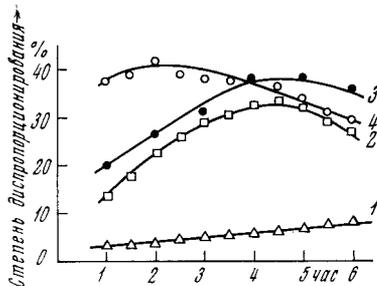


Рис. 1. Изменение активности кальциевых фожазитов во времени; $T = 450^\circ\text{C}$, скорость подачи толуола 0,0565 мол/час, CO₂ — 0,082 мол/час. 1 — 0,93 CaNaX, 2 — 0,87 CaNaY ($x = 4,44$), 3 — 0,90 CaNaY ($x = 5,0$), 4 — 0,84 CaNaY' ($x = 5,7$)

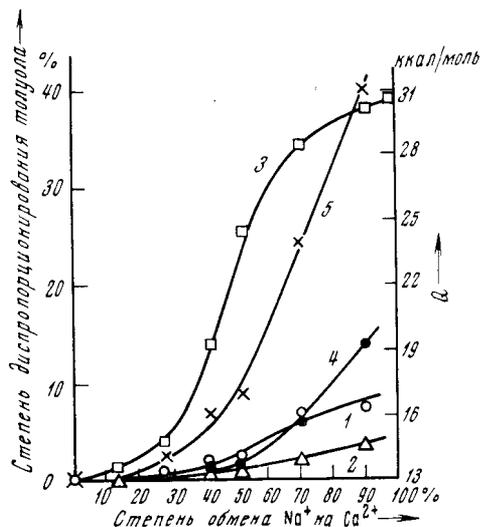


Рис. 2. Зависимость теплот адсорбции Q бензола (5) на цеолитах типа Y ($x = 5,0$) и активности катализаторов от степени обмена Na⁺ на Ca²⁺; $T = 450^\circ\text{C}$, скорость подачи толуола 0,0565 мол/час, газов-носителей — 0,082 мол/час. 1 — без газа-носителя, 2 — в токе N₂, 3 — в токе CO₂, 4 — в токе N₂, насыщенного H₂O

(табл. 2). в) Эффект промотирования CO₂ количественно сравнительно мало зависит от степени обмена Na²⁺ на Ca²⁺: конверсия толуола на образцах CaY с разным α возрастает в 6—10 раз по сравнению с данными без газа-носителя и 12—20 раз с данными в токе N₂ (табл. 2). Некоторое снижение роста активности в случае образцов 0,70 CaNaY и 0,90 CaNaY связано, очевидно, с тем, что наблюдавшиеся в опытах с CO₂ превращения толуола были близки к равновесным. Это относится и к данным табл. 3, в которой приведены результаты, полученные на фожазитах с различным отношением SiO₂/Al₂O₃. Если в случае CaNaX и CaNaY ($x = 4,4$) степень диспропорционирования толуола в опытах с CO₂ возрастает в 9—10 раз по сравнению с данными без газа-носителя и 8—20 раз в токе N₂, насыщенного H₂O, то на CaNaY ($x = 5,0$) и CaNaY' ($x = 5,7$) соответственно в 5 и 3—5 раз. Здесь некоторую роль играет, вероятно, и разница в количестве центров, занятых Ca²⁺, и свободных от катионов металлов в указанных образцах фожазитов. г) Величина эффекта промотирования CO₂ в случае двухвалентных катионных форм цеолита Y зависит от природы катиона (табл. 1). По «восприимчивости» к двуокиси углерода цеолиты располагаются в ряд: CaY > CdY > MgY > NiY. д) Все катализа-

Таблица 2

Зависимость степени диспропорционирования толуола на цеолитах типа Y ($x = 5,0$) от содержания кальция. $T = 450^\circ \text{C}$; скорость подачи толуола 0,0565 мол/час (объемная скорость 0,6—0,63 час⁻¹)

