

М. Н. ЖАВОРОНКОВ, А. Л. ПРОСКУРНИН, А. З. ДОРОГОЧИНСКИЙ
**О ВЛИЯНИИ КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ ТИПА Y
В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ГЕКСЕНА-1**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 10 IX 1975)

Выяснение механизма влияния поливалентных катионов на каталитическую активность цеолитов — важная, но недостаточно изученная проблема цеолитного катализа. Для реакции крекинга кумола показано, что каталитическая активность цеолитов не определяется величиной поляризующего действия поливалентного катиона, который в некоторых случаях ингибирует реакцию крекинга (^{1, 2}).

Сведения о характере влияния катионов на каталитическую активность цеолитов в превращениях олефинов C_6 в литературе отсутствуют. Между тем получение данных по этому вопросу представляет значительный интерес.

Настоящее собрание посвящено изучению некоторых закономерностей превращения гексена-1 на цеолитах типа Y, не содержащих связующих веществ, с катионами переходных металлов, которые были получены ионным обменом из цеолита NaY ($SiO_2/Al_2O_3=3,9$). Для исследования были использованы цеолиты со степенью обмена катиона натрия на соответствующий катион переходного металла 74–97%. При этом последние находятся в доступных реагирующим молекулам местах цеолитной структуры.

Каталитическая активность цеолитов в превращениях гексена-1 определялась на импульсной микрокаталитической установке в нехроматографическом режиме. Цеолит, в качестве 0,02 г и размерами зерен 0,25–0,50 мм, перед опытами обрабатывали осушенным воздухом при 550°С в течение 2,5 час. Опыты проводили в интервале температур 100–250° при постоянной скорости потока газа-носителя (гелия) и давлении в реакторе 0,16 ати. Гексен-1, с хроматографической чистотой 96,4 вес.%, вводили в реактор через обогреваемое устройство в количестве 23,2 мк мол. Продукты реакции анализировали при комнатной температуре на капиллярной колонке (50000×0,25 мм), обработанной эфиром триэтиленгликоля и нормальной масляной кислоты.

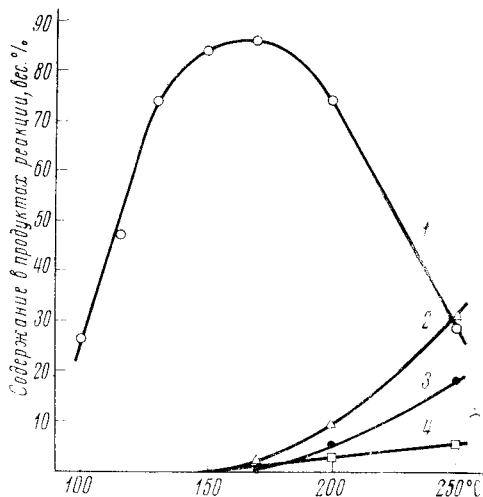


Рис. 1. Зависимость содержания различных углеводородов в продуктах превращения гексена-1 на цеолите CoNaY-85 от температуры: 1 — гексены-2 и гексены-3; 2 — 2-метилпентан и 3-метилпентан; 3 — углеводороды $C_2 - C_4$; 4 — n-гексан

На рис. 1 представлены результаты превращения гексена-1 в присутствии цеолита CoNaY-85 в зависимости от температуры. Аналогичные зависимости наблюдаются и в присутствии других форм цеолитов. Как следует из рис. 1, основной реакцией, протекающей на цеолите CoNaY-85 при повышении температуры до 150°, является реакция перемещения двойной связи с образованием гексенов-2 и гексенов-3, причем селективность в отношении этой реакции при 150° составляет 97,8%. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению в

Таблица 1

Активность цеолитов в различных превращениях гексена-1

Цеолит	Степень обмена Na ⁺ на соответствующий катион, %	Содержание в газовой фазе, вес. %						
		при 150°			при 250°			
		гексен-1	гексены-2 и гексены-3	гексен-1	гексены-2 и гексены-3	n-C ₆	2-МП и 3-МП	C ₂ —C ₄
CoNaY-85	85	13,8	83,7	3,2	29,2	5,5	31,5	18,7
ZnNaY-97	97	48,0	51,5	12,6	79,0	1,5	3,5	1,5
CuNaY-87	87	32,7	66,1	5,6	56,1	4,5	10,3	6,1
NiNaY-74	74	36,2	60,0	5,0	51,8	8,2	13,2	11,4
MnNaY-85	85	12,9	85,3	3,9	3,6	4,8	24,9	18,9

продуктах реакции *n*-гексена, 2 метилпентана, (2-МП) и 3-метилпентана (3-МП), низкомолекулярных углеводородов C₂—C₄, что свидетельствует о протекании реакций диспропорционирования водорода, гидроизомеризации и крекинга. Наиболее интенсивно в изученных условиях эти реакции протекают при 250°, поэтому величину содержания соответствующих углеводородов в продуктах превращения гексена-1 при данной температуре принимали за меру активности цеолитов в указанных реакциях. Кроме этого, протекают реакции полимеризации и коксообразования, количественная характеристика которых в условиях импульсного микрокаталитического реактора затруднена и поэтому не производилась.

