

УДК 547,546,131

О СВЯЗИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИЙ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Л. Кустов, И. Ф. Московская, Б. В. Романовский

(кафедра физической химии)

Дегидратация метилового спирта на бифункциональных цеолитных катализаторах, модифицированных переходными металлами (Cu, Ni и Co) в виде обменных катионов, металлокомплексов или оксидов, протекает в окислительной среде (воздух) быстрее, чем в нейтральной (азот). Наблюдавшийся эффект интерпретирован в рамках представлений о двух-центровом механизме превращения метанола.

Цеолитные катализаторы уже несколько десятилетий занимают ведущее положение в промышленных процессах нефтепереработки и нефтехимии. Поскольку большинство этих процессов протекают по механизму кислотного катализа, вполне понятно, что кислотно-основные свойства цеолитов изучены весьма детально [1, 2]. В то же время окислительно-восстановительная функция цеолитных систем исследована менее подробно [3]. Это связано, в первую очередь, с тем обстоятельством, что окислительные центры в алюмосиликатных системах, к которым принадлежит большинство цеолитов, присутствуют либо в виде нерегулярных структурных дефектов, либо примесных атомов. Поэтому катализаторы окисления на основе цеолитов обычно получают, вводя в них переходные металлы.

Что касается корреляции кислотно-основной и окислительно-восстановительной функций цеолитов как катализаторов, то сведения о ней в литературе практически отсутствуют. Между тем большинство каталитических процессов, в том числе и на цеолитах, имеют многостадийный и, что особенно важно, многомаршрутный характер. Как правило, они реализуются через образование нескольких промежуточных продуктов, и если хотя бы один из них является общим для реакционных маршрутов, различных по своей природе, то возникает сопряжение этих маршрутов, что может проявляться в виде корреляций, не связанных, на первый взгляд, друг с другом свойств катализатора, например упомянутых выше функций.

К такого рода многомаршрутным процессам относится превращение метанола на цеолитных катализаторах, которое в зависимости от условий реализации может протекать в направлении как дегидратации с последующим образованием углеводородных продуктов, так и окисления (парциального или полного). В связи с этим в настоящей работе изучено превращение метанола как модельной реакции на цеолитных катализаторах типа Y, модифицированных переходными металлами (Cu, Co и Ni). При этом каждый из модификаторов присутствовал в цеолите в трех различных координационных состояниях – обменного катиона, хелатного комплекса и оксидной фазы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала был использован синтетический цеолит NaY с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$, содержащим 0,06 мас.% примесного Fe, которое не могло быть удалено даже при обработке цеолита разбавленной HNO_3 . Катионные формы цеолитов, обозначенные далее как CuNaY, CoNaY и NiNaY и содержащие 0,5–3,2 мас.% металла, были получены стандартным ионным обменом из 0,01 н. водных растворов нитратов соответствующих переходных металлов. Эти образцы были использованы для получения фталоцианиновых комплексов (MPC), включенных в полости цеолитного носителя, путем нагревания катионных форм с орто-фтало-нитрилом при температуре 200° в течение 24 ч с последующей отмывкой продуктов полимеризации и деструкции фталонитрила и процедурой обратного ионного обмена для удаления незакомплексованных катионов переходного металла. Полученные в результате такого синтеза образцы обозначены как PсCu/NaY, PсCo/NaY и PсNi/NaY. Наконец, для получения цеолитов, содержащих оксиды металлов, цеолиты с закрепленными фталоцианинами были окислены на воздухе при 400° в течение 6 ч; таким способом были получены образцы CuO/NaY, CoO/NaY и NiO/NaY.

Превращение метанола исследовали в проточном реакторе при 150–350° и атмосферном давлении. Все образцы перед опытом продували сухим воздухом или азотом при температуре 200° в течение 2 ч. Метанол подавали в реактор в смеси (1:30 по объему) с азотом или воздухом, объемная скорость составляла 0,7 ч⁻¹. Жидкие продукты (диметилловый эфир, формальдегид и непрореагировавший метанол) анализировали на трехметровой колонке (Карбовакс-20 М) при 80°; газообразные продукты (оксиды углерода, легкие углеводороды) – на пятиметровой колонке (Porapak Q) при 100°.