Условия	NaY	0,135 CaNaY	0,28 CaNaY	0,42 CaNaY	0,52 CaNaY	0,70 CaNaY	0,90 CaNaY
Без газа-носителя	0	<0,1	0,7	1,4	2,3	6,7	7,8
В токе N ₂	0	0	0,3	0,6	0,9	2,0	3,3
В токе N ₂ , насыщенного H ₂ O	0	0	0,4	0,7	1,4	6,5	13
В токе CO ₂	Следы	1,2	4,0	14,0	24,3	34,8	38

Таблица 3

Зависимость степени диспропорционирования толуола на кальциевых фожазитах в разных условиях от отношения SiO/Al₂O₃. $T = 450^\circ \text{C}$, скорость подачи толуола 0,0565 мол/час (объемная скорость 0,6—0,63 час⁻¹)

Катализатор	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Без газа-носителя	В токе N ₂	В токе N ₂ , насыщен. H ₂ O	В токе CO ₂
0,93 CaNaY	2,5	0,6	0,2	0,4	8,0
0,87 CaNaY	4,4	3,9	2,0	4,5	33,2
0,90 CaNaY	5,0	7,8	3,3	13,0	38,0
0,84 CaNaY'	5,7	8,9	4,9	7,9	41,9

Примечание. Катализаторы получены с промежуточным прогреванием образцов с $\alpha = 0,60-0,70$ при 450—500°; 0,84 CaNaY' — dealюминированный цеолит Y, приготовленный по методу Керра (4).

торы в присутствии CO₂ обнаруживают разработку во времени; возрастает и их стабильность. е) Эффект промотирования обратим; при прекращении подачи CO₂ он быстро затухает. Предварительная обработка кальциевых цеолитов двуокисью углерода при температурах опытов вызывает лишь кратковременное увеличение их активности.

Одной из причин увеличения активности цеолитов в присутствии CO₂ могло быть промотирование водой, подаваемой с газом-носителем и образующейся при взаимодействии компонентов реакционной смеси с двуокисью углерода. Подобное действие воды известно (4). Однако опыты, проведенные с применением азота, насыщенного парами воды, показали, что CO₂ + H₂O активируют цеолиты в 3—4 раза сильнее, чем N₂ + H₂O (табл. 1—3). Кроме того, H₂Y, легче других промотируемый водой (4), не обнаружил наибольшего увеличения активности в опытах с CO₂ (табл. 1), как это следовало бы ожидать. Таким образом, действие двуокиси углерода, очевидно, не сводится только к промотированию водой. Это отчетливо видно на примере dealюминированного цеолита 0,84 CaNaY' (табл. 3), который, в согласии с (5), слабо активируется водой.

Возрастание каталитической активности ряда исследованных нами цеолитов в присутствии CO₂ обусловлено, по-видимому, обогащением их протонами в результате взаимодействия многовалентных катионов металлов с CO₂ и H₂O и возникновением большего количества кислотных центров, принимающих участие в катализе. Такое предположение подкрепляется данными Холла и сотрудников (6); они нашли, что добавление CO₂ + H₂O к цеолитам Y, на которых хемосорбирован пиридин, приводит к образованию большего количества ионов пиридиния, чем добавление воды. Катионы могут взаимодействовать с CO₂ и H₂O в том случае, если они расположены в доступных местах кристаллической решетки цеолитов. Из рис. 2 видно, что наиболее быстрый рост теплот адсорбции бензола (Q) на цеолите Y ($x = 5,0$) имеет место после замещения ~50—55% ионов Na⁺ на