За меру активности цеолитов в реакции перемещения двойной связи принимали суммарное содержание гексенов-2 и гексенов-3 в продуктах реакции при 150°С, когда изомеризация гексена-1 на всех изученных образцах цеолитов протекает практически со 100% селективностью и стабильной от импульса к импульсу активностью. Данные об активности цеолитов приведены в табл. 1.

Характер изменения активности цеолитов в различных превращениях гексена-1 в зависимости от природы поливалентного катиона, позволяет сделать вывод, что во всех превращениях гексена-1 активность изученных цеолитов не определяется величиной поляризующего действия катиона переходного металла (*n/r*).

На рис. 2 представлены зависимости изомеризирующей (при 150°) и крекирующей способности цеолитов от параметра *Y*, характеризующего способность катиона образовывать с олефином дативную π -связь⁽³⁾. Согласно⁽³⁾, параметр $Y = 10 - (I_1/I_2) (r/\sqrt{n})$, где *I*₁ и *I*₂ — первый и второй потенциалы ионизации соответствующего катиона, *r* и *n* — радиус и формальный заряд соответствующего катиона. Характер зависимостей, представленных на рис. 2, показывает, что имеет место симбатность между изомеризирующей способностью изученных цеолитов и величиной параметра *Y*. Аналогичная зависимость имеет место между крекирующей способностью цеолитов, кроме CuNaY-87, и параметром *Y*. Для реакций гидроизомеризации и диспропорционирования водорода активность цеолитов не коррелирует с величиной параметра *Y*.

Полученные при проведении настоящей работы данные, позволяют сформулировать некоторые предположения о механизме влияния катионов переходных металлов на активность цеолитов в изомеризации и крекинге олефинов C_6 . Симбатность величин активности и параметра Y показывает, что катионы переходных металлов в изомеризации и крекинге олефинов C_6 непосредственно участвуют в каталитическом акте. При этом, вероятно, первоначальная адсорбция олефинов происходит на катионах переходных

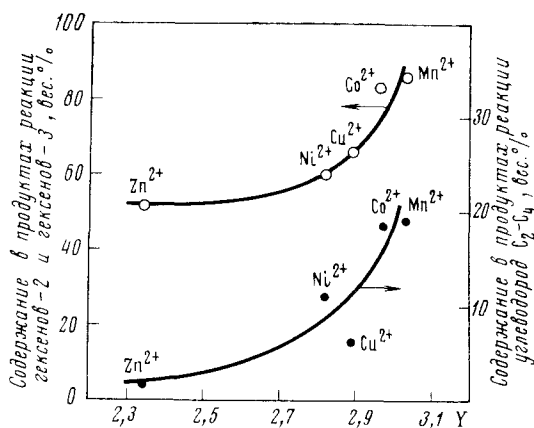


Рис. 2. Зависимость изомеризующей и крекирующей активности цеолитов от параметра Y

металлов, которые, образуя дативную π -связь с молекулой олефина, повышают электропную плотность атомов углерода молекулы олефина. Согласно существующим представлениям, изомеризация и крекинг олефинов протекает через образование иона карбония, возникновение которого при адсорбции олефинов на цеолитах экспериментально показано в ⁽⁴⁾. Повышение электропной плотности на атомах углерода олефинов облегчает образование иона карбония и, следовательно, повышает активность цеолитов в изомеризации и крекинге олефинов C_6 . Таким образом, при высоких степенях обмена натрия на катионы переходных металлов, последние выполняют роль активаторов изомеризации и крекинга олефинов.

Грозненский нефтяной институт
им. М. Д. Миллионщикова

Поступило
2 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Н. Жаворонков, Е. Н. Росоловская, К. В. Топчиева, Кинетика и катализ, т. 10, 225 (1969).
- ² М. Н. Жаворонков, Е. Н. Росоловская, К. В. Топчиева, Кинетика и катализ, т. 12, 672 (1972).
- ³ M. Misono, E. Ochiai et al., J. Inorg. and Nucl. Chem. v. 29, 2689 (1967).
- ⁴ G. Raseev, J. Catalysis, v. 20, 119 (1971).