Результаты и обсуждение

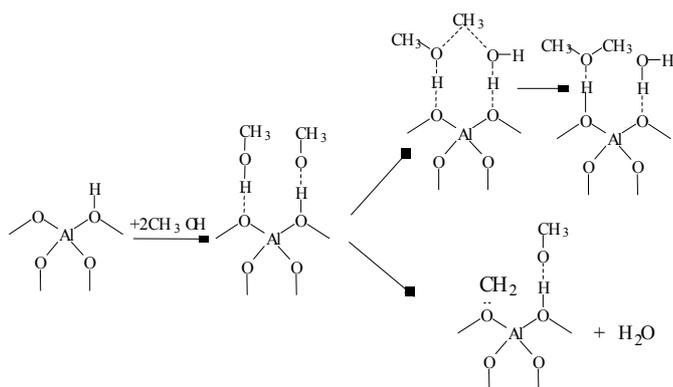
Прежде всего было обнаружено, что все исследованные образцы, в том числе и исходный образец NaY, активны в дегидратации метанола (MeOH). Для того чтобы разделить процесс дегидратации метанола и процессы

парциального и полного окисления, конверсию метанола осуществляли как в воздухе, так и в азоте.

При проведении реакции в азоте единственным продуктом превращения метанола (вплоть до 330°) был диметиловый эфир (ДМЭ). При более высоких температурах появлялись продукты вторичного превращения ДМЭ – олефины C₂–C₄. Представляется интересным сравнить выходы ДМЭ в азоте, где единственным протекающим процессом является дегидратация, и в кислороде, когда процесс дегидратации сопровождается реакциями окисления метанола и диметилового эфира.

Типичные экспериментальные зависимости выхода ДМЭ от температуры проведения реакции представлены на рис. 1, где показано, что модифицирование исходного цеолита NaY даже небольшим количеством переходного металла (менее 1%) приводит к значительному увеличению дегидратирующей способности цеолита. Это довольно неожиданный результат, так как ни оксиды переходных металлов, ни фталоцианиновые комплексы не обладают повышенной активностью в реакции дегидратации, поэтому можно предположить, что наблюдаемый эффект скорее связан с механизмом реакции дегидратации, а не является просто суммой эффектов для составляющих компонентов.

Кроме того, из приведенных рисунков видно, что как в азоте, так и в кислороде дегидратация метанола начинается в одном и том же температурном интервале. Тем не менее, вплоть до температуры 260°, когда начинается окисление эфира, выход ДМЭ в воздухе значительно превышает выход в азоте. Для объяснения обнаруженного эффекта нами была рассмотрена схема дегидратации метанола на цеолитных катализаторах, содержащих как кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные центры [4]:



Предложенный механизм подразумевает совместное участие как кислотных, так и основных центров цеолита. Первой стадией превращения метанола в схеме является адсорбция двух молекул MeOH на двух соседних центрах (II). При этом адсорбция приводит к образованию восьмичленного переходного состояния (III). Затем по синхронному механизму происходит образование ДМЭ и воды.

Помимо этого основного пути превращения переходного состояния, по-видимому, может происходить распад молекулы метанола, адсорбированной на основном центре, с образованием карбеноидной частицы :CH₂. Если эта

частица достаточно прочно удерживается основным центром, то происходит своеобразное субстратное отравление комплексного кислотно-основного центра, и равновесие в системе смещается в сторону исходных веществ. Однако :CH₂-группы могут достаточно легко реагировать с кислородом в окислительных условиях с образованием формальдегида или CO₂. Таким образом, протеканию процесса дегидратации метанола должно способствовать присутствие в реакционной системе окислительных агентов.

