

Гидридообразующие металлы и сплавы как акцепторы водорода при каталитической дегидрогенизации

О.В.Четина, В.В.Лунин

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135 – 5328*

*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова
119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 939 – 0067*

Рассмотрено применение гидридообразующих металлов и сплавов в качестве акцепторов водорода для преодоления термодинамических ограничений при осуществлении каталитических реакций, протекающих с выделением водорода. Отмечена высокая эффективность интерметаллических акцепторов водорода в реакциях дегидрогенизации циклоалканов, изобутана, спиртов ($C_1 - C_3$), ароматизации алканов ($C_2 - C_3$).

Библиография — 36 ссылок.

Оглавление

I. Введение	506
II. Каталитические реакции с применением интерметаллических акцепторов водорода	507
III. Особенности каталитической дегидрогенизации, сопряженной с гидридообразованием	509
IV. Заключение	512

I. Введение

Уникальной особенностью многих переходных металлов и сплавов на их основе является способность обратимо поглощать существенные количества водорода при достаточно высокой скорости абсорбции и десорбции. Именно эта их особенность предопределяет широкое применение металлических гидридов в энергетике и атомной технике для хранения и очистки водорода.^{1–3}

Процессу внедрения водорода в решетку металла или сплава предшествует диссоциативная хемосорбция с образованием атомарного водорода, а выделение водорода из объема гидрида включает рекомбинацию атомов с последующей десорбцией молекул H_2 в газовую фазу. Гетерофазный обмен водорода решетки гидрида с водородом газовой фазы происходит непрерывно. Высокая активность поверхностных центров в отношении диссоциации H_2 и постоянное присутствие на поверхности гидридов активированного водорода создают возможность использования такого рода соединений в качестве высокоэффективных катализаторов

гидрогенизационных процессов нефтехимии и нефтепереработки.^{4–6} Впервые образование продуктов дегидрирования углеводородов в присутствии обедненного водородом гидридов интерметаллидов наблюдалось более 20 лет назад Луниным с сотр.⁷

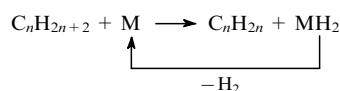
В 1985 г. абсорбционная способность гидридообразующих металлов и интерметаллидов была успешно использована для преодоления термодинамических ограничений в процессах каталитической дегидрогенизации.^{8,9} Известно, что реакции дегидрогенизации алканов, алкенов и спиртов в большинстве случаев термодинамически неблагоприятны при умеренных температурах. Например, дегидрирование алканов C_nH_{2n+2} в алкены C_nH_{2n} при температуре 298 К сопровождается увеличением стандартной свободной энергии Гиббса.



Оказалось, что введение в систему подходящего металла или интерметаллида (М) заметно смещает равновесие в сторону дегидрирования, так как при образовании гидрида (MH_2) выделяется энергия, необходимая для осуществления реакции (1).



Абсорбционная способность исходного сплава может быть восстановлена в последующем регенерационном цикле. Совокупность реакций (1) и (2) вместе с регенерацией исходного сплава можно представить в виде

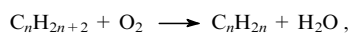


О.В.Четина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопических методов исследования механизмов в гетерогенном катализе ИОХ РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, физическая химия поверхности. Телефон 938 – 3520.

В.В.Лунин. Член-корреспондент Российской академии наук, декан химического факультета МГУ, заведующий лабораторией катализа и газовой электрохимии. Область научных интересов: физическая химия поверхности, гетерогенный катализ, химия озона, нетрадиционные методы осуществления химических процессов.

Дата поступления 25 апреля 1994 г.

Следовательно, роль гидридообразующего сплава состоит в связывании водорода, выделяющегося при дегидрировании, с образованием более термодинамически выгодного соединения. Этот процесс во многом аналогичен окислительному дегидрированию



с той лишь разницей, что в первом случае образуется гидрид, который может быть регенерирован в исходный сплав с выделением водорода, а в окислительном варианте побочно образуется вода.

Первые работы с применением гидридообразующих металлов и сплавов в качестве акцепторов водорода были выполнены на примере каталитического дегидрирования изобутана⁸ и циклогексана.⁹ Дальнейшие исследования позволили выявить положительный эффект, который достигается при сопряжении гидрирования металлов и интерметаллидов с целым рядом термодинамически ограниченных каталитических реакций, протекающих с выделением водорода. В настоящем обзоре суммированы основные результаты проведенных исследований и рассмотрены закономерности протекания реакций в присутствии интерметаллических акцепторов водорода.

II. Каталитические реакции с применением интерметаллических акцепторов водорода

В табл. 1, 2 приведены литературные данные по применению гидридообразующих металлов и сплавов как акцепторов водорода в каталитических превращениях различных органических соединений. Интерметаллические акцепторы водорода были испытаны в основном в реакциях дегидрирования алканов и спиртов. В качестве катализаторов дегидрогенизации служили как металлнанесенные, оксидные и цеолитные системы, так и активированная поверхность самих интерметаллидов. Рассмотрим подробнее условия проведения реакций и основные достигнутые результаты.

