

УДК 542.97 : 649.57

**ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ
(МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ) В КАТАЛИЗЕ*****Х. М. Миначев, В. И. Гаранин и Я. И. Исаков*****ОГЛАВЛЕНИЕ**

| | |
|--|------|
| I. Введение | 2451 |
| II. Общие сведения о цеолитах и некоторых их физико-химических свойствах | 2452 |
| III. Приготовление цеолитных катализаторов | 2455 |
| IV. Применение цеолитных катализаторов | 2456 |
| 1. Каталитические свойства собственно синтетических цеолитов | 2456 |
| 2. Цеолиты как носители активных компонентов | 2463 |
| 3. Полифункциональные многокомпонентные цеолитные катализаторы | 2465 |
| V. Селективность цеолитных катализаторов | 2467 |
| VI. Механизм действия цеолитных катализаторов | 2469 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Каталитические свойства природных кристаллических алюмосиликатов (цеолитов, молекулярных сит) открыты в 1915 г. Позднее были запатентованы на их основе катализаторы для крекинга, окисления и других процессов как неорганических, так и органических¹. Однако они вначале не нашли широкого практического применения.

Успехи, достигнутые в области синтеза цеолитов, главным образом в 1940—1950 гг., открыли новые возможности их использования. Удалось получить несколько десятков цеолитов с высокими адсорбционными свойствами и термической стабильностью; среди них встречаются и такие, которые не имеют природных аналогов. Полупромышленное производство синтетических цеолитов типа А и Х началось с 1954 г.² С тех пор они нашли широкое применение как сорбенты для осушки, очистки и разделения^{3,4}. Каталитические же свойства их изучены очень мало⁵. Между тем, использование цеолитов в катализе представляет большой интерес, так как их замечательные специфические свойства позволяют решать многие вопросы практического и теоретического катализа. Наличие определенной кристаллической структуры с однородными порами молекулярных размеров дает возможность готовить высокоселективные катализаторы⁶⁻⁸. Используя цеолиты с соответствующим размером окон, ведущих в полости кристаллов, можно осуществлять процессы на внешней поверхности катализаторов, исключая влияние внутренней диффузии. Алюминий в кристаллических алюмосиликатных цеолитах имеет только тетраэдриальную координацию (в катионных формах, в декатионированных модификациях есть и трехкоординированный алюминий). Избыточный отрицательный заряд алюмокремнекислородного скелета компенсируется катионами различных элементов (при синтезе цеолиты получают обычно в натриевой форме). Эти катионы могут быть обменены на эквивалентные количества других и получены различные ионообменные модификации, имеющие разнообразные катали-

тические свойства. Полифункциональные многокомпонентные катализаторы, полученные введением в полости цеолитов различных каталитически активных компонентов, обладают повышенной стабильностью, которая обусловлена затрудненностью миграции металла или какого-нибудь соединения через соединяющие полости окна, имеющие молекулярные размеры⁹.

Высокая химическая, в частности в органических средах, и термическая стабильности позволяют использовать цеолиты при высоких температурах и облегчают их регенерацию. В этом отношении они выгодно отличаются от органических катионитов — ионообменных смол, термическая устойчивость которых не превышает пока 160—190°¹⁰, цеолиты же устойчивы до 800° и выше.

В настоящее время достигнуты некоторые успехи по синтезу изоморфно-замещенных цеолитов, в которых часть тетраэдров AlO_4 и SiO_4 замещена на структурные единицы, содержащие Ge, Ga, Be, Mg, Cr и другие элементы. Сравнение каталитических свойств этих цеолитов с соответствующими катионными формами алюмосиликатных цеолитов даст ценный материал для выяснения вклада катионной и анионной частей (участков) цеолитов в их каталитическую активность, а также откроет новые возможности изменения и регулирования свойств цеолитных катализаторов.

Исследования, проводившиеся в последние годы, привели к разработке новых высокоактивных катализаторов; некоторые из них уже внедрены в промышленность, а другие проходят укрупненные испытания. Можно указать на разработанные в США новые промышленные катализаторы крекинга — дюрабед 5, обладающий почти в 100 раз большей, чем аморфные алюмосиликатные катализаторы, активностью, и XZ-15¹¹, а также катализатор изомеризации *n*-алканов MB-5390 (SK-100), имеющий повышенную водо- и серостойкость и проводящий процессы при температурах на 60—80° более низких, чем существующие бифункциональные катализаторы типа металл/кислотный окисел¹². Эти катализаторы, наряду с высокой активностью и селективностью, проявляют необычную устойчивость к примесям в сырье, в частности серу- и азотсодержащих соединений и тяжелых металлов, которые обычно отравляют катализаторы других типов.

Указанные особенности цеолитных катализаторов определяют их перспективность и объясняют все возрастающий интерес к ним науки и промышленности.

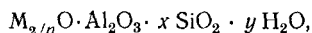
II. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЦЕОЛИТАХ И НЕКОТОРЫХ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ

Все природные и большинство синтетических цеолитов представляют собой алюмосиликаты*. Эти алюмосиликаты могут иметь волокнистое, слоистое или трехмерное (каркасное) строение. Цеолиты слоистого строения термически неустойчивы и не обладают высокими адсорбционными свойствами. Наибольшее значение в адсорбции и катализе имеют кристаллические алюмосиликатные цеолиты с прочным трехмерным скелетом. В дальнейшем речь будет идти, главным образом, о таких цеолитах.

Описанных к настоящему времени природных цеолитов около четырех десятков. Общее же число синтетических цеолитов превысит

* В настоящее время уже синтезированы и изучаются цеолиты, в которых алюминий замещен на галлий^{13, 14}, хром^{15, 16}, а кремний на германий¹³, бериллий и магний¹⁷. Значение их для катализа будет рассмотрено ниже.

до 50¹⁸. Из последних наиболее интересны цеолиты типа А, X, Y, L, S, P, E, морденит и другие. Общую эмпирическую формулу их можно написать в следующем виде:



где n — валентность металлического катиона M , x — мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 и y — число молей воды. Величина x определяет структуру и свойства цеолитов. Так, в цеолите типа А x близок к 2,0; в цеолите типа X — изменяется от 2,2 до 3,0; в типе Y — от 3,1 до 5,0¹⁸ (по другим данным⁸ до 6,0), а в синтетическом мордените достигает 10^{19–21}. Решетки цеолитов образованы тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 . Вместо алюмо- и кремнекислородных тетраэдров в цеолитах могут быть, как уже отмечалось, тетраэдры других ионов, например P^{5+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} и др. Эти тетраэдры группируются с образованием полиэдров. Так, 8 тетраэдров могут образовать куб, 12 — гексагональную призму, 24 — кубооктаэдр. Из таких полиэдров упаковываются элементарные ячейки цеолитов. Между полиэдрами и в полиэдрах образуются полости, соединенные между собой кислородными кольцами (окнами). Сечения этих полостей (пор) и окон имеют молекулярные размеры и являются строго постоянными для каждого типа цеолита. Это свойство цеолитов обуславливает их исключительно высокую селективность в процессах адсорбции и катализа: доступность внутрикристаллических полостей для адсорбируемых молекул определяется размерами последних (критический диаметр). Размеры больших полостей и соединяющих их окон для некоторых образцов цеолитов приведены в табл. 1. Более подробно о структуре цеолитов см.^{3,4, 22–30}, а о критических диаметрах молекул²².

ТАБЛИЦА 1

Диаметры больших полостей и связывающих их окон некоторых цеолитов

| Цеолит | LiA | NaA | KA | CaA | NaX (NaY) | CaX (CaY) | CaM * | H—M |
|----------------------------|-----|-------|-----|-----|--------------|--------------|-------|-----|
| Диаметр большой полости, Å | 12 | 11–12 | 11 | 11 | 11–13 | 11–13 | 7 ** | 7 |
| Размер окон, Å | 4,4 | 4,0 | 3,3 | 5,0 | ~9 | ~8 | 4 | 6,6 |

* CaM и H—M — кальциевая и водородная формы синтетического морденита.

** Длина большого канала.

Адсорбционные свойства цеолитов проявляются лишь после их обезвоживания, так как в процессе синтеза полости кристаллов заполняются молекулами воды. Цеолитная вода может быть удалена из кристалла при нагревании до 300–350°. При этом кристаллическая решетка большинства цеолитов сохраняет свою структуру. Легкость дегидратации зависит от ионообменной формы цеолита. Так, кальциевая форма значительно труднее дегидратируется, чем натриевая²⁹. Однако, даже после обработки при 500°, цеолиты удерживают небольшие количества воды. В табл. 2 приведены данные³¹ по количеству воды, которую теряют некоторые цеолиты при прокаливании от 500 до 1000°.

ТАБЛИЦА 2

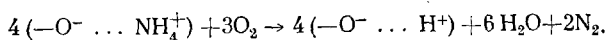
Термогравиметрия некоторых цеолитов

| Цеолит | NaX | MgX | NaY | MgY | CaY | SrY | BaY |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| Степень обмена, % | — | 70 | — | 72 | 72 | 77 | 77 |
| Количество воды, потерянной при прокаливании от 500 до 1000°, вес. % | 0,27 | 1,04 | 0,14 | 0,88 | 0,88 | 0,45 | 0,25 |

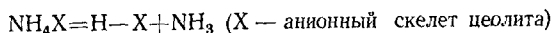
После дегидратации цеолиты обладают высокой адсорбционной емкостью. Объем пустот в них может составлять до 50% от общего объема кристаллов²³. Важной особенностью решетки цеолитов является высокая термостабильность. Так, цеолит NaA устойчив до 700°, а NaX — до 750—800°. Термическая устойчивость цеолитов возрастает с увеличением содержания в их структуре кремния³², а у образцов одного типа сильно зависит от природы катиона и повышается с увеличением размера последнего^{33,34}. Как уже отмечалось, катионы, компенсирующие отрицательные заряды тетраэдров AlO_4^- , способны к ионному обмену. Характер обмена зависит от природы, размеров и зарядов катионов и типа структуры цеолита³⁵⁻⁴¹. Наиболее эффективно катионный обмен протекает в щелочной среде⁴². Для катионов больших размеров наблюдается ионно-ситовый эффект, влияющий на степень и скорость обмена^{35, 36, 43}. Иногда при обмене катионов нарушается пространственная кристаллическая решетка цеолитов. Велико значение при этом также pH раствора, в котором протекает обмен, так как многие цеолиты, например типа A и X, в кислых средах (при pH ниже 5) не сохраняют свою структуру. Устойчивость последней зависит и от степени ионного обмена.

Присутствие подвижных катионов в цеолитах обуславливает их электропроводность^{23, 44, 45}, причем энергии активации проводимости и удельные сопротивления у цеолитов ниже, чем у других кристаллов.

Кроме различных катионных форм, большой интерес для катализа представляют водородная и декатионированная формы молекулярных сит. Эти модификации проявляют высокую каталитическую активность^{19-21, 46}, повышенную по сравнению с катионными формами кислотостойкость⁴⁷ и другие специфические свойства. Заменить катионы на протон ионным обменом в кислой среде можно лишь в высококремнистых цеолитах, например в мордените²⁷. Большинство других цеолитов при этом разрушается. Баррер предложил использовать для этой цели аммониевую форму⁴⁸. При нагревании ее с кислородом происходит реакция, в результате которой образуется H-цеолит:



Из аммониевой формы водородный цеолит можно получить и путем ее разложения при нагревании и откачке⁴⁹:



Обработка серебряных цеолитов водными растворами, содержащими H^+ , замещающие ионы Ag^+ , и анионы, образующие с перешедшими в раствор серебром осадки, также приводит к водородным формам^{48, 50}. Таков, например, водный раствор солянокислого пиридина⁵⁰. На практике H-формы получают чаще всего из аммониевых цеолитов. Водородная (протонная²³) модификация имеет характерную решетку исходных цеолитов, но каналы в ней более открыты, чем в катионных формах. При повышенных температурах она неустойчива и в результате дополнительной дегидратации превращается в декатионированную форму⁴⁶. При этом кристаллическая решетка некоторых цеолитов разрушается, что зависит от степени обмена. Так, структура цеолита X не нарушается, если степень обмена Na^+ на NH_4^+ не превышает 30%⁵¹. У цеолита типа A декатионирование возможно лишь на 10%, тогда как у цеолитов типа Y до 90%⁵¹. Декатионировать цеолиты можно и методом электродиализа¹⁷. Необходимо подчеркнуть, что природа декатиониро-

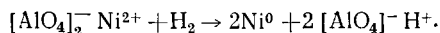
ванной формы кристаллических алюмосиликатов окончательно не установлена. Отметим лишь, что, по данным ⁴⁶, в декатионированных образцах цеолита Y имеются трехкоординированные атомы алюминия (льюисовские кислотные участки) и неспаренные электронные спины.

III. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для приготовления цеолитных катализаторов используются в основном три способа: 1) ионный обмен, 2) пропитка и 3) введение компонента катализатора в момент синтеза (кристаллизации) цеолита.

Обмен катионов натрия в синтезированных образцах цеолитов на ионы других элементов (или H^+) и декатионирование их описаны выше. В результате этих обработок получают различные катионные (декатионированная) формы, обладающие, как уже отмечалось, разными каталитическими свойствами. Указанные модификации цеолитов можно рассматривать как один из типов цеолитных катализаторов.

Катионный обмен может быть использован также для введения в цеолитную структуру металлов. Но он ограничен элементами, катионы которых могут быть восстановлены до металлов (водородом или щелочными металлами). Например, никель-обменный цеолит (или цеолит, содержащий комплексные катионы) может быть восстановлен водородом при повышенной температуре ($\sim 500^\circ$) в атомарный никель ⁹. При этом, наряду с атомами никеля, образуются протоны, которые компенсируют вместо ионов никеля отрицательные заряды алюмосиликатного скелета:



Форма существования протонов точно не установлена; возможно, что они входят в структуру в виде гидроксидов. Не исключено также частичное декатионирование цеолита вследствие отщепления воды из промежуточно образующейся водородной формы. В результате получается цеолит с нанесенным металлом или, как его называют, заряженный металлом цеолит ^{9, 52-55}. Можно получить много типов таких катализаторов, которые содержат металлические фазы большинства переходных элементов. Зарядку цеолитов металлами можно производить также путем адсорбции подходящих летучих или растворимых органических или неорганических соединений металлов в обезвоженные цеолиты, за которой следует термическое разложение этих соединений. Последние должны разлагаться с выделением металлов при температурах ниже порога стабильности кристаллической решетки. В качестве таких соединений могут быть использованы карбонилы или гидрокарбонилы (Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn, Re), ацетилацетонаты (Cr, Cu, Ag, Au), галогениды (Ti, Hf, Zr), алкильные производные и другие металлоорганические соединения. Описание приготовления и применения ряда заряженных молекулярных сит можно найти в патентах ⁵⁶⁻⁶³. Окислив металл заряженного цеолита (например Zn или Cd) воздухом или кислородом, можно получить цеолит, заряженный окислом металла.

В некоторых случаях способ введения (или нанесения) каталитического агента в готовые кристаллы цеолитов оказывается непригодным. Так, например, ввести платину путем ионного обмена в цеолит CaA с размером окон 5 \AA не удастся, так как доступные соединения платины имеют низкие значения pH и могут разрушить структуру цеолита, а катионы нейтральных аминок комплексов платины имеют размеры боль-

ше 5 Å. В этом случае подходящим оказывается способ внесения каталитически активного агента в момент синтеза (кристаллизации) цеолита⁶⁴.

Каталитический агент может быть нанесен на частицы цеолита и в виде наружного покрытия⁶⁵. В многокомпонентных контактах каталитические функции цеолитов могут сочетаться с функциями введенного компонента или не проявляться. Поэтому, несмотря на то, что свойства цеолитов могут изменяться в зависимости от условий их использования и обработки, нам кажется полезно различать катализаторы, в которых цеолиты являются инертными носителями активных компонентов, и полифункциональные катализаторы, в которых функции цеолитной подложки проявляются.

В тесной связи с приготовлением катализаторов находятся вопросы их активации. Естественно, что каких-либо общих приемов обработки для всех катализаторов быть не может. Следует лишь подчеркнуть, что во всех случаях необходимо хотя бы частичное удаление воды из катализаторов, так как только после этого цеолиты становятся способными к адсорбции молекул во внутрикристаллические полости, где, главным образом, и протекают реакции на цеолитных катализаторах. Условия, скорость и глубина обезвоживания зависят от конкретного катализатора и процесса.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Первые сообщения об использовании синтетических цеолитов в качестве катализаторов были опубликованы в 1960 г.^{46, 66, 67}. В последующие годы свойства контактов на основе различных катионных форм цеолитов типа А, X, Y, морденита и др. как индивидуальных и смешанных, так и содержащих добавки каталитически активных металлов и их соединений, исследовались в ряде реакций. Ниже будут рассмотрены эти реакции и особенности цеолитных катализаторов.

1. Каталитические свойства собственно синтетических цеолитов

Вейс и Фрилетт⁶⁷ открыли более высокую активность цеолитов NaX и CaX в крекинге *n*-декана при 470° по сравнению со стандартным алюмосиликатным катализатором, содержащим 10% Al₂O₃. Кальциевая форма цеолита оказалась активнее натриевой, причем получающиеся на ней продукты были сходны с продуктами, образующимися в присутствии алюмосиликатного катализатора. В отличие от этого получаемые на NaX продукты не содержали изо соединений, но зато в них было в два раза больше олефинов. Кроме того, NaX был не активен в реакции дезалкилирования кумола даже при 510°, тогда как CaX интенсивно катализировал ее уже при 465°. Последний вызывал также конверсию α-пинена в камфен, а на NaX α-пинен не превращался. Для объяснения этих данных авторы⁶⁸ предположили, что на этих катализаторах реакции идут по различным механизмам: в случае NaX по радикальному, а в присутствии CaX — по карбоний-ионному.

Исследовано влияние степени обмена Na⁺ на Ca²⁺ в цеолите типа X на его каталитическую активность в крекинге *n*-декана⁶⁹ и показано, что активность образцов растет с уменьшением содержания Na₂O в цеолите, однако отмечено, что на цеолитных катализаторах дезактивирующее влияние натрия проявляется менее заметно, чем у алюмосиликатного катализатора.

В реакции крекинга кумола цеолит CaX обладает⁷⁰ значительно меньшей активностью, чем алюмосиликатный катализатор типа Гудри, но направление процесса такое же. Авторы нашли, что на цеолите CaX кумол адсорбируется примерно в 2 раза сильнее, чем бензол, тогда как на алюмосиликатных катализаторах их адсорбционные коэффициенты близки друг к другу⁷⁰.

Модельная реакция крекинга кумола использована в ряде работ, посвященных выяснению каталитической активности синтетических цеолитов^{31, 51, 71–76}.

Цицишвили и сотрудники⁷¹ исследовали активность цеолитов NaX , CaX и HX и пришли к выводу о наличии стереопрепятствий протеканию реакции при использовании этих катализаторов.

Топчиева и соавторы^{72–74} изучили каталитические активности синтетических цеолитов типа X и Y и нашли, что NaX обладает ничтожной активностью; замещение ионов Na^+ на Ca^{2+} увеличивает активность, причем возрастание ее пропорционально степени обмена. Заметное увеличение активности наблюдалось и при увеличении отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите. Максимальная величина константы скорости была получена для декатионированных образцов цеолита Y . Авторы не обнаружили заметной адсорбции пропилена на цеолитах, что свидетельствует об отсутствии тормозящего действия его на крекинг кумола в присутствии этих катализаторов, тогда как на аморфных алюмосиликатах пропилен тормозит реакцию. На этом основании они предположили^{72, 74}, что кинетический механизм крекинга кумола на этих катализаторах, по-видимому, различен.

С целью выяснения природы активных центров был исследован⁷³ характер адсорбции хинолина на цеолитах. У декатионированных образцов цеолита Y активность первоначально снижалась пропорционально количеству адсорбированного хинолина, а в дальнейшем не изменялась. Такой ход изменения активности декатионированных цеолитов позволил авторам высказать мнение о существовании на их поверхности, по крайней мере, двух видов активных центров: апротонных — атомов алюминия в трехвалентном состоянии и AlO_4 — тетраэдров.

Шваб и Зиб⁷⁵ установили, что для изученных катионных форм цеолита X (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) энергия активации крекинга кумола по мере увеличения степени обмена Na^+ на двухвалентный катион проходит через минимум (исключение составляет Cd^{2+} , у которого она растет). Авторы объясняют это тем, что при больших степенях обмена замещение происходит в глубинных слоях цеолита, недоступных для кумола. Эти результаты несколько неожиданны; следовало ожидать, что по достижении определенных степеней обмена энергии активации в дальнейшем не будут изменяться.

Из одновалентных катионных модификаций цеолита X (Li -, Na -, K - и Rb -) наибольшей активностью в крекинге кумола при 500° , по данным⁷⁶, обладает литиевая форма, которая не уступает промышленному алюмосиликатному катализатору. Авторы⁷⁶ отметили пропорциональность каталитической активности образцов силовому полю катиона и высказали предположение, что активными центрами у цеолитов являются катионы.

Рабо и сотрудники³¹ сообщили, что в реакции крекинга кумола активности цеолитов Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5$) растут в ряду: $\text{NaY} < \text{BaY} < \text{SrY} < \text{CaY} \sim \text{MgY} \sim \text{BeY}$, обратном ряду радиусов соответствующих катионов. Таким образом, наблюдается прямая связь между каталитической активностью образцов и поляризующей способностью катионов, которая возрастает с уменьшением радиуса катиона.

Активность центров в декатионированных цеолитах Y не одинакова⁵¹; она больше у образца, содержащего наибольшее число декатионированных участков. Неравноценность центров авторы объясняют тремя факторами: 1) наличием в цеолитах трех типов различных кристаллографических участков для ионов Na^+ и, вероятно, для декатионированных участков; 2) взаимодействием центров друг с другом, причем степень его определяется близостью участков; 3) наличием в декатионированных цеолитах, наряду с тетраэдрами AlO_4^- , трехкоординированных ненасыщенных алюминиевых центров. Эти же авторы показали, что γ -облучение декатионированных цеолитов приводит к уменьшению энергии активации реакции крекинга кумола⁷⁷.

Высокой каталитической активностью в крекинге углеводородов обладает водородная форма синтетического морденита⁷⁸⁻⁸¹. В крекинге *n*-декана расщепляющие свойства этого катализатора⁷⁸ подобны свойствам цеолита CaX⁶⁷. Крекинг газойля, *n*-гептана, 2,4-диметилпентана и метилциклогексана синтетический морденит в H-форме проводит с большими скоростями, чем промышленный алюмосиликатный катализатор⁸¹, при этом в продуктах содержится больше легких и разветвленных углеводородов. Природный морденит, предварительно обработанный кислотой и переведенный в водородную форму, становится активным в реакциях крекинга, алкилирования и изомеризации при сравнительно низких температурах^{82, 83}. Например, крекинг *n*-гексана идет уже при 200° с образованием насыщенных соединений, а бензол при 400° превращается в толуол и этилбензол⁸³. Бутан и циклогексан быстро изомеризуются в изобутан и метилциклопентан, соответственно, при температурах ~200°, при этом, как подчеркивается, катализатор дезактивируется очень медленно. Так, при 260° и атмосферном давлении циклогексан в токе гелия превращается на 11,5% в изомер и на 0,9% в побочные продукты. Ни одна из этих реакций не протекает в указанных условиях на аморфных алюмосиликатных катализаторах. Авторы пришли к выводу, что кислый морденит больше похож на AlCl_3 , промотированный HCl, чем на аморфный алюмосиликатный катализатор⁸³.