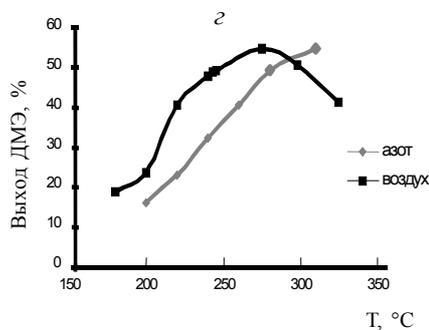
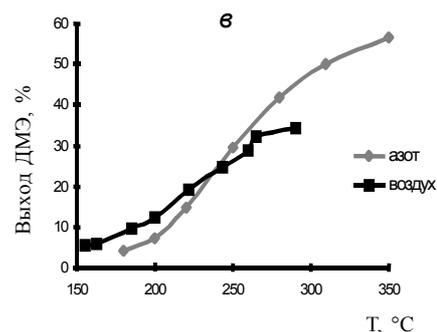
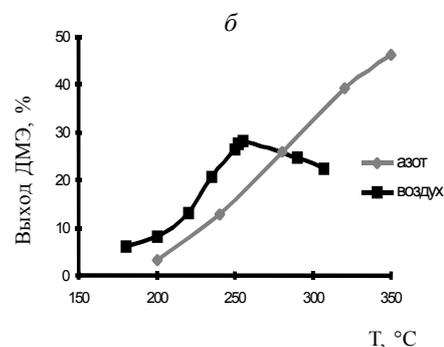
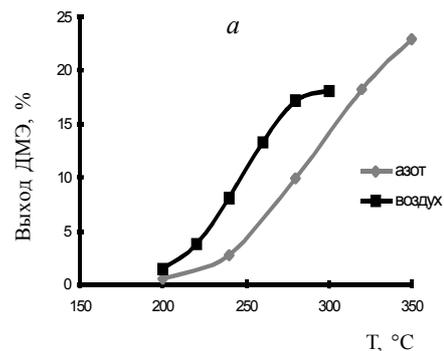


Рис. 1. Зависимость выхода ДМЭ от температуры для образцов NaY (а), CuNaY (б), PcCu/NaY (в) и CuO/NaY (г)

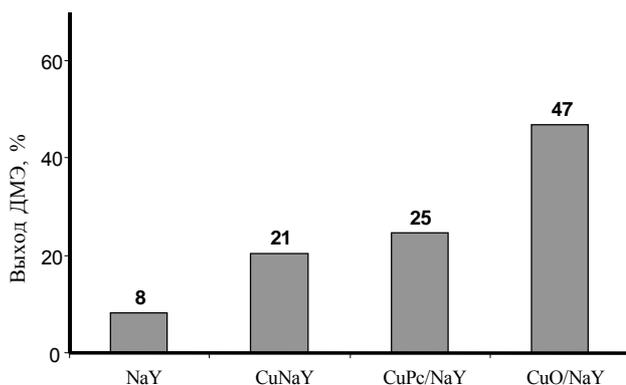


Рис. 2. Зависимость выхода ДМЭ при 240° на воздухе от состояния переходного металла

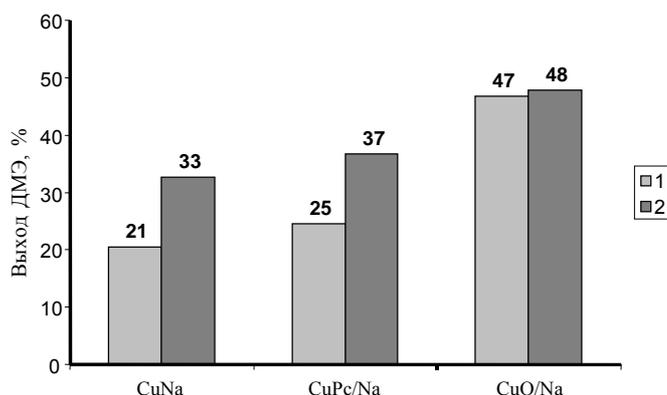


Рис. 3. Зависимость выхода ДМЭ при 240° на воздухе от содержания переходного металла: 1 – низкопроцентные и 2 – высокопроцентные образцы