Ca^{2+} (⁷), по заметное возрастание Q наблюдается уже при $\alpha = 0,25-0,30$. Это указывает на то, что даже в образцах CaY с небольшой степенью обмена Na^+ при температурах измерений Q ($400-500^\circ$) и катализа некоторое количество ионов Ca^{2+} располагается в доступных для адсорбируемых молекул (C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CO_2 и т. д.) участках структуры ($S_{\text{II}}^{\text{Ca}^{2+}}$). Это обуславливает возрастание в присутствии CO_2 активности цеолитов CaY с $\alpha \geq 0,13$. Не исключено, что при адсорбции CO_2 происходит перераспределение катионов по участкам, в результате чего центры $S_{\text{II}}^{\text{Ca}^{2+}}$ появляются при меньших степенях обмена чем в отсутствие CO_2 . Наряду с $S_{\text{II}}^{\text{Ca}^{2+}}$ необходимы также центры, свободные от катионов металлов (S_{II}^0), к которым может присоединяться H^+ с образованием протонизированных OH -групп, выступающих в качестве брэнстедовских кислотных центров, активных в катализе. Такие центры имеются в образцах CaY ($x = 5,0$) с $\alpha \geq 0,20-0,25$ (²). Двуокись углерода существенно сокращает и «порог» степени обмена Na^+ (⁸), после которого наблюдается быстрый рост активности цеолита Y при дальнейшем замещении ионов Na^+ на Ca^{2+} (рис. 2).

Различное поведение разных катионных форм фожазитов по отношению к CO_2 можно объяснить следующим. При ионном обмене в водных растворах катионы входят в структуру цеолитов в виде аквакомплексов (чаще всего гексааквакомплексов). Термообработка кристаллитов, предшествующая использованию их в катализе, приводит к разрушению координационной сферы молекул воды. Этот процесс сопровождается перемещением катионов из одних участков в другие и разложением части молекул H_2O под действием электростатического поля многовалентных катионов металлов, например, по схеме: $\text{M}(\text{OH}_2)^{2+} \rightarrow \text{M}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$. В магниевых и никелевых цеолитах ионов $\text{M}(\text{OH})^+$ значительно больше, чем в кальциевых, а катализаторы MgNaY и NiNaY обладают гораздо более высокой кислотностью и активностью, чем CaNaY (см., например, (⁹)). Поэтому увеличение активности этих цеолитов в присутствии CO_2 сравнительно невелико, оно в 4—5 раз меньше, чем наблюдаемое в случае CaY (табл. 1). Цеолит CdNaY ведет себя подобно CaNaY . В дегидратированных редкоземельных фожазитах катионы M^{3+} располагаются главным образом в местах, недоступных для адсорбируемых молекул (¹⁰); взаимодействие CO_2 и H_2O с ними затруднено, и эффект промотирования мал. Цеолиты NaY и HNaY , очевидно, не дают с CO_2 образований, которые вызывали бы увеличение количества каталитически активных центров (или их силы), и здесь активирующее действие CO_2 не проявляется. Это заключение согласуется с данными и.к. спектроскопического исследования адсорбции CO_2 на цеолитах типа Y (¹¹). Отметим, что возрастание активности кальциевых цеолитов типа Y в присутствии CO_2 наблюдалось нами также в реакции алкилирования бензола олефинами.

Таким образом, проводя процессы в атмосфере двуокиси углерода, можно существенно повысить активность ряда цеолитных катализаторов в реакциях карбоний-ионного типа, увеличить продолжительность их работы, а также улучшить селективность.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. М. Миначев Я. И. Исаков, Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов, М., 1971. ² Я. И. Исаков, Х. М. Миначев, Нефтехимия, 10, 805 (1970). ³ М. С. Вигдергауз, Сборн. Газовая хроматография, М., 1967, стр. 30. ⁴ G. T. Kerr, J. Phys. Chem., 72, 2594 (1968). ⁵ К. В. Толчьева, Хо Ши Тхоанг, Кинетика и катализ, 11, 490 (1970). ⁶ L. G. Christner, B. V. Liengme, W. K. Hall, Trans. Farad. Soc., 64, № 546, part 6, 1679 (1968). ⁷ Я. И. Исаков и др., Нефтехимия, 10, 520 (1970). ⁸ Х. М. Миначев, Я. И. Исаков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 948. ⁹ J. W. Ward, J. Catal., 17, 355 (1970). ¹⁰ Дж. А. Рабо, К. Л. Энджелл, В. Шомейкер, Сборн. Основы предвидения каталитического действия, Тр. IV Международн. конгресса по катализу, 2, «Наука», 1970, стр. 115. ¹¹ C. L. Angell, M. V. Howell, Canad. J. Chem., 47, 3831 (1969).