Выявлены интересные особенности крекинга алканов на синтетических цеолитах⁸⁴⁻⁸⁸. В присутствии цеолита CaA *n*-додекан расщеплялся без образования циклических соединений, тогда как на NaX и CaX они образовывались. В продуктах реакции, полученных в присутствии CaA, содержалось также очень мало разветвленных углеводородов⁸⁴. В полостях молекулярного сита CaA протекают как реакции дегидроциклизации, так и реакции изомеризации, но ввиду ограниченных размеров окон образовавшиеся углеводороды не могут выйти из полостей и подвергаются в них дальнейшим превращениям^{85, 86}.

В ряде работ показана высокая активность в крекинге углеводородов редкоземельных катионных форм цеолитов X и Y и смешанных металлкислотных кристаллических алюмосиликатов⁸⁹⁻⁹⁶. Такие катализаторы, в которых одна часть ионов Na^+ замещена на H^+ , а другая — на многовалентные катионы (Ca^{2+} , Mn^{2+} , PЗЭ или др.) обладают повышенной активностью, высокой селективностью и хорошей стабильностью⁸⁹; они используются в приготовлении нового промышленного катализатора крекинга дюробед 5^{11, 89}.

Как уже указывалось, кроме крекинга цеолиты катализируют и большое число других реакций. Раньше других были обнаружены их полимеризующие свойства, поскольку они проявлялись (в данном случае в виде «паразитной» каталитической активности) при использовании

цеолитов в осушке олефинов. По каталитической активности в полимеризации пропилена молекулярные сита располагаются в ряд ⁹⁷⁻⁹⁹: $\text{CaX} > \text{NaX} > \text{CaA} > \text{NaA} > \text{KA} = \text{O}$. Реакционная способность олефинов возрастает в ряду: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 < \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$, что находится в соответствии с реакционными способностями олефинов по отношению к кислотным катализаторам при ионной полимеризации. Состав продуктов полимеризации, например пропилена, также сходен с составом продуктов, получаемых при использовании катализатора — фосфорная кислота на кизельгуре. Нортон ⁹⁷⁻⁹⁹ полагает, что действие цеолитов в процессе полимеризации связано с наличием в них кислотных участков.

Полимеризацию газообразных и жидких низкокипящих моноолефинов $\text{C}_2 - \text{C}_6$ на кристаллических алюмосиликатах предложено использовать для получения высокооктановых топлив для поршневых карбюраторных двигателей ¹⁰⁰. В присутствии цеолита CaA изобутилен полимеризуется уже при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием продукта, содержащего 90 об.% тримера и 10 об.% димера ¹⁰¹.

Кристаллические алюмосиликаты катализируют также изомеризацию двойной связи в олефинах ¹⁰²⁻¹⁰⁴. Так, бутен-1 на цеолите CaA при атмосферном давлении и 80° на 71% превращается в бутен-2, а при 220° выход бутена-2 достигает 85%; 2-метилбутен-1 при 100° конвертируется в 2-метилбутен-2 на 88% ¹⁰³. Активность цеолитов в изомеризации олефиновых углеводородов возрастает при облучении их γ -лучами ^{77, 102}. Представляет интерес высокая (до 73%) и стабильная (не изменялась после 24 часов работы) каталитическая активность цеолита CaA в изомеризации 2-метилпентена-1 ¹⁰⁴.

На синтетических цеолитах можно изомеризовать также парафиновые и циклические углеводороды. Так, по данным ¹⁰⁵, NaX катализирует превращение циклопропана в пропилен. Циклогексан на цеолите CaX конвертируется в метилциклопентан, выходы которого увеличиваются при циркуляции ¹⁰⁶. Цеолиты типа X и Y в двухвалентных катионных формах промотируют изомеризацию *n*-алканов ³¹.

Синтетические цеолиты катализируют и превращения спиртов. Последние, в зависимости от природы катализатора и условий ведения процесса, конвертируются в простые эфиры ¹⁰⁷⁻¹¹⁰ или олефины ^{76, 78, 83, 90, 97, 107, 109, 111-115}, либо подвергаются, главным образом, дегидрированию с образованием карбонильных соединений ^{16, 57}. Простые эфиры получают при применении цеолитов с достаточно большими окнами при низких температурах и сравнительно больших объемных скоростях. Дегидрирование спиртов наблюдали на изоморфно-замещенных цеолитах типа A, содержащих хром ¹⁶. Во всех остальных случаях спирты подвергались дегидратации с образованием олефинов, при этом процесс может осложняться побочными реакциями, такими как полимеризация и изомеризация двойной связи и скелета образующихся олефинов, гидрирование с образованием парафиновых углеводородов и др. В реакции дегидратации изопропилового спирта ⁷¹ исследованные цеолиты располагаются в ряд: $\text{HX} > \text{NaX} > \text{CaA}$. На образце NaX, использованном в цитированной работе, реакция шла при температурах ниже 250°, тогда как Фрилет и Манс ¹¹⁴ не заметили ее даже при 300°. Возможно, что такая противоречивость объясняется тем, что в ⁷¹ был использован загрязненный или частично гидролизованный цеолит. Однако было обнаружено, что в присутствии двуокиси углерода цеолит NaX дегидратирует спирт. Активные центры, по мнению авторов, образуются при хемосорбции CO_2 на цеолите ¹¹⁴. Аналогичное промотирующее действие углекислоты на цеолитные катализаторы наблюдалось также в реакциях крекинга парафинов, оле-

финов, ароматических и нафтовых углеводородов и их смесей, изомеризации и полимеризации олефинов, полимеризации терпенов и некоторых других реакций ¹¹⁰.

Исследована ^{111, 112} дегидратация ряда спиртов на цеолитах NaX и CaX; на NaX длина цепи и разветвление не влияют на степень превращения спиртов: пентанол, 2-метилбутанол-4 и нонанол при 275° и объемной скорости 4 час⁻¹ дегидратируются на 53—56%. На CaX конверсия пентанола-1 была заметно выше, чем на NaX; однако в катализатах, полученных при использовании цеолита CaX, содержалось большое количество предельных углеводородов (в основном изопентана), которое с повышением температуры резко возрастало, причем выход пентенов снижался. Кроме того, на этом катализаторе в значительно большей степени, чем на NaX, протекали скелетная изомеризация и крекинг.

Высокую активность в дегидратации алифатических спиртов C₂—C₄ и циклогексанола проявил цеолит CaY(SiO₂/Al₂O₃=3,4) ¹⁰⁹. На этом контакте все нормальные первичные спирты при 250° нацело превращались в соответствующие олефины. Гладко и селективно протекала дегидратация циклогексанола; уже при 150° было получено 68% циклогексена, а при 170° реакция шла количественно. В случае *n*- и изобутилового спиртов в условиях опытов имела место интенсивная полимеризация образовавшихся олефинов ¹⁰⁹.

Примечательное поведение обнаружили цеолиты CaX и CaY в дегидратации *трет*-бутилового спирта ¹¹⁵. Полностью обезвоженные цеолиты имели очень низкую активность. Последняя росла по мере увеличения содержания воды в катализаторе. Наибольшую активность проявили образцы, содержащие воду в количестве 1 молекула на 1 катион в элементарной ячейке. Промотирующее действие воды наблюдалось также при крекинге *n*-гексана на редкоземельной катионной форме цеолита Y ¹¹⁶. Эти наблюдения представляют интерес для выяснения механизма действия цеолитных катализаторов.

По патентным данным ¹¹⁷, при использовании в качестве катализаторов гидратации окиси этилена в этиленгликоль молекулярные сита проявляют высокую селективность и термическую стабильность.

Ряд работ посвящен использованию синтетических цеолитов в качестве катализаторов алкилирования. В патенте ¹¹⁸ для алкилирования ароматических углеводородов олефинами предложены различные катионные формы цеолита X. Имеются указания ⁸, что, в отличие от обычных кислотных катализаторов алкилирования, быстро теряющих активность в присутствии серу- и кислородсодержащих соединений, цеолиты даже без введения металлических сокатализаторов проявляют высокую активность в присутствии этих примесей. На этих катализаторах быстро и с хорошей селективностью можно, как отмечают, алкилировать тиофены и фенолы ^{7, 8}. Миначев и сотрудники ^{119—127} исследовали реакции ароматических углеводородов с олефинами и спиртами в присутствии отечественных цеолитов типа X, Y различного состава и синтетического морденита. Показано ^{120, 121}, что в алкилировании бензола пропиленом при атмосферном давлении активность цеолитов сходной структуры (X и Y) возрастает по мере увеличения содержания SiO₂. Авторы высказали предположение ¹²⁰, что, подобно аморфным алюмосиликатным катализаторам, должен существовать оптимум содержания Al₂O₃ и в цеолитах. Сопоставление поведения кальциевых форм цеолита типа Y, полученных из NaY обменом с хлористым, азотнокислым и уксуснокислым кальцием, привело к выводу, что природа аниона соли практически не сказывается на активности катализаторов ¹²¹. Определяющую роль в каталитической активности цеолитов играет природа катиона ^{121, 125, 127}. Из табл. 3 вид-

ТАБЛИЦА 3

Алкилирование бензола пропиленом* на различных катионных формах цеолита Y^{121, 127}
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,2$; 250°, скорость подачи смеси 10,2 мол/л·час (по C_6H_6 0,6 час⁻¹);
 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_6=2,5:1$ (мол)

| Цеолит | Степень обмена Na^+ на Э^{n+} , экв. % | Радиус катиона, Å | Выход монопропилбензолов, % (на пропилен) | Цеолит | Степень обмена Na^+ на Э^{n+} , экв. % | Радиус катиона, Å | Выход монопропилбензолов, % (на пропилен) |
|--------|--|-------------------|---|--------------------|--|-------------------|---|
| NaY | — | 0,98 | следы | LaY | 60 | 1,22 | 35,2 |
| DY** | 75 | — | 54,2 | Ce ³⁺ Y | 61 | 1,18 | 53,1 |
| MgY | 80 | 0,78 | 37,6 | Pr ³⁺ Y | 60 | 1,16 | 51,0 |
| CaY | 75 | 1,06 | 32,8 | Nd ³⁺ Y | 63 | 1,15 | 51,0 |
| SrY | 80 | 1,27 | 10,6 | SmY | 60 | 1,13 | 52,5 |
| CdY | 76 | 1,03 | 35,4 | Смесь РЗЭ—Y | 15 вес. % окислов | — | 45,3 |
| BaY | 62 | 1,43 | 1,4 | Алюмосиликат | — | — | 13,7 |
| AlY*** | 57 | 0,57 | 45,5 | | | | |

* Пропан-пропиленовая фракция с 75 об. % пропилена.