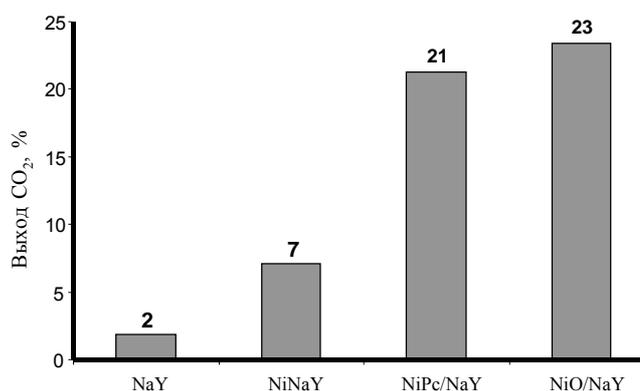


Рис. 4. Зависимость выходов CO₂ при окислении метанола воздухом от состояния переходного металла при 250°

Таковыми окислительными центрами могут являться соединения переходных металлов, присутствующие в цеолите, и чем больше их окислительная способность, тем выше выход ДМЭ в воздухе по сравнению с азотом, в котором кислород присутствует в значительно меньших количествах (до 0,5%).

В рамках этого механизма становится вполне понятной зависимость дегидратирующей активности исследованных катализаторов от природы тех молекул или структурных фрагментов, в состав которых входит переходный металл

(ионообменный катион, металлокомплекс или оксид). Общая тенденция в изменении дегидратирующей способности исследованных систем показана на рис. 2, откуда видно, что наименьшей активностью обладает исходный цеолит, в котором некоторое количество окислительных центров представлено примесными атомами железа. Гораздо большей окислительной, а как следствие и дегидратирующей способностью обладают ионообменная форма и закрепленный в цеолите фталоцианиновый комплекс. Этот комплекс обладает большей активностью, чем ионообменная форма за счет того, что металлокомплексы способны активировать кислород при его адсорбции. Самой активной, как и следовало ожидать, является оксидная форма, так как кислород в молекуле оксида меди обладает очень большой подвижностью.

Аналогичным образом можно интерпретировать представленную на рис. 3 зависимость активности в дегидратации метанола от содержания переходного металла в образце. Из рис. 3 видно, что образцы с более высоким содержанием переходного металла заметно активнее катализаторов с низким его содержанием.

Таким образом, рассмотренные выше экспериментальные данные устанавливают вполне определенную связь между кислотно-основной и окислительно-восстановительной функциями цеолитных катализаторов, модифицированных переходными металлами, в реакции дегидратации. Ранее в литературе такого типа корреляция отмечалась лишь для реакций окислительного дегидрирования алкилароматических углеводородов на оксидных катализаторах [5]; для реакции дегидратации нами впервые обнаружен такой эффект.

Следует отметить, что ряд активности исследованных образцов в образовании CO₂ совпадает с рядом, рассмотренным выше при обсуждении данных по дегидратации; эти результаты представлены на рис. 4.

Как и следовало ожидать, наиболее эффективным катализатором полного окисления является образец, в котором модифицирующий переходный металл входит в состав оксида. Это заключение полностью согласуется с выводом, сделанным выше при обсуждении данных по дегидратации метанола.

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты РФФИ 99-03-32698 и 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топчиева К.В., Хо Ши Тхоанг.* Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М., 1976.
2. *Якобс П.* Ионогенная активность цеолитов. М., 1988.
3. *Maxwell I.E.* // *Adv. in Catalysis.* 1982. **31**. P. 2.
4. *Никитина Е.А., Михейкин И.Д.* Тез. IV Всесоюз. конф. по механизмам каталитич. реакций. М., 1986. Ч. 1. С. 225.
5. *Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е.* // *Окислительное дегидрирование углеводородов.* М., 1980.

Поступила в редакцию 27.02.01