1. Превращения углеводородов

Первой реакцией, в которой для удаления выделяющегося водорода был успешно применен гидридообразующий металл (Ti), стала дегидрогенизация изобутана в изобутилен (см.⁸). Реакцию проводили в проточной системе на алюмоплатиновом катализаторе (5 мас.% Pt), механически смешанном с порошком Ti, при температуре 641 К. Массовое отношение катализатора к акцептору было 1 : 1.5. В результате удаления около 60 об.% образующегося водорода отношение $i\text{-C}_4\text{H}_{10} : i\text{-C}_4\text{H}_8$ в продуктах реакции составило 12.5 : 1, что соответствует конверсии изобутана в изобутилен 7.4%. Равновесное в этих условиях (без удаления водорода) отношение $i\text{-C}_4\text{H}_{10} : i\text{-C}_4\text{H}_8$, рассчитанное из термодинамических данных, равно 19 : 1 и соответствует конверсии 5.3%. В повторном цикле дегидрогенизации после регенерации Ti конверсия достигала 10.4%. Таким образом, совместное проведение реакций гидрирования порошка титана и дегидрирования изобутана позволило в 1.5–2 раза увеличить выход олефина по сравнению с равновесным (без удаления водорода).

Использование в тех же условиях интерметаллида $\text{Ti}_{0.63}\text{V}_{0.27}\text{Fe}_{0.1}$, выступающего одновременно в качестве акцептора водорода и катализатора дегидрирования, не дало положительного результата из-за низкой каталитической активности интерметаллида. Конверсия изобутана в этом случае не превышала 1%, хотя образующийся водород полностью поглощался акцептором.

Дегидрирование изобутана в изобутилен изучали также в присутствии акцепторов водорода ZrNi и ZrCo на катализаторах Pt/Al₂O₃ и Pt/SiO₂ при массовом отношении катализа-

тора к акцептору, равном 1 : 3 (см.¹⁰). Реакцию проводили при температурах 300 и 350°C. Рассчитанный равновесный выход изобутена в этих условиях без удаления водорода составляет соответственно 1.5 и 4.2%, а в присутствии интерметаллида ZrNi он достигал 4.3 и 11.5%, т.е. превышал равновесный в 2.5–3 раза. Интерметаллид ZrCo и катализатор Pt/SiO₂ оказались менее эффективными в данной реакции.

Наиболее высокого выхода изобутена из изобутана, равного 45%, что в 2 раза превышает равновесный выход в тех же условиях без удаления H₂, удалось достичь при температуре 470°C в присутствии смеси катализатора Cr₂O₃/ZrO₂ и интерметаллида Zr₂Fe (см.¹⁰).

В ряде работ^{9,12–14} было рассмотрено воздействие гидридообразующих интерметаллидов на реакции дегидрирования циклоалканов в соответствующие ароматические углеводороды. Из серии интерметаллидов, испытанных в работах^{9,12}, наиболее эффективным акцептором водорода оказался CaNi₅. В его присутствии выход бензола из циклогексана на катализаторе Pt/Al₂O₃ при 150°C увеличился в 3.5 раза по сравнению с равновесным (без удаления водорода) и достигал 32.2% (равновесный выход — 9.1%). Использование в качестве акцептора водорода в аналогичной системе интерметаллида ZrNi дало возможность в 5 раз превысить равновесный выход бензола из циклогексана и толуола из метилциклогексана при температуре 190°C.^{13,14} В этих условиях наблюдалась 100%-ная конверсия циклоалканов в соответствующие ароматические продукты (равновесный выход — около 20%).

Отмечено положительное воздействие интерметаллидов редкоземельных элементов Nd₂Co₇ и Sm₂Co₇, используемых одновременно как катализаторы и акцепторы водорода, в реакции дегидрирования циклогексена в бензол и *n*-гептана в метилциклогексан (см.¹⁵). Последняя реакция протекала при 398 К, причем наблюдались лишь следы продукта циклизации *n*-гептана.

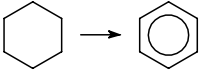
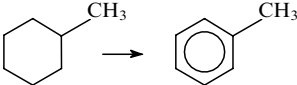
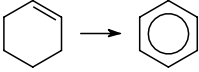
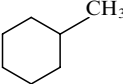
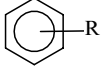
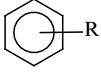
Эффективным акцептором водорода в существенно более сложном многостадийном процессе ароматизации углеводородов (C₂–C₃) оказался интерметаллид Zr₂Fe (см.^{16–20}). Реакцию изучали в интервале температур 450–550°C в присутствии катализаторов на основе высококремнистого цеолита ЦВМ, модифицированного катионами Zn, Ga или Pt. При связывании выделяющегося в реакции водорода интерметаллическим акцептором выход ароматических углеводородов из этана был в 4–6 раз выше, чем в отсутствие интерметаллида, причем за счет подавления побочного метанообразования в 2–2.5 раза возрастала селективность ароматизации.^{16–18} При ароматизации пропана в присутствии акцептора водорода выход ароматических продуктов увеличивался в 2–5 раз, селективность ароматизации возрастала в 1.5–3.5 раза.^{19,20}

Была также предпринята попытка воздействовать на равновесие наименее термодинамически благоприятной, но весьма важной в практическом отношении реакции прямой конверсии метана в углеводороды C₂ (см.²¹). Реакцию проводили при 400 К. В качестве акцептора водорода использовали Ti и TiFe, в качестве катализаторов — металлнанесенные контакты, содержащие Pt, Rh или Ni. Однако единственным продуктом реакции при очень низкой конверсии метана (около 1%) оказался кокс.