** Декатионированная форма.

*** При 300°.

но, что цеолит NaY в указанных условиях имеет ничтожную активность в реакции алкилирования; лишь при повышении температуры до 400° и уменьшении скорости пропускания реакционной смеси в три раза удалось¹²¹ получить до 10% кумола. Двух- и трехвалентные катионные формы высоко активны, причем наблюдается симбатность изменения активности цеолитов с поляризующим действием соответствующего катиона: чем больше его заряд и меньше радиус, тем выше поляризующая способность катиона и тем активнее катализатор. Двухвалентные модификации с близкими степенями обмена катионов могут быть расположены в ряд: $\text{BaY} < \text{SrY} < \text{CaY} \sim \text{CdY} \sim \text{MgY}$. Трехвалентные катионные формы в расчете на один катион в элементарной ячейке более активны, чем образцы с двухвалентными катионами, но менее стабильны¹²⁵. Активности индивидуальных кристаллических алюмосиликатов редкоземельных элементов (РЗЭ) с близкой степенью обмена практически одинаковы (табл. 3). При получении РЗЭ катализаторов нет необходимости применять индивидуальные соединения РЗЭ; для приготовления контакта с близкой активностью и селективностью можно исходить из смесей солей, близких по составу к производственным смесям хлоридов редкоземельных металлов¹²⁷, что резко повышает доступность этих катализаторов. Самый высокий выход монопропилбензолов, которые на 93—98% состоят из кумола, дает декатионированный цеолит (DY). Аморфный промышленный алюмосиликатный катализатор крекинга в 1,5—3,5 раза менее эффективен, чем цеолиты с достаточно широкими входными окнами в кристаллические полости^{120, 121}. Большое влияние на активность и селективность цеолитных катализаторов в алкилировании оказывает также степень обмена ионов натрия на поливалентные катионы^{121, 125, 127}. С увеличением глубины обмена Na^+ выходы монопропилбензолов и всех алкилбензолов возрастают, но неравномерно, что указывает на неравноценность катионных участков в цеолите. Так, в случае кальция^{121, 125} образцы со степенью обмена до 40—45% имеют низкую активность (рис. 1); около 50% наблюдается резкий скачок в росте активности, и глубина превращения пропилена приближается к 100%; при дальнейшем увеличении степени обмена Na^+ на Ca^{2+} выходы кумола и алкилбензолов растут значительно медленнее (за счет изменения селектив-

ности катализатора выход полиизопропилбензолов падает). Аналогичная картина наблюдалась и в случае катионов Nd^{3+} ¹²⁷, с той разницей, что неодимовые цеолиты проявляли значительную активность при степенях обмена Na^+ на 20—30% более низких, чем кальциевые. Это объясняется, по-видимому, большим сродством катионов Nd^{3+} к каталитически

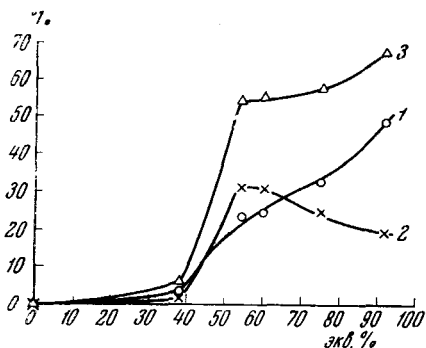


Рис. 1. Влияние степени обмена Na^+ на Ca^{2+} (абсцисса) на выход продуктов алкилирования бензола пропиленом (ордината); 250°, скорость подачи смеси 10,2 мол/л·час (0,6 час⁻¹ на C_6H_6); $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_3\text{H}_6 = 2,5 : 1$ (мол). 1 — кумул; 2 — полиизопропилбензолы; 3 — алкилбензолы (моноизопропилбензолы + полиизопропилбензолы)

активным участкам цеолита, чем у ионов Ca^{2+} и большей поляризующей способностью трехвалентных катионов¹²⁷. Использование цеолитов с высокой степенью обмена позволяет проводить процессы при более мягких условиях и повышает стабильность их действия. Так, для достижения одинаковых выходов продуктов в случае образца NdY со степенью обмена на 21% требовалась на 150° более высокая температура, чем при применении катализатора, содержащего в три раза большее количество РЗЭ¹²⁷.

Исследовано алкилирование бензола этиленом и некоторыми спиртами^{121, 124} и гомологов бензола этиленом и пропиленом^{121, 124, 126}. Резуль-

ТАБЛИЦА 4

Алкилирование ароматических углеводородов олефинами и спиртами на цеолите CaY
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,2$; степень обмена $> 90\%$; давление атмосферное

| Ароматический углеводород | Алкилирующий агент | Условия опытов | Продукты | Выход, % |
|---------------------------|--------------------|---|--|--------------------|
| Бензол | Этилен | 400°; скорость подачи реакционной смеси 5,1 мол/л·час; $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_4 = 2 : 1$ (мол) | Этилбензол Диэтилбензолы | 41,1 6,8 |
| Бензол | n-пропанол | 250°; 3,5 мол/л·час; $\text{C}_6\text{H}_6 : n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} = 6 : 1$ (мол) | Изопропилбензол n-пропилбензол Полиизопропилбензолы | 70,4 4,4 1,2 |
| Бензол | Этанол | 325°; 3,6 мол/л·час; $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 6 : 1$ (мол) | Этилбензол Диэтилбензолы | 71,5 4,7 |
| Бензол | Изопропанол | 250°; 3,5 мол/л·час; $\text{C}_6\text{H}_6 : i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} = 6 : 1$ (мол) | Изопропилбензол n-пропилбензол Полиизопропилбензолы | 72,8 2,8 2,9 |
| Толуол | Этилен | 375°; 5,1 мол/л·час; $\text{C}_7\text{H}_8 : \text{C}_2\text{H}_4 = 2 : 1$ (мол) | Этилтолуолы Ксилолы, этилбензол | 40,8 20,6 |
| Толуол | Пропилен | 250°; 8,7 мол/л·час; $\text{C}_7\text{H}_8 : \text{C}_3\text{H}_6 = 5,3 : 1$ (мол) | Полиалкилбензолы Моноизопропилтолуолы | 74 3,7 |
| Этилбензол | Пропилен | 250°; 7,5 мол/л·час; $\text{C}_8\text{H}_{10} : \text{C}_3\text{H}_6 = 5,3 : 1$ (мол) | Полиалкилбензолы Этилмоноизопропилбензолы | 83,0 1,8 |
| Изопропилбензол | Пропилен | 250°; 9,9 мол/л·час; $\text{C}_9\text{H}_{12} : \text{C}_3\text{H}_6 = 5,3 : 1$ (мол) | Полиалкилбензолы Диизопропилбензолы Полиизопропилбензолы | 85,1 3,2 |

таты опытов в оптимальных условиях приведены в табл. 4. Выходы продуктов рассчитаны на взятые в реакцию олефины и спирты. В отсутствие олефинов гомологи бензола на цеолите CaY претерпевают реакцию диспропорционирования алкильных групп ¹²¹.

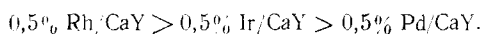
Сероводород на цеолите NaX окисляется до серы ⁶⁶. В работе ¹²⁸ наблюдали, что H₂S реагирует с кислородом в полостях цеолитов с образованием продуктов, которые изменяются в зависимости от условий и используемого катализатора. Сероводород окисляется до SO₃ при 100° на молекулярном сите NaA и при 200° на цеолите CaX. Цеолиты катализируют парофазную реакцию метилпропионата с формальдегидом с образованием метилметакрилата ¹²⁹ и конденсацию кремнийорганических соединений ¹³⁰. Наконец, показано ³¹, что декатионированная форма цеолита Y катализирует реакцию водорода с дейтерием. Активность катализаторов удастся увеличить путем их предварительного облучения ⁷⁷.

2. Цеолиты как носители активных компонентов

При определенных условиях использования цеолитов каталитические функции цеолитной подложки не проявляются, но адсорбционные свойства ее оказывают существенное влияние на активность, селективность и стабильность катализаторов. Одним из важнейших применений указанных катализаторов является реакция гидрирования. Так, на цеолите, заряженном никелем, было осуществлено гидрирование ацетона в изопропанол ⁶⁰, а на медь-цеолитном катализаторе — селективное гидрирование ацетилена в этилен ¹³¹.

Ряд авторов ¹³² исследовали свойства никель-цеолитных катализаторов в реакциях гидрирования непредельных углеводородов. Образец 3,8% Ni/NaA, полученный катионным обменом, проявил высокую избирательность: степень гидрирования *n*-октена составила 81,5%, а изоолефины и бензол практически не гидрировались; это объясняется тем, что последние не могут проникнуть во внутреннюю полость цеолита к никелю. Напротив, катализатор 5,8% Ni/NaA, полученный нанесением, гидрировал бензол при 180° на 66,6%; степень превращения алкилбензолов была значительно ниже (30—36%). Циклогексен на последнем катализаторе не гидрировался, но претерпевал необратимый катализ (87%); на цеолите, не содержащем никель, циклогексен не изменялся ¹³².

В ряде работ гидрирование ароматических углеводородов проводили на цеолитах, содержащих металлы платиновой группы ^{7, 8, 63, 123}. Миначев и другие ¹²³ показали, что по активности в гидрировании бензола исследованные катализаторы располагаются в ряд:



Увеличение отношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолите не сказывается на активности катализаторов. Так же мало влияет и природа катиона в цеолите (Na⁺ или Ca²⁺). Последнее действительно лишь до определенного температурного предела, поскольку по мере роста температуры, кроме гидрирования, может протекать и гидроизомеризация бензола в метилциклопентан ¹²³. В некоторых случаях, при более мягких условиях проведения процесса, наблюдается влияние природы катиона ⁸.

Как видно, из табл. 5, при давлении 30 *ати* на обоих палладий-цеолитных катализаторах диэтилбензол гидрируется практически нацело. При давлении 18 *ати* и ниже образец, полученный на основе цеолита CaY, оказывается более активным. Авторы подчеркивают высокую селективность и стабильную активность катализаторов ⁸. В гидрировании

ТАБЛИЦА 5

Гидрирование ароматических углеводородов на металл-цеолитных катализаторах⁸

| Углеводород | Диэтилбензол | | | | | | Бензол |
|---------------------------------------|--------------|-----|-----|-------------|-----|-----|-------------------|
| Катализатор | 0,5% Pd/NaY | | | 0,5% Pd/CaY | | | 0,5% Rh/NaX |
| Температура, °C | 215 | 215 | 215 | 215 | 215 | 215 | 210 |
| Объемная скорость, час ⁻¹ | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 |
| Молярное отношение H ₂ /CH | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 5 |
| Давление, <i>атм</i> | 30 | 18 | 7 | 30 | 18 | 3,5 | 0 (1 <i>атм</i>) |
| Конверсия, % | 99 | 88 | 40 | 99 | 99 | 60 | 10 |

высокомолекулярных масел цеолитные катализаторы проявляют большую селективность, чем обычные гидрирующие контакты¹³³.

Особый практический интерес представляет необычная устойчивость цеолитных катализаторов к сернистым ядам. Так, ацетилен гидрировался до этана в присутствии H₂S почти нацело. При этом катализаторы, содержащие никель или палладий, не снизили своей активности в течение нескольких часов⁸.

Другой реакцией, где используются нанесенные цеолитные катализаторы, является гидрообессеривание. Катализатор гидроочистки с улучшенной активностью получается¹³⁴ введением в цеолит кобальта в виде катиона и последующим пропитыванием продукта окисью молибдена (MoO₃). Цеолитные катализаторы⁸, содержащие небольшие количества благородного металла, позволяют гидрообессеривать сырье, имеющее значительно более высокую точку конца кипения, чем обычные катализаторы гидроочистки.

Металл-цеолитные катализаторы исследовались и в гидродеалкилировании алкилбензолов¹³⁵⁻¹³⁷. Так, из смеси толуола и водорода (молярное отношение H₂:CH=20) в присутствии цеолита Y, содержащего 0,5 вес.% Pt, при 550° было получено 51,8 мол.% бензола¹³⁵. По данным авторов¹³⁷, легкость отщепления метильных групп уменьшается в ряду: кумол>этилбензол>толуол, а глубина гидрогенолиза ароматического кольца в этом ряду увеличивается. Добавка 0,5% натрия к катализатору Ni/CaA снижала степень гидрирования и гидрогенолиза ароматического кольца, не изменяла его гидродеалкилирующей активности в случае превращения толуола и уменьшала ее в случае кумола и этилбензола.

В ряде работ исследована возможность использования цеолитов в качестве катализаторов для дегидрирования *n*-алканов^{59, 84, 85, 87, 88}. В качестве катализатора процесса дегидрирования пропана предложен цеолит X, содержащих 1,95 вес.% хрома⁵⁹. Гутыря, Галич и сотрудники исследовали активность катализаторов, приготовленных на основе цеолитов A и X, в реакциях дегидрирования *n*-гексана^{85, 87, 77} и *n*-гептана⁸⁷. Катализаторы имели низкую активность в указанных реакциях⁸⁸. Немодифицированные цеолиты проводили главным образом крекинг исходных углеводородов, а катализаторы, содержащие Cr₂O₃, были селективными в отношении дегидрирования. Селективность контактов повышали добавками окислов железа и хрома к цеолитам, а также путем замещения натрия и кальция на катионы никеля, кобальта, цинка, хрома, меди и протон. Катализаторы, полученные на основе цеолитов типа A, создающих препятствия переходу в катализат ароматических и изопарафиновых углеводородов, были более селективными, чем полученные на основе цеолитов X. Во всех случаях каталитическая активность зависела от адсорбционных свойств цеолитов и их модификаций, независимо от метода приготовления⁸⁸.

Цеолиты можно использовать также в качестве основы катализаторов окисления, например, заряженные Cu, Ag или Au кристаллические алюмосиликаты катализируют окисление этилена в окись этилена⁵⁶, а цеолит, содержащий TiO_2 , — парофазное окисление антрацена в антрахинон⁵⁸. Заряженный цинком цеолит предложен в качестве катализатора синтеза метанола⁵², а цеолиты, содержащие металлы подгруппы железа (Fe, Co, Ni), как контакты синтеза аммиака, синтеза Фишера — Тропша и других процессов⁶⁰. Окись кадмия на цеолите промотирует дегидрирование спиртов⁵⁷.

3. Полифункциональные многокомпонентные цеолитные катализаторы

Эти катализаторы имеют, пожалуй, наибольшее практическое значение, так как их применяют в процессах изомеризации нормальных алканов, гидрокрекинга, реформинга и некоторых других, составляющих основу многотоннажных производств по каталитической переработке нефтяных углеводородов.

О высокой активности цеолитных катализаторов в изомеризации *n*-пентана и *n*-гексана стало известно в 1960 г.⁴⁶. Были исследованы цеолиты типа X ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,5$) и Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5$) в различных катионных формах, содержащие 0,5 вес. % Pt или Pd, и найдено, что образцы с одновалентными катионами практически неактивны. Катализаторы на основе декатионированной и поливалентных катионных форм цеолита Y оказались чрезвычайно активными. На указанных катализаторах получались не только изомеры с третичным атомом углерода, но также довольно большие количества (11—15%) 2,2-диметилбутана. Однако контакты на основе цеолитов, содержащих катионы с валентностью 3 и более, обладали меньшей селективностью, чем с двухвалентными катионами, и у некоторых контактов активность быстро падала. Катализаторы на основе цеолитов NaX и CaX практически не проявляли изомеризующей активности, а декатионированный аморфный алюмосиликат имел пониженную активность по сравнению с ДУ и CaY. Исследование влияния степени ионного обмена показало, что увеличение ее повышает каталитическую активность образцов и позволяет проводить процессы при более низких температурах⁴⁶. На основе этих данных разработан новый катализатор изомеризации MB-5390 для конверсии *n*-пентана и *n*-гексана или их смеси, который сочетает преимущества высокотемпературных (370—455°) катализаторов, дающих высокий выход изомеров, и катализаторов, работающих при низких температурах (23—205°) и имеющих большую продолжительность жизни¹². Активность этого катализатора не снизилась после 2000 часов работы. Кроме того, он был не чувствителен к воде и сере (при содержании ее в сырье <0,001%). Позднее было показано¹³⁸, что при введении платины в цеолит CaY путем ионного обмена получается более серостойкий катализатор, чем при использовании обычной методики пропитки.

Каталитические свойства отечественных цеолитов типа X и Y с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих металлы VIII группы периодической системы (Pt, Pd, Ir, Rh, Ni), исследованы Миначевым и др.^{62, 122, 123, 139—141}. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 6. Натриевые формы цеолитов давали неактивные катализаторы, а кальциевые и декатионированные — высокоактивные. Контакты на основе цеолитов с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,2$ были активнее, чем с величиной этого отношения 2,5 и 3,4^{123, 141}. Увеличение отношения окислов кремния и алюминия в цеолите позволяло значительно повысить выходы изомерных гексанов (в том числе и 2,2-диметилбутана) и снизить температуру реак-

ТАБЛИЦА 6

Изомеризация и гидроизомеризация углеводородов на цеолитах, содержащих металлы VIII группы¹⁴¹30 атм; о.с.=1 час⁻¹; H₂/CH=3,2 (мол)

| Катализатор | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | t °C | Выход изомеров, вес. % | Продукты гидрокрекинга, вес. % |
|-------------|--|-------------------------|------------------------|--------------------------------|
| 0,5% Pt/CaY | 4,1 | <i>n</i> -Бутан 400 | 27,0 | 3,2 |
| 0,5% Pd/CaY | 4,1 | <i>n</i> -Пентан 360 | 50,9 | 3,8 |
| 0,5% Pd/NaY | 4,5 | <i>n</i> -Гексан 350 | следы | — |
| 0,5 Pd/CaY | 3,4 | 400 | 58,0 | 3,2 |
| 0,5 Pd/CaY | 4,5 | 350 | 70,3 | 3,6 |
| 0,5 Pt/CaY | 3,4 | 400 | 59,4 | 3,8 |
| 0,5 Rh/CaY | 3,4 | 390 | 25,8 | 21,9 |
| 0,5 Ir/CaY | 3,4 | 310 | 6,3 | 26,2 |
| 0,5 Pd/CaY | 3,4 | <i>n</i> -Гептан 360 | 47,2 | 10,3 |
| 0,5 Pd/CaY | 4,5 | Циклогексан 330 | 57,0 | 3,7 |
| 0,5 Ir/CaY | 3,4 | 330 | 4,0 | 52,0 |
| 0,5 Pd/CaY | 4,5 | Бензол * | | |
| 0,5 Ir/CaY | 3,4 | 320 | 67,3 | 4,3 |
| 0,5 Rh/CaY | 3,4 | 320 | 5,8 | 60,0 |
| | | 320 | 12,0 | 16,9 |

* о.с.=0,5 час⁻¹; H₂/C₆H₆=5.

ции. Платиновый и палладиевый катализаторы (0,5 вес. %) по своей активности близки, а на родиевом и иридиевом, наряду с реакцией изомеризации *n*-парафинов, протекал гидрокрекинг исходных углеводородов. Так, на катализаторе 0,5% Rh/CaY (SiO₂/Al₂O₃=3,4) при 390°, давлении 30 атм, объемной скорости 1 час⁻¹ и молярном отношении H₂/*n*-C₆H₁₄=3,2 количество изомерных гексанов и продуктов гидрокрекинга составило 25,8 и 21,9%, соответственно, а на аналогичном иридиевом катализаторе при 310°—6,3 и 26,2%^{123, 139, 141}. Изменение концентрации палладия в цеолите от 0,25 до 1 вес. % мало сказывалось на активности катализаторов.

При изомеризации циклогексана наблюдались такие же закономерности, что и в превращениях *n*-алканов¹⁴¹.

При гидроизомеризации бензола получены большие выходы метилциклопентана, чем при конверсии циклогексана (до 67,3%). В продуктах реакции, кроме бензола и изомерного циклана, содержался также циклогексан. Родиевый и особенно иридиевый катализаторы и в этом случае проявляли высокую гидрокрекирующую активность: при 320° на первом было получено 16,9%, а на последнем ~60% продуктов гидрокрекинга, тогда как гидроизомеризация протекала лишь на 12 и 5,8%, соответственно.

Сопоставление цеолитных и существующих бифункциональных катализаторов изомеризации (гидроизомеризации) показало, что первые в ряде случаев по своей активности превосходят последние¹⁴¹. Для достижения одной и той же глубины превращения углеводородов при использовании цеолитных катализаторов требуются температуры на 50—100° ниже, чем в случае других бифункциональных катализаторов. Кроме того, первые обладают хорошей селективностью и высокой стабильностью¹⁴¹. Наконец, металл-цеолитные катализаторы не требуют промоторов, таких как HF и HCl, которые обычно вводят в Al₂O₃ или добав-

ляют к сырью. Все это демонстрирует преимущества этих катализаторов изомеризации перед используемыми в настоящее время в промышленности.

Некоторые металл-цеолитные катализаторы, например родиевый и иридиевый, при определенных условиях проявляют высокую активность в гидрокрекинге углеводородов ¹⁴¹. Такими же свойствами обладают и катализаторы, приготовленные на основе редкоземельных катионных форм цеолитов и окислов или сульфидов металлов VI и VIII групп периодической системы ^{142, 143}.

Гидрокрекинг высококипящих углеводородов можно проводить и на цеолитах, содержащих металлы VIII группы периодической системы ^{144, 145}.

Ценными свойствами обладают также цеолитные катализаторы реформинга ^{7, 8, 146, 147}. В отличие от платиновых катализаторов реформинга они мало чувствительны к примесям в сырье азотистых оснований. Так, они не изменялись при добавлении к реформируемой фракции азота в виде хинолина до 200 частей на миллион в течение 150 часов ⁸.

V. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Данные по применению цеолитных катализаторов показывают, что их активность определяется следующими основными факторами: природой и степенью обмена катиона в цеолите, структурой его решетки, величиной отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в нем и соответствием размеров молекул реагирующих веществ и продуктов реакции с размерами окон цеолита. Учет этих факторов позволяет сознательно подбирать цеолитные катализаторы с заданными свойствами для определенных реакций. При прочих равных условиях особенно важно соответствие размеров молекул с размерами входных окон в полости цеолитов. Так ⁶⁴, *n*-гексан (крит. диаметр 4,9 Å) и 3-метилпентан (5,9 Å) не крекируются на цеолите NaA с размером окон 4 Å. На цеолите CaA (размер окон 5 Å) превращается только *n*-гексан, тогда как 3-метилпентан не проходит в полости цеолита и не подвергается при тех же условиях изменению. При крекинге смеси *n*-гексана, 2-метил- и 3-метилпентанов на цеолите CaA превращается только углеводород нормального строения. Эти данные показывают, что цеолиты проявляют большую избирательность в отношении размеров и форм молекул, и что активные центры в цеолитных катализаторах находятся, главным образом, внутри кристаллических полостей. Отсюда и происхождение термина «внутрикристаллический катализ» ^{64, 67, 68, 78}. Внутрикристаллическая природа катализа цеолитами показана и на других примерах. Так, *n*-бутиловый спирт при 260° на цеолитах CaX (~8 Å) и CaA дегидратируется с одинаковой глубиной (~60%) ⁶⁴. Степень же превращения изобутилового спирта (крит. диаметр >5 Å) при этой температуре на цеолите CaX составляет 85%, в то время как на CaA — менее 2%. Такая же картина наблюдалась и в случае втор-бутилового спирта. Последний на CaX при 130° дегидратировался на 82%, тогда как на цеолите CaA реакция не шла. Однако при повышении температуры до 210° он дегидратировался уже на 45%. Это показывает, что в зависимости от условий и реакционной способности молекул реакция может протекать и на внешней поверхности цеолитов, хотя она составляет всего 3—5% от их общей поверхности. В этой же работе ⁶⁴ на катализаторе 0,31% Pt/CaA проведено селективное гидрирование пропилена, взятого для реакции в эквимолекулярной смеси с изобутиленом. При 343° и атмосферном давлении единственным продуктом реакции был пропан (выход ~70%), хотя оба олефина имеют одинаковую реакцион-