2. Превращения спиртов

Большая группа работ^{15,22–27} посвящена изучению превращений спиртов в присутствии интерметаллидов различного состава. В отличие от превращений углеводородов, в этих процессах гидридообразующие металлы и сплавы играли роль акцепторов выделяющегося водорода и катализаторов одновременно. В некоторых случаях для увеличения каталитической активности поверхность сплавов модифицировали солями Pt, Ru, Cu (см.²⁶) или Rh (см.²³). Реакции

Таблица 1. Превращения углеводородов в присутствии интерметаллических акцепторов водорода

Реакция	Интерметаллид	Катализатор	Ссылка
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow i\text{-C}_4\text{H}_8$	Ti	Pt/Al ₂ O ₃	8
	Ti _{0.63} V _{0.27} Fe _{0.1} , Ti _{0.63} V _{0.225} Fe _{0.1} Pt _{0.045}	Без катализа- тора	8
	ZrNi, ZrCo	Pt/Al ₂ O ₃	10
	Zr ₂ Fe	Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂	11
	FeTi, (Fe _{0.9} Mn _{0.1})Ti, CaNi ₅ , LaNi _{4.7} Al _{0.3} , Mg ₂ Ni, Mg ₂ Cu	Pt/Al ₂ O ₃	9, 12
	ZrNi	Pt/Al ₂ O ₃	13
	ZrNi, ZrCr ₂ , ZrCr ₂ Ni _{0.1}	Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/SiO ₂ , Pd/Al ₂ O ₃	14
	ZrNi	Pt/Al ₂ O ₃	14
	Nd ₂ Co ₇ , Sm ₂ Co ₇	Без катализа- тора	15
$n\text{-C}_7\text{H}_{16} \longrightarrow$ 	Nd ₂ Co ₇ , Sm ₂ Co ₇	»	15
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow$ 	Zr ₂ Fe	Pt/НЦВМ, Pt-Cr/НЦВМ, Zn/НЦВМ, Ga/НЦВМ	16–18
$\text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow$ 	Zr ₂ Fe	Zn/НЦВМ, Ga/НЦВМ, Pt/НЦВМ	19, 20
$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	Ti, TiFe	Ni/Al ₂ O ₃ , Rh/SiO ₂ , Pt, Sn/Al ₂ O ₃	21

проводили в проточной^{24,25} и циркуляционной системах^{15,22,23,26} или в автоклаве.²⁷ Прямая количественная оценка воздействия гидридообразования на дегидрирование спирта затруднена, и судить о нем можно лишь косвенно по снижению температуры реакции и увеличению селективности процесса.

В присутствии интерметаллидов различного состава метанол в мягких условиях (356–443 К) селективно дегидрировался до СО и водорода, входящего в состав гидрида.^{15,22,23} Активность интерметаллидов падала в ряду $\text{Zr}_2\text{Ni} > \text{M}_2\text{Co}_7 > \text{MFe}_2$, где М — редкоземельный элемент. Авторы объясняют это возможным уменьшением каталитической активности металлов в ряду $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$. По абсорбционной же способности интерметаллиды редкоземельных металлов превосходили Zr_2Ni : в их присутствии наблюдалось полное удаление водорода из реакционной смеси, тогда как при использовании Zr_2Ni с первого момента и в течение всего опыта водород присутствовал в газовой фазе. После нанесения солей Pt или Rh на поверхность наименее активных интерметаллидов RFe_2 их свойства заметно улучшались.²³ Так, в результате нанесения RhCl_3 на DyFe_2 активность последнего в разложении метанола увеличивалась в 18 раз.

В процессе дегидрирования метанола при 523 К в зависимости от состава используемого гидридообразующего интерметаллида наблюдалось образование различных продуктов.^{24,25} Так, в присутствии FeTi и $(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Ti}$ основным продуктом был формальдегид. На Ni-содержащих

сплавах метанол превращался в СО, а на Mg_2Cu среди продуктов реакции кроме СО находился и метилформиат.

Селективное дегидрирование этанола в ацетальдегид и водород в составе гидрида происходило при температурах 423 (см.²²) и 523 К (см.²⁴) на всех испытанных авторами интерметаллидах, за исключением Mg_2Cu , в присутствии которого образовывалось небольшое количество этилацетата (отношение этилацетат:ацетальдегид составляло 0.0047). Активность интерметаллических катализаторов в превращениях этанола и метанола практически одинаково зависела от состава сплавов, что свидетельствует, по мнению авторов,^{22,24} о сходстве механизмов этих реакций.

Дегидрирование изопропанола в присутствии интерметаллидов M_2Co_7 (где М = Pr, Nd, Sm) протекало количественно, причем селективность образования соответствующего гидрида и ацетона была близка к 100% уже при 317 К.^{15,26} Скорости дегидрирования изопропанола на $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_{0.1}$, $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_{2.7}$ и $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_{5.1}$ составили соответственно $1.1 \cdot 10^{-3}$, $6.0 \cdot 10^{-4}$ и $3.5 \cdot 10^{-4}$ ммоль $\cdot$ мин⁻¹ $\cdot$ г⁻¹ сплава. Это свидетельствует, по мнению авторов,^{15,26} о том, что образование гидрида является движущей силой дегидрогенизации. В то же время, как и в случае метанола, модифицирование поверхности сплавов платиной существенно увеличивает их активность. Так, например, обработка суспензии Pr_2Co_7 водным раствором H_2PtCl_6 увеличивала его активность в дегидрировании изопропанола в 10 раз.²⁶

Таблица 2. Превращения спиртов в присутствии интерметаллических акцепторов водорода

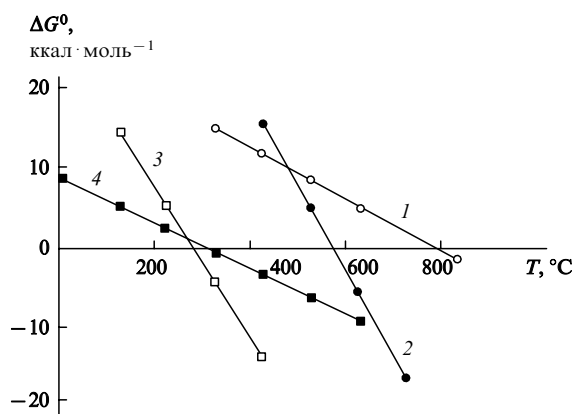
Реакция	Интерметаллид	Катализатор	Ссылка
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO}$	Nd_2Co_7 , Sm_2Co_7	Без катализатора	15
	ErFe_2 , DyFe_2 , Nd_2Co_7 , Sm_2Co_7	»	22
	Zr_2Ni , Pr_2Co_7 , Nd_2Co_7 , Sm_2Co_7 , ErFe_2 , DyFe_2	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23
	FeTi , $(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Ti}$	Без катализатора	24, 25
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO}$	CaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, Mg_2Ni	»	24, 25
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCOOCH}_3$	Mg_2Cu	»	24, 25
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2$	ErFe_2 , DyFe_2 , Nd_2Co_7 , Sm_2Co_7	»	22
	FeTi , $(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Ti}$, CaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$, Mg_2Ni , Mg_2Cu	»	24
	Nd_2Co_7 , Sm_2Co_7	»	15
	ErFe_2 , DyFe_2 , Nd_2Co_7 , Sm_2Co_7	»	22
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	Pr_2Co_7 , Nd_2Co_7 , Sm_2Co_7	RuCl_3 , CuSO_4 , H_2PtCl_6	26
	$\text{Mg}_{2.4}\text{Ni}$	Cu/CuO	27

В работе²⁷ воздействие гидридообразующего сплава $\text{Mg}_{2.4}\text{Ni}$ на реакцию дегидрирования изопропанола на катализаторе Cu/CuO изучали в статической системе в автоклаве при температуре 473 К и давлении 0.1 – 1.0 МПа. Абсорбция водорода сплавом заметно изменяла водородный баланс в системе. Однако вследствие каталитической активности гидрида в реакциях конденсации сильно снижалась селективность дегидрогенизации.

Анализ показывает, что в подавляющем большинстве случаев образование гидридов переходных металлов и сплавов в условиях каталитической дегидрогенизации положительно влияет на выход целевых продуктов и селективность дегидрирования.

III. Особенности каталитической дегидрогенизации, сопряженной с гидридообразованием

При всем разнообразии исходных органических реагентов, используемых катализаторов, интерметаллидов и условий проведения экспериментов всем реакциям дегидрирования с



Зависимости изменения стандартной свободной энергии Гиббса от температуры в реакциях превращения этана в этилен (1), этана в бензол (2), циклогексана в бензол (3) и этанола в ацетальдегид (4)

применением интерметаллических акцепторов водорода присущи некоторые общие закономерности.

1. Термодинамика

Из уравнений (1) и (2) следует, что термодинамические особенности сопряженных процессов дегидрогенизации и гидридообразования одинаково важны для достижения положительного эффекта.

Для протекания абсорбции водорода необходимо, чтобы его парциальное давление в газовой фазе превышало равновесное давление диссоциации (p_{eq}) гидрида. Величина p_{eq} для данного металла или сплава определяется термодинамикой абсорбционно-десорбционного равновесия и имеет тенденцию к увеличению с ростом температуры.²⁸ Парциальное давление водорода в реакционной смеси определяется равновесием дегидрогенизации. При снижении температуры возникают термодинамические ограничения для реакций дегидрогенизации (рисунок). В случае дегидрирования спиртов величина ΔG^0 переходит в положительную область при существенно более низких температурах, чем при дегидрировании углеводородов, исключение составляет процесс ароматизации циклоалканов (табл. 3). Таким образом, равновесное давление p_{eq} и температура перехода величин ΔG^0 дегидрогенизации в положительную область накладывают определенные ограничения на выбор металлов и интерметаллидов в качестве акцепторов водорода. Так, например,

Таблица 3. Термодинамика реакций дегидрирования углеводородов и спиртов

Реагент	Продукт	Температура (в °C), при которой $\Delta G^0 = 0$ ^a
Этан	Этилен	800
Этан	Бензол	580
Пропан	Пропилен	660
Бутан	Бутилен	540
Циклогексан	Бензол	260
Метанол	Формальдегид	430
Этанол	Ацетальдегид	330
Изопропанол	Ацетон	150

^a Определена по термодинамическим данным.²⁹

равновесное давление диссоциации гидрида $Mg_{2.4}Ni$ (см.²⁷) таково, что этот сплав можно было бы использовать для удаления H_2 , выделяющегося в реакциях дегидрирования этанола или изопропанола, но не пропана или метанола.

Большинство бинарных и тройных металлических гидридов синтезировали и изучали с целью применения в качестве аккумуляторов водорода.²⁸ Одним из основных требований к подобным системам является низкое равновесное давление диссоциации при комнатной температуре. Это затрудняет поиск интерметаллических акцепторов водорода, пригодных для дегидрогенизации насыщенных углеводородов. Наиболее перспективными представляются интерметаллиды состава $M(IV)_2M(VIII)$, равновесное давление диссоциации гидридов которых при $500^\circ C$ значительно меньше 1 атм.

2. Абсорбция выделяющегося при дегидрогенизации водорода металлами и сплавами

Очевидно, что для положительного воздействия гидридообразования на дегидрогенизацию необходимо, чтобы скорость поглощения водорода интерметаллическим акцептором была равна или выше скорости его образования в результате реакции. Действительно, при дегидрировании изобутана,¹⁰ циклоалканов^{9, 14} и спиртов²² скорость абсорбции водорода интерметаллидами являлась одним из факторов, определявших эффективность их применения.

Взаимодействие металлов и сплавов с водородом представляет собой сложный процесс, включающий стадии диссоциативной адсорбции H_2 , поверхностной миграции, перехода из адсорбированного состояния в абсорбированное и, наконец, объемной диффузии.²⁸ Кинетические исследования показывают, что ниже $400^\circ C$ скорость абсорбции, как правило, лимитируется диссоциацией молекул H_2 или проникновением атомов H сквозь поверхностную пленку оксидов,³⁰ которая образуется при контакте металлов и интерметаллидов с воздухом в нормальных условиях.³¹ Это могло бы препятствовать применению интерметаллических акцепторов водорода в низкотемпературных реакциях дегидрирования циклоалканов и спиртов. Однако присутствие на поверхности интерметаллидов металлов VIII группы заметно снижает энергию активации диссоциативной хемосорбции водорода, что существенно облегчает абсорбцию даже при комнатной температуре.

Способствовать абсорбции водорода можно посредством напыления на поверхность интерметаллида островков или монослоев Ni , Pd или Fe (см.^{30, 31}). Введение металлов VIII группы в состав интерметаллида на стадии сплавления металлов не всегда приводит к активации абсорбционных процессов, так как поверхностная оксидная пленка формируется преимущественно из элементов с большим сродством к кислороду, в связи с чем концентрация металла VIII группы на поверхности оказывается недостаточной. Для обогащения поверхности металлом VIII группы необходима предварительная окислительно-восстановительная обработка интерметаллида в определенных условиях³² или повторение абсорбционно-десорбционных циклов.^{8, 27}

Одним из немаловажных факторов, определяющих возможность использования тех или иных интерметаллидов в качестве акцепторов водорода, является сохранение их способности сорбировать H_2 в условиях дегидрогенизации и после осуществления десорбционных циклов. Как оказалось, интерметаллические акцепторы водорода хорошо сохраняют свои абсорбционные свойства в условиях каталитических реакций. В случае реакций с участием углеводородов это, вероятно, связано с каталитической инертностью применяемых металлов и сплавов. В процессах превращения спиртов реакции дегидрогенизации и абсорбции H_2 протекают на разных активных центрах,^{22, 27} поэтому наблюдающаяся в ряде случаев дезактивация поверхности продуктами реакции не влияет на абсорбционную способ-

ность акцептора.

Как упоминалось выше, повторение абсорбционно-десорбционных циклов может увеличивать абсорбционную способность металлов и сплавов за счет активации их поверхности. Например, акцепторные свойства Ti улучшаются при повторном проведении реакции дегидрирования изобутана после десорбции водорода из гидрида.⁸ В то же время термическая десорбция водорода из гидрида интерметаллида Zr_2Fe приводит к необратимому снижению его абсорбционной способности, вследствие фазового разложения на $ZrFe_2$ и ZrH_2 , которое протекает при температурах выше $400^\circ C$. Однако введение кислорода на стадии сплавления металлов предотвращает фазовый распад этого интерметаллида даже при $850^\circ C$.³³

3. Активность катализаторов дегидрогенизации и изменение селективности каталитических процессов

Выход продуктов дегидрогенизации, сопряженной с гидридообразованием, практически не ограничен термодинамическим равновесием, поэтому он в первую очередь определяется скоростью реакции, т.е. активностью катализатора дегидрирования. Это было наглядно продемонстрировано на примере дегидрирования изобутана с использованием в качестве катализатора Pt/Al_2O_3 , $Ti_{0.63}V_{0.27}Fe_{0.1}$ или $Ti_{0.63}V_{0.225}Fe_{0.1}Pt_{0.045}$ (см.⁸). При ароматизации циклогексана¹⁴ различие в дегидрогенизационной активности катализаторов Pt/Al_2O_3 и Pd/Al_2O_3 , которое не проявляется по термодинамическим причинам в отсутствие акцептора водорода (конверсия циклогексана в бензол на этих катализаторах составляет соответственно 19 и 21%), становится весьма отчетливым, если водород удаляется интерметаллидом $ZrNi$ (конверсия 100 и 42% соответственно). Выходы продуктов дегидрирования метанола²³ и изопропилового спирта²⁶ многократно увеличивались после нанесения на поверхность интерметаллидов таких высокоактивных в дегидрогенизации металлов, как Pt или Rh .

Удаление водорода из реакционной среды может оказывать положительное влияние на реакции, протекающие с выделением водорода, тогда как реакции, в которых водород, наоборот, является одним из реагентов, могут в значительной мере подавляться в присутствии интерметаллического акцептора. Поэтому состав продуктов сложных каталитических процессов, в частности процесса ароматизации углеводородных газов, включающего несколько стадий дегидрогенизации, а также параллельные реакции гидрокрекинга, dealкилирования, перераспределения водорода, в присутствии интерметаллида, существенно изменяется. Например, селективность ароматизации этана на пентасилах, модифицированных платиной, вдвое увеличивается в присутствии интерметаллида Zr_2Fe (см.¹⁸) в результате подавления побочного процесса образования метана и смещения термодинамического равновесия лимитирующей стадии дегидрогенизации этана в этилен. Воздействие акцептора водорода на вторичную стадию ароматизации — олигомеризацию этилена — способствует преимущественному образованию бициклических ароматических продуктов из этана на Zn - и Ga -содержащих цеолитах.¹⁷

Положительное влияние удаления водорода на процесс олигомеризации подтверждено нами на примере ароматизации этилена на цеолите НЦВМ (табл. 4). В отличие от этана этилен легко активируется на кислотных центрах H -формы пентасила, где происходит быстрая олигомеризация и ароматизация. В присутствии Zr_2Fe при незначительном росте конверсии этилена заметно увеличивается выход ароматических продуктов и содержание в них бициклических углеводородов, однако коксообразование не усиливается. Очевидно удаление водорода оказывает положительное воздействие на стадию дегидрирования олигомеров. В то же время содержание углеводородов (C_2 – C_3) в газообразных продук-

Таблица 4. Ароматизация этилена на НЦВМ (450°C, 3600 ч⁻¹) в отсутствие и в присутствии Zr₂Fe

Показатель	Без акцептора	С акцептором
Конверсия, мас. %	96.6	98.4
Выход ароматических углеводородов, мас. %	38.2	44.9
Распределение продуктов, %:		
CH ₄	1.4	3.7
C ₂ H ₆	6.4	5.2
C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	44.6	35.5
C ₄ H ₈ + C ₄ H ₁₀	7.4	9.4
C ₅ ⁺	0.6	0.6
Ароматические углеводороды	39.6	45.6
Распределение ароматических углеводородов, %:		
Бензол	12.3	14.2
Толуол	39.5	40.1
Ксилолы + этилбензол	43.7	37.6
C ₉ ⁺	4.5	8.1
Содержание кокса на катализаторе, мас. %	4.4	3.5
Содержание водорода в реакционном потоке, мол. %	11.8	0.2

тах реакции снижается. Следовательно, как и при ароматизации этана удаление образующегося водорода препятствует крекингу промежуточных и конечных продуктов реакции. Небольшое возрастание выхода метана в присутствии акцептора водорода, вероятно, обусловлено деметилированием ксилолов, выход которых снижается при одновременном увеличении выхода бензола.

Вопреки ожиданиям, удаление водорода акцептором подавляло реакцию дегидрогенизации этана как на оксидных, так и на Pt-содержащих катализаторах, неактивных в ароматизации (табл. 5), причем заметного коксообразования не наблюдалось.¹⁸ Этот результат свидетельствует, что водород играет определенную роль в дегидрировании этана. Можно предположить, что она сводится к ускорению десорбции олефина с поверхности катализатора. В работе³⁴ было показано, что дегидрирование пропана на оксидах Ga и Zn лимитируется стадией десорбции пропилена, которая значительно ускоряется в присутствии цеолита HZSM-5 в результате миграции C₃H₇⁺ с оксида галлия на кислотные центры цеолита, где отрыв протона с образованием пропилена протекает достаточно легко. При замене H⁺ на Na⁺ в ZSM-5 скорость дегидрирования пропана уменьшается в 100 раз. Возможно, такой же бифункциональный механизм действует

Таблица 5. Влияние акцептора водорода Zr₂Fe на дегидрирование этана

Катализатор	T, °C	Время реакции, мин	Выход этилена, мас. %	
			Без акцептора	С акцептором
Ga ₂ O ₃ /SiO ₂	550	6	5.1	5.7
	550	15	5.0	0.3
Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂	600	5	9.7	13.6
	600	22	9.8	1.9
Pt/SiO ₂	550	7	7.9	1.2
	550	22	7.4	1.9
Pt/NaЦВМ	550	5	7.2	1.0
	550	15	7.8	0.04

и при дегидрировании этана.

Изменение направления реакции в присутствии акцепторов водорода в зависимости от ее механизма и состава катализатора наблюдалось при ароматизации пропана.^{19, 20} Авторы полагают, что из-за высокой активности Ga/НЦВМ в процессах дегидрогенизации и олигомеризации смещение равновесия дегидрогенизации, происходящее в присутствии акцептора водорода Zr₂Fe, делает практически невозможной конкуренцию побочного гидрокрекинга промежуточных продуктов с ароматизацией, и селективность образования ароматических углеводородов увеличивается почти в 2 раза. На катализаторах НЦВМ и Pt/НЦВМ удаление водорода из реакционной смеси активизирует процессы перераспределения водорода, что приводит к росту выхода ароматических продуктов из пропана, но не снижает количества алканов (C₁ – C₂) в продуктах реакции.

Дегидрирование метанола на интерметаллических катализаторах разного состава протекает в направленных образования СО, формальдегида или метилформиата.^{24, 25}

Таким образом, активность и селективность катализаторов дегидрогенизации, а также механизм процесса имеют первостепенное значение для достижения высоких выходов целевых продуктов при использовании интерметаллических акцепторов водорода.

4. Спилловер водорода

При совместном протекании реакций дегидрирования и образования гидрида каталитически активные центры и центры абсорбции водорода дистанционно разделены. Можно предположить, что выделяющийся водород перемещается к акцептору через газовую фазу в молекулярном состоянии или мигрирует по поверхности в атомарном виде, т.е. посредством спилловера.

Спилловер водорода представляется более вероятным, когда интерметаллид одновременно является и катализатором дегидрирования, и акцептором водорода, так как в этом случае центры катализа и абсорбции сближены и перенос водорода через газовую фазу энергетически менее выгоден. Есть мнение,^{22, 23, 27} что дегидрогенизация спиртов на гидридообразующих интерметаллидах является чистым примером спилловера водорода, когда спирт служит источником атомов H, а интерметаллид является твердым акцептором. Активация поверхности интерметаллида ускоряет, по мнению авторов, не только дегидрогенизацию, но и спилловер водорода к абсорбционным центрам.

Способность инициировать спилловер водорода свойственна всем гидридообразующим металлам и сплавам, поскольку процесс абсорбции H₂ включает миграцию диссоциированного на поверхности водорода в объем интерметаллической фазы. Однако только некоторые из них активны в дегидрогенизации, причем зачастую для этого требуется специальная обработка поверхности. Исследования спилловера водорода в различных каталитических системах с использованием в качестве доноров водорода разных органических молекул показывают, что способность катализаторов инициировать этот процесс зависит от их активности в дегидрогенизации.³⁵ Иными словами, спилловер водорода тесно связан с дегидрогенизацией и, по-видимому, действительно имеет место в рассматриваемых системах.

В случае, когда интерметаллид выполняет лишь функцию акцептора водорода, а реакция дегидрогенизации идет на оксидном, металланесенном или цеолитном катализаторе, участие спилловера в переносе водорода от катализатора к акцептору менее вероятно, однако его нельзя исключить на основании имеющихся данных.

Появление молекулярного водорода в реакционной среде с первых минут дегидрогенизации изобутана на Pt/Al₂O₃ в присутствии титана, предполагает, по мнению авторов,⁸ что перенос водорода происходит через газовую фазу или в кон-

курении со спилловером. Косвенное доказательство спилловера водорода получено при дегидрировании циклогексана в присутствии интерметаллида $ZrNi$ и нанесенных платиновых катализаторов.¹⁴ На Pt/Al_2O_3 и Pt/SiO_2 без акцептора водорода выход бензола составлял 19 и 15 мас.% соответственно. При удалении водорода максимальный выход бензола на алюмоплатиновом катализаторе достигал 100%, а на Pt/SiO_2 не превышал 16 мас.%, причем в первом случае водород в начале опыта полностью отсутствовал в газовой фазе, а во втором — присутствовал. Этот факт можно связать с различной способностью носителей Al_2O_3 и SiO_2 переносить активированный водород по поверхности.³⁶ Кроме того, при разных соотношениях Pt/Al_2O_3 и $ZrNi$ в механической смеси эффективность воздействия акцептора водорода на дегидрогенизацию циклогексана зависит от площади контакта катализатора и акцептора,¹⁴ что также может быть связано со спилловером водорода. Таким образом, максимальный эффект воздействия гидридообразования на дегидрогенизацию, вероятно, достигается при сопряжении этих процессов, т.е. при условии, что акцептор реагирует с активными частицами водорода, образующимися в результате дегидрирования.

IV. Заключение

Результаты, рассмотренные в настоящем обзоре, открывают новую область применения гидридообразующих металлов и интерметаллидов — как акцепторов водорода для смещения равновесия термодинамически ограниченных каталитических реакций, протекающих с выделением H_2 . Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности использования интерметаллических акцепторов водорода в реакциях дегидрирования циклоалканов, изобутана, спиртов (C_1-C_3), а также ароматизации углеводородных газов (C_2-C_3). Это проявляется в многократном возрастании выходов целевых продуктов, снижении температуры реакции на 100–150°C, увеличении селективности протекания процессов.

Для реализации сопряжения гидридообразования с дегидрогенизацией акцептор водорода и катализатор должны удовлетворять определенным требованиям. Необходимо, чтобы металл или интерметаллид характеризовался низким равновесным давлением диссоциации гидрида при повышенных температурах, обладал высокой скоростью абсорбции, сохранял свою абсорбционную способность в условиях дегидрогенизации и при повторении десорбционных циклов. Катализатор должен обладать высокой дегидрирующей активностью и способностью инициировать спилловер водорода. Механизм процесса, зависящий от состава и свойств катализатора, тоже оказывает влияние на результаты дегидрогенизации, протекающей в присутствии интерметаллического акцептора водорода. Все это создает определенные трудности на пути практической реализации процессов и требует дополнительных поисков новых интерметаллидов с необходимыми свойствами, а также изучения механизма реакций в условиях удаления водорода акцептором.

Литература

1. *Гидриды металлов*. (Под ред. В.Мюллера, Д.Блэкледжа, Дж.Либовица). Атомиздат, Москва, 1973
2. H.Wenzl. *Int. Met. Rev.*, **27**, 140 (1982)
3. G.D.Sandrock, E.L.Huston. *Chem. Tech.*, **11**, 754 (1981)
4. V.V.Lunin. *Science in the USSR*, **78** (1985)
5. W.E.Wallace. *Chem. Tech.*, **12**, 752 (1982)
6. K.Soga, H.Imamura, S.Ikeda. *J. Phys. Chem.*, **81**, 1762 (1977)
7. В.В.Лунин, В.И.Дейнека, А.Ф.Платэ. *Нефтехимия*, **16**, 499 (1976)
8. A.J.Fanelli, A.J.Maeland, A.M.Rosan, R.K.Crissey. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **8** (1985)
9. H.Imai, T.Tagawa, M.Kuraishi. *Mater. Res. Bull.*, **20**, 511 (1985)
10. О.В.Четина, В.В.Лунин, Г.В.Исагулянц. *Кинетика и катализ*, **30**, 1248 (1989)
11. О.В.Четина, В.В.Лунин. *Нефтехимия*, **30**, 202 (1990)
12. H.Imai, T.Tagawa, M.Kuraishi. *Shokubai*, **20**, 511 (1985)
13. О.В.Четина, В.В.Лунин, Г.В.Исагулянц. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2405 (1988)
14. О.В.Четина, В.В.Лунин, Г.В.Исагулянц. *Нефтехимия*, **27**, 757 (1988)
15. H.Imamura, K.Yamada, K.Nukui, S.Tsuchiya. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 367 (1986)
16. О.В.Четина, Т.В.Васина, В.В.Лунин, О.В.Брагин. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2871 (1990)
17. О.В.Четина, В.В.Лунин, О.В.Брагин. *Кинетика и катализ*, **32**, 1257 (1991)
18. О.В.Четина, Т.В.Васина, В.В.Лунин, О.В.Брагин. *Catal. Today*, **13**, 639 (1992)
19. О.В.Четина, Т.В.Васина, В.В.Лунин. *Catal. Lett.*, **14**, 101 (1992)
20. О.В.Четина, Т.В.Васина, В.В.Лунин. *Изв. АН, Сер. хим.*, 61 (1993)
21. A.Andersen, J.M.Dahl, K.J.Jens, E.Rytter, A.Slagtern, A.Slobakken. *Catal. Today*, **4**, 389 (1989)
22. H.Imamura, S.Kasahara, T.Takada, S.Tsuchiya. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 765 (1988)
23. H.Imamura, T.Takada, S.Kasahara, S.Tsuchiya. *Appl. Catal.*, **58**, 165 (1990)
24. H.Imai, T.Tagawa, K.Nakamura. *Appl. Catal.*, **62**, 348 (1990)
25. H.Imai, T.Tagawa, K.Nakamura. *Rep. Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo. Inst. Technol.*, **15**, 61 (1990)
26. H.Imamura, K.Nukui, K.Yamada, S.Tsuchiya, T.Sakai. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83**, 743 (1987)
27. W.J.T.M.Appelman, M.Kuczyński, G.F.Versteeg. *Appl. Catal. A*, **81**, 35 (1992)
28. K.H.J.Buschow, P.C.P.Bouten, A.R.Miedema. *Rep. Prog. Phys.*, **45**, 937 (1982)
29. А.А.Введенский. *Термодинамические расчеты нефтехимических процессов*. Гостоптехиздат, Ленинград, 1960
30. E.Fromm, H.Uchida. *J. Less-Common Met.*, **131**, 1 (1987)
31. H.Uchida, E.Fromm. *J. Less-Common Met.*, **131**, 125 (1987)
32. В.В.Лунин, О.В.Четина. *Журн. физ. химии*, **64**, 3019 (1990)
33. F.Aubertin, U.Gonser, S.J.Campbell. *J. Phys. F*, **14**, 2213 (1984)
34. P.Meriaudeau, C.Naccache. *J. Mol. Catal.*, **59**, L31 (1990)
35. P.A.Sermon, G.C.Bond. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 889 (1980)
36. W.C.Conner, G.M.Pajonk, S.J.Teichner. *Adv. Catal.*, **34**, 1 (1986)

HYDRIDE-FORMING METALS AND ALLOYS AS HYDROGEN ACCEPTORS IN THE CATALYTIC DEHYDROGENATION**O.V.Chetina, V.V.Lunin**

*N.D.Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninskii Prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328
Chemistry Department, M.V.Lomonosov Moscow State University
Vorob'evy Gory, 117899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0067*

The literature data concerning the use of hydride-forming metals and alloys as hydrogen acceptors in order to overcome thermodynamic limitations of the catalytic reactions proceeding with H₂ release are reviewed. High efficiency of the intermetallic hydrogen acceptors in the dehydrogenation of cycloalkanes, isobutane, alcohols (C₁–C₃), aromatization of alkanes (C₂–C₃) is noted.

Bibliography — 36 references.

Received 25th April 1994