ТАБЛИЦА 7

Селективность действия цеолитных катализаторов

| Катализатор | Диаметр окоп цеолита, Å | Реакция | Условия | Критический диаметр молекул, Å | | Выход продуктов, % |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|---|-----------------------------------|----------|----------------------------|
| | | | | исход. вещ-ва | продукта | |
| 0,5% Pd/CaY | ~8 | изомеризация <i>n</i> -гексана | 350°, $P=30 \text{ атм}$, о.с.*=1 час ⁻¹ | 4,9 | 5,6 | изогексаны: 2,4 70,3 |
| 0,5% Pd/CaM | 4—5 | гидрирование бензола | 130°, $P=30 \text{ атм}$, о.с.=0,5 час ⁻¹ | 5,8 | 6,1 | циклогексан: 80 |
| 0,5% Pd/CaY | ~9 | | | | | 4,2 |
| 0,5% Pd/CaM | 4—5 | изомеризация циклогексана | 130°, $P=30 \text{ атм}$, о.с.=0,5 час ⁻¹ | 6,1 | — | метилциклопентан: 51,1: |
| 0,5% Pd/CaY | ~8 | | | | | 2,6 |
| 0,5% Pd/CaM | 4—5 | алкилирование бензола | 250°, $P=1 \text{ атм}$, о.с.=0,6 час ⁻¹ | 5,8 | — | кумол+полиизопр- 48,2+19,1 |
| CaY | ~8 | пропиленом | | | | пилбензолы: 1,3 |
| CaM | 4—5 | | $\frac{C_6H_6}{C_3H_6} = 2,5:1$ (мол) | | | 33,1+21,1 |
| HM | 6,6 | | | | | |
| CaY ** | ~8 | дегидратация циклогексанола | 170°, $P=1 \text{ атм}$, скорость подачи 3,87 г-мол/л·час | ~6 | 5,8 | циклогексен: 100 |
| CaM | 4—5 | | | | | 3 |
| HM | 6,6 | дегидратация этанола | 250°, $P=1 \text{ атм}$, скорость подачи 3,87 г-мол/л·час | 4,7 | 4,4 | этилен: 100 |
| CaY | ~8 | | | | | 100 |
| CaM | 4—5 | | | | | 16 |
| HM | 6,6 | | | | | 100 |

* о.с.—объемная скорость.

** Отношение SiO_2/Al_2O_3 в этом цеолите равно 3,4, в остальных случаях 4,5.

ную способность к гидрированию. Следует отметить, что *n*-олефины (пропилен, бутен-1) гидрировались уже при 25°. Результаты, полученные на индивидуальных олефинах, показали, что активные центры платины недоступны для изоолефина, вследствие чего он и не гидрируется.

Исследованию селективности цеолитных катализаторов посвящены и работы ^{85, 90, 106, 107, 122, 148–151}. При дегидратации этанола на цеолите СаА образовался, главным образом, этилен, а на цеолите СаХ в сравнимых условиях получался в основном эфир ¹⁰⁷. Возможно селективное окисление *n*-парафинов из смеси их с изомерами ^{148, 150}.

Отдельные молекулы, проникающие в поры цеолитных катализаторов, могут превращаться в различные вещества. Некоторые из этих веществ могут выйти из пор, другие же задерживаются в них. В этом случае процесс протекает своеобразно и приводит к образованию только определенных продуктов. Так, показано ⁸⁵, что хотя ароматические углеводороды в полостях цеолита СаА и образуются, но из-за своих размеров они не могут выйти из кристаллов катализатора и подвергаются дальнейшим превращениям с образованием продуктов уплотнения и кокса. Природа этих продуктов и углистых отложений исследована ⁸⁶.

Некоторые примеры молекулярно-ситовой селективности цеолитных катализаторов, взятые из работ Миначева и сотрудников ^{121, 122, 141}, сведены в табл. 7.

Однако молекулярно-ситовая селективность цеолитов проявляется не во всех случаях. Например, при гидратации окиси этилена (4,2 Å) на цеолите NaА (4 Å) образовывались этиленгликоль и полиэтиленгликоли ⁶⁷. В этом случае размер пор не определяет селективность, и реакция протекает на внешней поверхности кристаллита (во вторичной пористой структуре). Вместе с тем, селективность цеолитных катализаторов определяется не только соответствием размеров реагентов и окон цеолитов. По данным ¹³², катализатор 7,8% Ni/NaХ, полученный ионным обменом, способствует полному гидрированию *n*-октена, тогда как бензол гидрируется всего на 5%, хотя известно, что на Ni-катализаторах на носителях, содержащих 4% и более никеля, степень гидрирования бензола достигает 100% ¹⁵².

Структура цеолита может влиять в некоторых случаях и на механизм протекания процессов. Так, по мнению авторов работы ⁸¹, канальная структура синтетического морденита (Н-форма) при использовании его как катализатора крекинга способствует одновременному контакту молекул сырья с несколькими кислотными активными центрами, чем может объясняться его большая изомеризующая активность, выражающаяся в повышенном содержании в продуктах крекинга разветвленных углеводородов. Длинные поры морденита способствуют также более длительному контакту сырья с активной поверхностью, вызывая его крекинг до более простых молекул, чем это имеет место в случае аморфного алюмосиликатного катализатора.

Таким образом, геометрические факторы катализа в цеолитах сочетаются с их молекулярно-ситовыми свойствами, которые зачастую определяют не только возможность протекания процесса, но и его характер и тип образующихся продуктов.

VI. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кристаллические алюмосиликатные цеолиты подобны аморфным алюмосиликатам и катализируют многие реакции, которые ускоряются и обычными алюмосиликатами. Активность цеолитов в ряде случаев выше, чем у алюмосиликатов, причем с увеличением отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

в кристаллической решетке она растет, хотя и уменьшается их катионообменная емкость. Напротив, у природных глин наблюдается связь между катионообменной емкостью и их каталитической активностью в крекинге¹⁵³.

Водородная (и декатионированная) форма молекулярных сит ведет себя как твердая полимерная кислота и ускоряет реакции, протекание которых объясняется карбоний-ионным механизмом. Катионные же формы цеолитов могут вести себя по-разному. Так, CaX по своей способности к деалкилированию кумола, предпочтительному крекингу олефинов по сравнению с парафинами и к образованию больших количеств разветвленных углеводородов аналогичен алюмосиликату. Наоборот, NaX при использовании в крекинге дает продукты, аналогичные получаемым на чистой окиси кремния или при термическом крекинге. Как видно, замена ионов Na^+ на Ca^{2+} в цеолите одной и той же структуры X с тем же отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к резкому изменению свойств катализатора. Считается, что на цеолите NaX реакция идет по радикальному механизму, а на CaX — по карбоний-ионному⁶⁸. Другим экспериментальным фактом является неравномерность изменения активности катализаторов с увеличением степени обмена Na^+ в цеолите на многовалентные катионы^{31, 46, 121, 125, 127}. Описаны промотирующее действие воды и двуокиси углерода на цеолитные катализаторы^{110, 114–116}, а также их высокая устойчивость к примесям-ядам в сырье^{8, 89}.

Одной из первых гипотез, выдвинутых для описания механизма действия цеолитных катализаторов, было предположение Рабо и др.⁴⁶, что активными центрами в цеолитах являются отрицательно заряженные тетраэдры AlO_4^- . Такой вывод основывался на одинаковых активностях катализаторов на основе декатионированной и двухвалентных катионных форм цеолитов типа Y и низкой активности катализаторов на основе цеолитов типа X . По этой концепции, натриевая форма цеолитов неактивна в изомеризации n -алканов потому, что одновалентный катион полностью компенсирует заряд тетраэдра AlO_4^- (независимо от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите). Замена Na^+ на Ca^{2+} (одновалентного катиона на двухвалентный) в структуре X не изменяет активности катализатора вследствие симметричного расположения иона Ca^{2+} относительно двух соседних тетраэдров AlO_4^- и полной компенсации их отрицательных зарядов (отношение Si/Al в цеолите X равно $\sim 1,2$, т. е. близко к 1). В случае же цеолитов типа Y с вдвое большим отношением Si/Al , чем в типе X , Ca^{2+} , как полагали, расположен асимметрично относительно соседних тетраэдров, и энергия связи катиона с одним из тетраэдров AlO_4^- понижена (для плоскостных моделей расстояние между тетраэдрами AlO_4^- при переходе от цеолита X к цеолиту Y увеличивается с 2,6 Å до 5,2 Å). В результате такой дислокации двухвалентного катиона один из тетраэдров AlO_4^- несет отрицательный заряд, он то и является активным центром.

Аналогично объяснялась и высокая активность цеолитов, в которых Na^+ замещен на катион с валентностью больше двух. При этом предполагалось, что реакция изомеризации протекает по карбоний-ионному механизму, но каким образом отрицательно заряженный AlO_4^- возбуждает такую реакцию, оставалось неясным. Что касается катионов в цеолитах, то Рабо и сотрудники⁴⁶ на основании почти полного отсутствия каталитической активности у катализаторов с одновалентными катионами и очень низкой активности образцов многовалентных катионных форм цеолитов с низким отношением Si/Al , т. е. с большой катионной плотностью, пришли к выводу, что эти катионы вносят в каталитическую актив-

ность цеолитных катализаторов очень мало или вообще ничего. Однако такое утверждение противоречило экспериментальным данным, показавшим, что в ряде реакций каталитическое поведение различных катионных форм цеолитов заметно различается. Более того, возможность изменения каталитических свойств одного и того же кристалла путем изменения только катиона оказалась очень характерной для цеолитов и, как отмечал Вейс⁶⁸, единственной в своем роде. Природа катиона влияет не только на активность, но и на стабильность катализаторов⁴⁶. Кроме того, натриевая форма цеолита типа X активна в крекинге, дегидратации спиртов, полимеризации олефинов и др.; еще большей активностью в этих реакциях обладает цеолит CaX. Далее, авторы изложенной выше гипотезы⁴⁶ не учитывали пространственного строения цеолитов и пользовались упрощенной двухмерной моделью, поэтому выводы о расстояниях между соседними тетраэдрами AlO_4^- (следовательно и катионами) не могли быть достаточно точными.

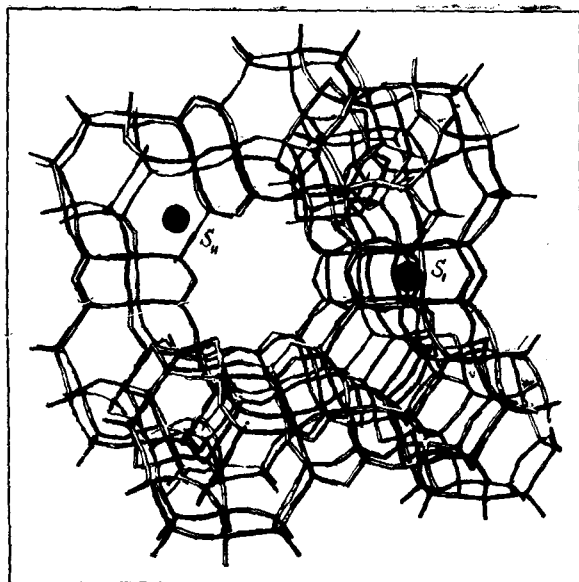


Рис. 2. Структура алюмосиликатного скелета цеолитных катализаторов типа X и Y с двумя типами катионных участков

Все эти факты привели к тому, что в более поздней работе Пиккерт, Рабо и др.³¹ выдвинули новую концепцию, по которой каталитически активными участками в цеолитных катализаторах являются катионы в низкой координации со структурными ионами кислорода. В этой работе исследованы активности ряда катионных форм цеолитов типа X и Y в реакциях крекинга и изомеризации *n*-гексана и крекинга кумола. Оказалось, что каталитическая активность ионообменных модификаций цеолитов находится в зависимости от заряда, размера и окружения катионов. Роль природы последних и степени обмена их была выяснена на основе исследования структуры решетки цеолитов X и Y. Модель структуры указанных цеолитов показана на рис. 2, где в виде черных кружочков показаны два типа катионных участков, определенных по данным рентгеноструктурного анализа монокристалла минерала фожазита, сходного с

синтетическими цеолитами X и Y³¹. Измеренная в среднем заселенность участков S_I равна приблизительно единице, а участков S_{II} — половине. В участках S_I на внутренней поверхности цеолита двухвалентные катионы имеют только трехпольную координацию к ионам кислорода, тогда как в участках S_{II} , расположенных между кислородными кольцами, они имеют шестерную координацию к ионам кислорода. Заряд двухвалентного катиона в участке S_I полностью нейтрализуется отрицательным зарядом тетраэдров AlO_4^- , с которыми он связан. С другой стороны, заряд катиона в участке S_{II} нейтрализуется только наполовину. Это вызывает различия в величинах электростатических полей, окружающих двухвалентные катионы в этих участках. Расчеты показали³¹, что напряженность поля около катионов в участках S_{II} превышает необходимую для того, чтобы вызвать значительные смещения электронов связей в адсорбированных молекулах (поле, большее чем 1 В/А, уже может вызвать существенное электронное перемещение, а в цеолите CaY в указанных участках оно превышает 6 В/А). Предполагается, что под действием поля цеолитного катиона связь C—H в молекуле *n*-парафина поляризуется в направлении C^+H^- , что приводит к образованию карбониевого иона и к реакции изомеризации³¹. Этот механизм не требует реального отщепления гидрид-иона H^- с образованием настоящего карбониевого иона. Однако реакционная способность молекул возрастает с увеличением напряженности поля.

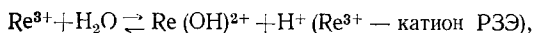
Неравномерное же изменение активности цеолитного катализатора с увеличением степени обмена Na^+ на двух-(поли)-валентные катионы связано с неравноценностью катионных участков. При ионном обмене происходит прежде всего замещение катионов в участках S_I и большая часть их заполняется двухвалентными катионами раньше, чем они начнут замещать ионы Na^+ в каталитически активных участках S_{II} . Этим авторы³¹ объясняют, почему существенное повышение каталитической активности цеолита Y наблюдается лишь после степени обмена ~45–50%. При дальнейшем увеличении глубины обмена активность цеолитного катализатора будет расти сильнее, чем линейно.

Изложенная концепция удовлетворительно объясняет большинство экспериментальных данных. Однако различие в активностях цеолитов X и Y не убедительно, так как по расчетам авторов величина поля в участках S_{II} в цеолите CaX лишь на 0,7 В/А меньше, чем в CaY. Этой небольшой разницей вряд ли можно объяснить большие различия между указанными цеолитами, что было отмечено самими авторами. Последнее, по их мнению, требует усовершенствования моделей и более точных расчетов с меньшими упрощениями и допущениями³¹.

Изложенные взгляды на природу активных центров в цеолитах вызвали ряд возражений в дискуссии на III Международном конгрессе по катализу¹¹⁶. Хиршлер предположил, что активность кристаллических цеолитов вызывается участками, подобными бренстедовским кислотным участкам, как это постулируется для случая аморфных алюмосиликатных катализаторов. Такие участки образуются благодаря присутствию в цеолитах воды, которая удерживается даже после прокаливании их при 500° (см. табл. 2, стр. 2153). Автор отмечает сходство в свойствах кристаллических и аморфных алюмосиликатов. Так, например, ионы щелочных и щелочноземельных элементов дезактивируют как водородную (декатенированную) форму цеолитов, так и аморфные алюмосиликаты, причем отравляющее влияние щелочных катионов значительно больше, чем таковое щелочноземельных катионов. По данным автора, активность кристаллических и аморфных алюмосиликатов симбатна их кислотности¹¹⁶.

Однако следует отметить, что в ряде случаев наблюдаются существенные различия в поведении цеолитов и аморфных алюмосиликатов. Например, водородная форма природного морденита как катализатор больше похожа на AlCl_3 , промотированный HCl , чем на аморфный алюмосиликат⁸³ (см. стр. 2158). Нет также прямой связи между количеством удерживаемой цеолитом воды и его каталитической активностью. Так, MgX менее активен в крекинге кумола и изомеризации алканов, чем MgY , хотя и удерживает больше воды после прокаливания при 500° (табл. 2). Поэтому Рабо и соавторы³¹ считают, что вклад протонсодержащих участков (присутствие воды рассматривается как потенциально могущее привести к их образованию) в карбоний-ионную активность цеолитов незначителен.

По данным Планка¹¹⁶, редкоземельная катионная форма цеолита Y, дегидратированная при 650° , имеет очень низкую активность в крекинге гексана при 204° ; после же обработки водой активность катализатора возрастает в несколько тысяч раз при той же температуре. По мнению автора, в основе активации цеолита водой лежит следующая реакция:



причем активной формой является протонный катализатор, а солевая форма неактивна. Аналогичное мнение было высказано в работе¹²⁰. Различие в стабильности некоторых катализаторов на основе катионных форм цеолитов X и Y объясняется, по Планку¹¹⁶, различной устойчивостью цеолитов HX и HY . Главная функция многовалентных катионов, как полагает автор, заключается в контроле расположения кислотных (H^+) участков и, как результат этого, стабильности этих участков, а главное различие между кристаллическими цеолитами и аморфными алюмосиликатами состоит в геометрии кислотных участков.

Присутствие воды в цеолитах необходимо учитывать, так как известно ее промотирующее влияние на цеолитные катализаторы, в частности, в реакции дегидратации трет-бутилового спирта¹¹⁵. Однако изложенный выше «гидролизный» механизм, по-видимому, не имеет общего значения. Трудно объяснить с такой точки зрения некоторые экспериментальные факты, например, неравномерное изменение активности цеолитов от степени обмена катионов, значительную активность одновалентных катионных форм в некоторых реакциях и др.

Шваб и Зиб⁷⁵ для объяснения природы каталитической активности цеолитов выдвинули так называемую «двухцентровую» теорию, по которой для протекания реакции, например крекинга, кроме кислотных центров, необходимо наличие в катализаторе также отрицательно заряженных центров — оснований Льюиса. Подтверждение этой точки зрения авторы видят в более легком превращении *p*-цимола по сравнению с кумолом. Действительно, наличие заместителя (CH_3 -группы), подающего электроны, в пара-положении к изопропильной группе существенно повышает общий отрицательный заряд атома углерода кольца, с которым связана изопропильная группа. Следствием этого, возможно, и является понижение энергии активации реакции крекинга, независимо от того, какой катализатор используется. Эта теория не развита детально.

Интересные данные получены с изоморфно-замещенными цеолитами. Ермоленко и Пансевич-Коляда¹⁶ показали, что на цеолите NaA идет только дегидратация этилового спирта. При нанесении на промышленный цеолит NaA окиси хрома (из хромата) получался катализатор, который также проводил преимущественно дегидратацию. Аналогично вел себя и образец $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaA}$, полученный путем смешения цеолита и свежеприготовленного, отмытого от щелочи гидрата окиси хрома, хотя он и

содержал 15,7% Cr_2O_3 . В отличие от указанных препаратов на цеолитах с изоморфно-замещенным хромом реакция шла преимущественно в направлении дегидрогенизации с образованием уксусного альдегида. Также вел себя и аморфный хромосиликат без алюминия. Однако некоторые изоморфно-замещенные цеолиты, в которых содержание SiO_2 и общее содержание Al_2O_3 и Cr_2O_3 было близко к NaA, оказались катализаторами смешанного типа и образовывали приблизительно одинаковые количества водорода и этилена. Эти данные указывают на возможность участия в некоторых процессах и тетраэдров решетки. К сожалению, авторы не исследовали поведение цеолита CrA , полученного ионным обменом. Тогда бы картина была яснее.

Интересны взгляды, развиваемые Панченковым и сотрудниками¹⁵⁴ о механизме действия алюмосиликатных катализаторов. По мнению авторов, катализ алюмосиликатами осуществляется за счет обратимого изменения координации иона металла, находящегося в кристаллической решетке материала, под действием молекулы субстрата от меньшего координационного числа к большему. Наиболее активным в них является алюминий в четверной координации. Возможно, большая по сравнению с аморфными алюмосиликатами каталитическая активность цеолитов определяется как раз тем, что в них алюминий имеет только четвертную координацию, тогда как в аморфных алюмосиликатах она может быть различной (4, 5, 6, 8).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Сасман, сб. Ионный обмен, ИЛ, М., 1951, стр. 270.
2. Р. А. Джонс, в кн.: Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки, т. 4, Гостоптехиздат, М., 1963, стр. 66.
3. Сб. Синтетические цеолиты, Изд. АН СССР, М., 1962.
4. Сб. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, «Наука», М.—Л., 1965.
5. Л. И. Пигузова, см.⁴ стр. 383.
6. Chem. a. Engng. News, **42**, 45 (1964).
7. Canad. Petro Engng., **6**, 40, 44 (1965).
8. R. L. Mays, P. E. Pickert, A. P. Bolton, M. A. Lanewala, Oil a. Gas. J., **63**, № 20, 91 (1965).
9. Ам. пат., 3013982 (1961); РЖХим., **1963**, 8л118.
10. Л. Т. Меняйло, М. Я. Клименко, З. Н. Верховская, М. М. Афанасьев, Хим. пром., **1960**, 16.
11. D. H. Stormont, Oil a. Gas J., **62**, № 15, 52, 56 (1964).
12. J. A. Rabo, P. E. Pickert, R. L. Mays, Ind. Engng. Chem., **53**, 733 (1961).
13. R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, J. Chem. Soc., **1959**, 195.
14. J. Selbin, R. Mason, J. Inorg. a. Nucl. Chem., **20**, 222 (1961).
15. Н. Ф. Ермоленко, С. А. Левина, Л. В. Пансевич—Коляда, ДАН БССР, **8**, 394 (1964).
16. Н. Ф. Ермоленко, Л. В. Пансевич—Коляда, см.⁴, стр. 171.
17. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская и др. см.⁴, стр. 146.
18. С. П. Жданов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 950.
19. Chem. Age, **87**, № 2228, 492 (1962).
20. Chem. Engng., **69**, 78 (1962).
21. Angew. Chem., **75**, 129 (1963).
22. В. А. Соколов, Н. С. Торочешников, Н. В. Жельцев, Молекулярные системы и их применение, «Химия», М., 1964.
23. D. W. Breck, J. Chem. Educ., **41**, 678 (1964).
24. R. M. Barrer, Endavour, **23**, 122 (1964).
25. М. М. Дубинин, ДАН, **159**, 166 (1964).
26. W. M. Meier, Ztschr. Kristallogr., **115**, 439 (1961).
27. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1500.
28. Ch. K. Hersh, Molecular Sieves, N. Y., Reinhold Publishing Corp., 1961.
29. В. Я. Николина, И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, Усп. химии, **29**, 1088 (1960).

30. Л. А. Алафузова, Хим. пром-сть за рубежом, вып. 8, НИИТЭХим., М., 1964, стр. 3.
31. P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Dempsey, V. Schomaker, Proc. 3rd Internat. Congr. Catalys., Amsterdam, 1965, **1**, 714.
32. R. M. Barrer, D. A. Langley, J. Chem. Soc., **1958**, 3804.
33. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, А. Е. Лукаш, Р. С. Тютюнник, см.³, стр. 49.
34. И. Е. Неймарк, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 959.
35. Р. Гриссбах, Теория и практика ионного обмена, ИЛ, М., 1963.
36. R. M. Barrer, W. M. Meier, Trans. Faraday Soc., **54**, 1074 (1958).
37. Н. Ф. Ермоленко, Л. П. Ширинская, М. В. Зарецкий, Изв. АН БССР, **1963**, 111.
38. Г. М. Панченков, А. М. Толмачев, Кинетика и катализ, **4**, 853 (1963).
39. Г. М. Панченков, А. М. Толмачев, В. А. Федоров, ЖФХ, **37**, 456 (1963).
40. А. М. Толмачев, В. А. Федоров, Г. М. Панченков, ЖФХ, **37**, 2548 (1963).
41. L. L. Ames, мл., J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 885 (1965).
42. И. Е. Неймарк, А. И. Растрененко, В. П. Федоровская, А. С. Плачинда, см.³, стр. 46.
43. R. M. Barrer, D. C. Sammon, J. Chem. Soc., **1956**, 675.
44. D. C. Freeman, мл., D. N. Stamires, J. Chem. Phys., **35**, 799 (1961).
45. К. В. Топчиева, И. Ф. Московская, В. Я. Стеценко, ЖФХ, **37**, 1883 (1963).
46. J. Rabo, P. E. Pickert, D. N. Stamires, J. E. Boyle, Actes. Congr. Internat. Catalyse, Paris, **2**, 2055 (1960).
47. Г. В. Цицишвили, Г. Д. Багратишвили и др., см.⁴, стр. 168.
48. R. M. Barrer, Brennstoff-Chemie, **35**, № 21/22 325 (1954).
49. Г. В. Цицишвили, Г. Д. Багратишвили и др., ДАН, **152**, 1136 (1963).
50. Ам. пат. 3059993 (1962); РЖХим., **1964**, 21 л. 132.
51. J. Turkevich, F. Nozaki, D. Stamires, см.³¹, стр. 586.
52. Ам. пат. 3013984 (1961); РЖХим., **1963**, 8л120п.
53. Ам. пат. 3013986 (1961); РЖХим., **1963**, 8л122п.
54. Ам. пат. 3013987 (1961); РЖХим., **1963**, 8л123п.
55. Пат. ФРГ 1145152 (1964); С. А., **61**, 3969а (1964).
56. Ам. пат. 3013985 (1961); РЖХим., **1963**, 8л121п.
57. Ам. пат. 3013983 (1961); РЖХим., **1963**, 8л119п.
58. Ам. пат. 3006863 (1961); РЖХим., **1962**, 22к124.
59. Ам. пат. 3013988 (1961); РЖХим., **1963**, 16л114п.
60. Ам. пат. 3013990 (1961); РЖХим., **1963**, 8л125п.
61. Франц. пат. 1285510 (1962); С. А., **58**, 2887b (1963).
62. Л. И. Пигузова, Х. М. Миначев, В. И. Гаранин и др., Авт. свид. СССР № 172228 (845219/23—4 от 4 июля 1963); Бюлл. изобр., **1965**, № 13, стр. 11.
63. Англ. пат. № 978261 (1964); РЖХим., **1965**, 23л182п.
64. P. B. Weisz, V. J. Frilette, R. W. Maatman, E. B. Mower, J. Catalys., **1**, 307 (1962).
65. Ам. пат. 2970968 (1961); РЖХим., **1962**, 1М208.
66. G. T. Kerr, G. C. Johnson, J. Phys. Chem., **64**, 381 (1960).
67. P. B. Weisz, V. J. Frilette, Там же, **64**, 382 (1960).
68. V. J. Frilette, P. B. Weisz, R. L. Golden, J. Catalys., **1**, 301 (1962).
69. Л. И. Пигузова, А. С. Витухина, Химия и техн. топлив и масел, **1963**, № 6, 17.
70. К. В. Топчиева, Б. В. Романовский, Хо-Ши Тхоанг, ДАН, **149**, 644 (1963).
71. Г. В. Цицишвили, Ш. И. Сидамонидзе, Ш. А. Зедгенидзе, ДАН, **156**, 1395 (1965).
72. Е. Г. Борескова, К. В. Топчиева, Л. И. Пигузова, Кинетика и катализ, **5**, 903 (1964).
73. Е. Г. Борескова, В. И. Лыгин, К. В. Топчиева, Там же, **5**, 1115 (1964).
74. Е. Г. Борескова, К. В. Топчиева, Л. И. Пигузова, см.⁴, стр. 367.
75. G. M. Schwab, R. Sieb, Naturforsch., **18a**, 164 (1963).
76. П. Н. Галич, И. Т. Голубченко и др. ДАН, **161**, 627 (1965).
77. J. Turkevich, T. Ikawa, F. Nozaki, D. Stamires, Ind. Uses Large Radiation Sources, Proc. Conf., Salzburg, Austria, **2**, 41 (1963); С. А., **61**, 7751a (1964).
78. A. H. Keough, L. B. Sand, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3536 (1961).
79. A. H. Keough, Erdöl u. Kohle, **17**, 206 (1964).
80. A. H. Keough, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, **8**, 65 (1963); С. А., **62**, 379e (1965).
81. С. Е. Adams, C. N. Kimberlin, мл., D. P. Shoemaker, см.³¹, **2**, стр. 1310.
82. Франц. пат. 1359027 (1964); С. А., **61**, 14445f (1964).

83. V. J. Frilette, M. K. Rubin, J. Catalys., **4**, 310 (1965).
84. П. Н. Галич, И. Т. Голубченко, А. А. Гутыря и др., см.³, стр. 260.
85. П. Н. Галич, А. А. Гутыря, В. С. Гутыря, И. Е. Неймарк, ДАН, **144**, 147 (1962).
86. П. Н. Галич, И. Т. Голубченко, А. А. Гутыря и др., Нефтехимия, **2**, 193 (1962).
87. П. Н. Галич, И. Т. Голубченко, А. А. Гутыря и др., сб. Нефтехимия, ред. С. Р. Сергиенко, Изд. АН ТуркмССР, Ашхабад, 1963, стр. 63.
88. П. Н. Галич, В. С. Гутыря, И. Е. Неймарк и др., сб. Нефтехимия, Изд. Наукова Думка, Киев, 1964, стр. 13.
89. C. J. Plank, E. J. Rosinski, W. P. Hawthorne, Ind. Engng. Chem., **56**, 165 (1964).
90. Ам. пат. 3140252 (1964); С. А., **62**, 6322b (1965).
91. Бельг. пат. 632455 (1963); С. А., **61**, 5433d (1964).
92. Бельг. пат. 612553 (1962); С. А., **59**, 3698h (1963).
93. Бельг. пат. 612554 (1962); С. А., **59**, 3698h (1963).
94. P. B. Weisz, J. N. Miale, J. Catalys., **4**, 527 (1965).
95. D. H. Stormont, Oil a. Gas. J., **62**, № 33, 78, 83 (1964).
96. D. H. Stormont, Там же, **62**, № 47, 50 (1964).
97. C. J. Norton, Chem. a. Ind., **1962**, 258.
98. C. J. Norton, Ind. Engng. Chem., **56**, 230 (1964).
99. C. J. Norton, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Preprints, **7**, 195 (1962); С. А., **60**, 15091h (1963).
100. Ам. пат. 3104270 (1963); РЖХим., **1965**, 15П, 129.
101. Англ. пат. 920861 (1963); С. А., **60**, 11241g (1963).
102. Ам. пат. 3158560 (1964); С. А., **62**, 7634b (1965).
103. Англ. пат. 886716 (1959); С. А., **57**, 1196e (1962).
104. C. I. Baas, I. C. Vlugter, Brennstoff-Chemie, **45**, 258 (1964).
105. D. M. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., **64**, 769 (1960).
106. Ам. пат. 3069482 (1962); С. А., **59**, 1504c (1963).
107. M. Ralek, O. Grubner, см.³¹, **2**, стр. 1302.
108. Ам. пат. 3036134 (1962); РЖХим., **1963**, 23Н30П.
109. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1722.
110. Ам. пат. 3033778 (1962); РЖХим., **1964**, 4Н97П.
111. И. Б. Рапопорт, Л. Б. Ициксон, Е. М. Хейфец, Г. В. Сидякова, Нефтехимия, **5**, 549 (1965).
112. И. Б. Рапопорт, Л. Б. Ициксон, Е. М. Хейфец, Г. В. Сидякова, Там же, **5**, 738 (1965).
113. Цирудзуми Акио, Нисимура Мотоси, Res. Repts. Nagoya Municip. Industr. Res. Inst., **1962**, № 27, 21; РЖХим., **1963**, 23Б485.
114. V. J. Frilette, G. M. Munns, мл., J. Catalys., **4**, 504 (1965).
115. B. Gourisetti, J. Cosyns, P. Lerginse, С. г., **258**, 4547 (1964).
116. См.³¹, стр. 726.
117. Ам. пат. 3028434 (1962); РЖХим., **1963**, 12Н24П.
118. Ам. пат. 2904607 (1959); С. А., **55**, 970c (1961).
119. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков и др., Авт. свид. СССР № 172309 (1964); Бюлл. изобр., **1965**, № 13, стр. 17.
120. Х. М. Миначев, Я. И. Исаков, В. И. Гаранин и др., Нефтехимия, **5**, 676 (1965).
121. Х. М. Миначев, Я. И. Исаков, В. И. Гаранин, ДАН, **165**, 831 (1965).
122. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков, Тезисы докладов Всес. совещ. по научным основам подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций, июнь, 1964; изд. АН СССР, М., 1964, стр. 58.
123. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков и др. см.⁴, стр. 374.
124. Х. М. Миначев, Я. И. Исаков, В. И. Гаранин и др., Нефтехимия, **6**, 47 (1966).
125. Х. М. Миначев, Я. И. Исаков, В. И. Гаранин, Там же, **6**, 53 (1966).
126. Х. М. Миначев, Я. И. Исаков, Нефтехимия **6**, 47 (1966).
127. Х. М. Миначев, Я. И. Исаков, ДАН, **170**, 99 (1966).
128. W. E. Addison, A. Walton, J. Chem. Soc., **1961**, 4741.
129. Ам. пат. 3089899 (1963); РЖХим., **1965**, 6Н45П.
130. Англ. пат. 943841 (1963); С. А., **61**, 5816a (1964).
131. Ам. пат. 3128317 (1964); РЖХим., **1965**, 21Н8П.
132. Н. В. Борунова, Л. Х. Фрейдлин, И. Е. Неймарк и др., см.⁴, стр. 380.
133. C. H. Riesz, H. S. Weber, J. Am. Oil Chem. Soc., **41**, 464 (1964).
134. Ам. пат. 2967159 (1961); С. А., **55**, 7826d (1961).
135. Бельг. пат. 627897 (1963); С. А., **60**, 14428e (1964).

136. А. М. Окружнов, Р. И. Измайлов, Р. А. Виробянец, Нефтехимия, **4**, 679 (1964).
137. А. М. Окружнов, Р. И. Измайлов, Р. А. Виробянец, Там же, **4**, 850 (1964).
138. J. A. Rabo, V. Schomaker, P. E. Pickert, см. ³¹, **2**, стр. 1264.
139. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Л. И. Пигузова, А. С. Витухина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 129.
140. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Л. И. Пигузова, А. С. Витухина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1001.
141. В. И. Гаранин, Кандид. диссертация, ИОХ им. Н. Д. Зелинского АН СССР М., 1965.
142. Бельг. пат. 612551 (1962); С. А., **59**, 3699с (1963).
143. Ам. пат. 3173854 (1965); С. А., **62**, 11606h (1965).
144. Бельг. пат. 638072 (1964); С. А., **62**, 8915h (1965).
145. Франц. пат. 1370385 (1964); С. А., **62**, 8915b (1965).
146. Ам. пат. 2971904 (1961); РЖХим., **1962**, 4М232.
147. Neth. Appl. № 6405402 (1964); С. А., **62**, 11609h (1965).
148. Франц. пат. 1285310 (1961); Bull. office, **1962**, № 8, 2079.
149. Бельг. пат. 615218 (1962); С. А., **59**, 9712b (1963).
150. Бельг. пат. 623126 (1963); С. А., **60**, 10464b (1964).
151. P. B. Weisz, Erdöl u. Kohle, **18**, 525 (1965).
152. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, И. Д. Рождественская, ДАН, **72**, 911 (1950).
153. Ю. А. Битепаж, ЖОХ, **17**, 199 (1947).
154. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, В. А. Тулупов, ЖФХ, **32**, 1869 (1965).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва