

УДК 542.97 : 549.67

## ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ КАТАЛИЗА НА ЦЕОЛИТАХ

*Исаков Я. И., Миначев Х. М.*

Рассмотрены важнейшие достижения в использовании цеолитов в катализе в последние годы (1977—1981 гг.) и тенденции развития исследований в этой области.

Библиография — 252 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2069
II. Расширение областей применения цеолитных и цеолитсодержащих катализаторов	2070
III. Каталитические системы на основе цеолитов новых типов	2081
IV. Катализ на полицеолитных системах	2089
V. Полифункциональный катализ на цеолитных системах	2084
VI. Цеолитные металлокомплексные катализаторы	2086
VII. Модифицирование цеолитных катализаторов	2086
VIII. Исследование структуры катализаторов, природы активных центров и механизма их действия	2089

### I. ВВЕДЕНИЕ

Систематические интенсивные исследования по использованию синтетических цеолитов в катализе ведутся уже более 20 лет. За это время усилиями многих коллективов заложены научные основы создания и приготовления цеолитных и цеолитсодержащих катализаторов; найдены факторы, определяющие их активность, селективность и стабильность в различных реакциях; разработаны эффективные способы регулирования свойств разнообразных контактов; выявлены широкие возможности применения цеолитных систем в каталитических процессах; достигнуты значительные успехи в выяснении природы активных центров и механизма действия отдельных систем в реакциях различного типа; созданы новые эффективные катализаторы, в том числе полифункциональные, для многих процессов нефтепереработки и нефтехимии; предложены принципиально новые процессы, основанные на использовании особенностей строения цеолитов (селектоформинг, депарафинизация масел и др.); освоены промышленное производство и эксплуатация цеолитных катализаторов в ряде химических процессов. Важным для практики следствием проведенных исследований явилась также выработка рекомендаций по подавлению «паразитарной» каталитической активности цеолитных адсорбентов, которая проявлялась при их использовании в осушке и очистке олефинов и других реакционноспособных соединений (формальдегид и т. п.)

Результаты выполненных в этой области работ обобщены в ряде монографий, сборников, обзоров [1—19]. Интенсивные исследования продолжаются. Выявляются все новые возможности применения цеолитов в катализе. Ведется целенаправленный поиск и синтез цеолитных материалов, необходимых для решения важнейших научных и технических задач современной химии. Фронт исследований весьма широк; ежегодно публикуется свыше 250 статей и большое количество патентов, посвященных различным аспектам создания, изучения и применения цеолитных катализаторов. Объем информации растет очень быстро, что делает весьма целесообразным периодическое рассмотрение накопленного материала и анализ тенденций развития исследований и разработок в данной области гетерогенного катализа, которая приоб-

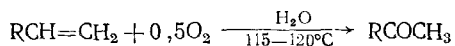
рела большое научное и практическое значение. Настоящий обзор посвящен такому анализу на материале работ, опубликованных в 1977—1981 гг. Результаты более ранних исследований привлекаются лишь по мере необходимости.

## II. РАСШИРЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ЦЕОЛИТНЫХ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Установление эффективности цеолитов как катализаторов и компонентов различных каталитических систем в самых разнообразных химических превращениях (см., например, [1, 2, 5, 8]), а также открытие реакций, специфических только для кристаллических алюмосиликатов, как, например, синтез этильных и винильных производных ароматических соединений конденсацией  $\text{ArCH}_3$  с метанолом или формальдегидом на K-, Rb- и Cs-формах синтетических фожазитов (цеолитов X и Y) [20—23] и др. [2, 5, 8], стимулировали поиск новых областей применения этих материалов в катализе. Результатом изысканий, проведенных в последние годы, явилось прежде всего существенное расширение круга реакций, ускоряемых цеолитными системами.

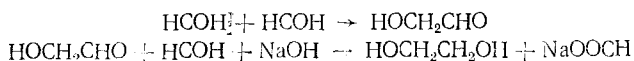
### 1. Органические реакции

В работах [24—29] установлено, что на ионообменных и пропиточных цеолитных катализаторах, содержащих катионы  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , в присутствии паров воды можно с высокой селективностью осуществлять окисление низших олефинов в карбонильные соединения

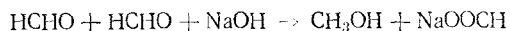


Такие особенности катализа, как необходимость одновременного присутствия в контактах ионов палладия и меди (наибольшая эффективность достигается при отношении  $\text{Cu}^{2+}:\text{Pd}^{2+} \approx 6:1$  [24]), дезактивация  $\text{PdCuNaY}$  при обработке водородом ( $400^\circ\text{C}$ ) и восстановлении  $\text{M}^{2+}$  до металлов, важная роль воды в обеспечении селективности и стабильности катализаторов, снижение скорости окисления олефинов в ряду: *этилен* > *пропилен* > *бутен-1* > *цис-бутен-2*  $\approx$  *транс-бутен-2*, совпадающим с аналогичным рядом в гомогенно-каталитическом окислении  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  с  $\text{CuCl}_2\text{—PdCl}_2$ , и др. [24—29], привели к выводу, что основные стадии реакции окисления олефинов, в частности  $\text{C}_2\text{H}_4$  в ацетальдегид, на цеолитных системах сходны с установленными для растворов солей Pd и Cu [30]. На основании полученных данных цеолитные катализаторы окисления низших олефинов в карбонильные соединения можно отнести к классу гетерогенизированных металлокомплексных контактов. Этот вывод имеет принципиальное значение и открывает новое направление научного поиска.

Синтез этиленгликоля из формальдегида катализируют цеолиты NaX, CaA, Na-морденит [31]. Конденсация проводится в присутствии NaOH и протекает по схеме:



Одновременно протекает реакция Канниццаро:



Наличие в реакционной смеси NaOH препятствует образованию свободной муравьиной кислоты, разрушающей катализатор. В случае Na-морденита конверсия НСОН составила  $\sim 100\%$ , селективность образования гликолевого альдегида  $\sim 75\%$  ( $\sim 24\%$  НСОН превратилось в  $\text{СН}_3\text{ОН}$  и  $\text{НСООН}$ ,  $<1\%$  в сахара). Описанный синтез интересен как пример типичного основного катализа цеолитными системами.

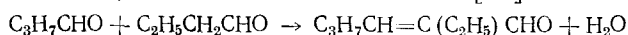
ТАБЛИЦА 1

Зависимость конверсии *n*-масляного альдегида в 2-этилгексеналь (%) на цеолитах типа X и Y от их состава и условий реакции [32]

Цеолит	Без газа-носителя	В токе Н <sub>2</sub>	В токе СО <sub>2</sub>	Цеолит	Без газа-носителя	В токе Н <sub>2</sub>	В токе СО <sub>2</sub>
NaX ( <i>x</i> =2,5)	45,5	42,2	29,8	0,13 HNaX	24,9	16,8	14,3
0,75 KNaX	53,0	48,2	41,6	0,13 BaNaX	27,8	24,2	19,1
0,65 RbNaX	49,0	46,4	44,6	0,13 NiNaX	34,8	29,5	23,7
0,65 CsNaX	51,6	48,1	46,9	NaY ( <i>x</i> =4,4)	23,2	17,4	12,5
0,13 CaNaX	27,5	17,9	13,9	0,70 KNaY	35,8	33,0	28,5
0,81 CaNaX	17,2	13,7	9,1	0,70 RbNaY	35,3	30,4	30,0

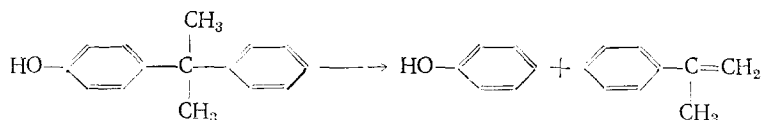
Примечания:  $v=1$  ч<sup>-1</sup>; C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O : H<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)=1 : 0,8. Для реакции на цеолитах MNaX температура составляет 125°С, на MNaY она равна 200°С. Здесь и далее числа перед катионами в символе цеолитов указывают степень обмена Na<sup>+</sup> на M<sup>n+</sup> в долях; *x* — мольное отношение SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *v* — объемная скорость (отношение объемов жидкого реагента, поданного за 1 час, к объему катализатора); соотношение реагентов приводится везде мольное.

Другим примером такого катализа может служить изученная нами кротоновая конденсация *n*-масляного альдегида [32]:



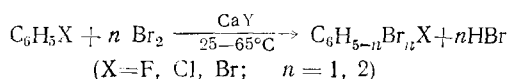
При атмосферном давлении и 100—200°С на цеолитах X и Y бутираль с высокой (97—100%) селективностью превращается в 2-этилгексеналь, причем в отличие от многих других реакций (алкилирование, диспропорционирование, олигомеризация, изомеризация и т. д.) [33] в этом случае M<sup>+</sup>-формы фожазитов намного активнее образцов, содержащих катионы M<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> и обладающих свойствами твердых кислот (табл. 1). Двуокись углерода, интенсифицирующая реакции карбоний-ионного типа, ускоряемые цеолитами [19], оказывает отравляющее действие на катализаторы. Эти результаты и полученные ранее данные [34] указывают на то, что активность фожазитов в обсуждаемой реакции связана с их основными свойствами.

Показана эффективность цеолита NaX как катализатора разложения *n*-кумилфенола с образованием фенола и  $\alpha$ -метилстирола [35]. Наибольшая конверсия исходного вещества наблюдалась при 400°С. Полагают [35], что реакция



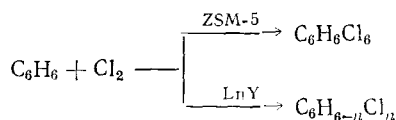
идет по радикальному механизму. Деалкилирование *n*-кумилфенола предложено использовать в качестве теста при исследовании катализаторов с различной природой активных центров [35].

Интересные особенности каталитического действия цеолитов выявлены в реакциях галогенирования ароматических соединений. В [36] установлена способность цеолитов типа X ускорять хлорирование толуола и галогенбензолов с образованием *пара*- и *орто*-замещенных производных, соотношение которых существенно выше, чем для обычных катализаторов хлорирования, в частности FeCl<sub>3</sub>. Показано [37], что цеолиты Y являются селективными катализаторами бромирования галогенбензолов:



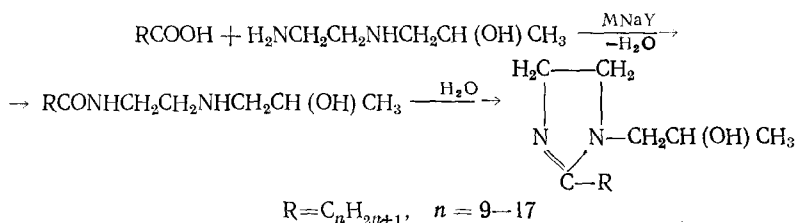
При определенных условиях предварительной обработки и использования контактов удавалось получать продукты монобромирования, обогащенные *пара*-изомером. Согласно [38], при газофазном хлорировании бензола (175°С) на цеолитах Y, как и на аморфном алюмосиликате (Al—Si), образуются почти исключительно хлорбензолы — продук-

ты замещения H на Cl, тогда как на ZSM-5, ZSM-11, силикалите, Н-мордените и  $\text{SiO}_2$  образуется главным образом гексахлорциклогексан — продукт присоединения Cl (табл. 2).



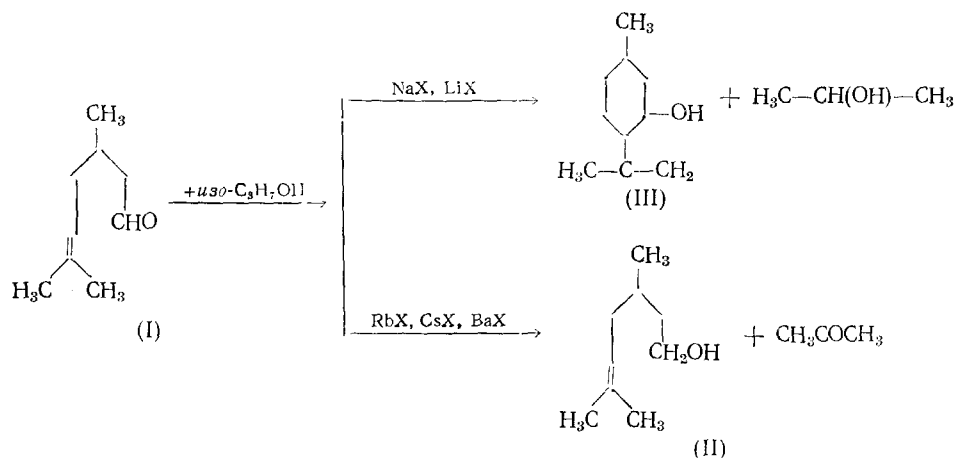
Специфичность каталитического действия высококремнистых цеолитов и  $\text{SiO}_2$  объяснена тем, что они способствуют преимущественно гомолитической диссоциации хлора, что приводит к радикальному процессу присоединения Cl, в то время как материалы, содержащие значительные количества алюминия (и кислотных OH-групп), благоприятствуют ионному процессу с образованием продуктов электрофильного хлорирования [38].

Показана эффективность цеолитов MgY, AlY, GaY и InY как катализаторов конденсации  $\beta$ -оксипропилендиамин с карбоновыми кислотами



с образованием 1-оксипропил-2-алкилимидазолинов, на основе которых получают поверхностно-активные вещества, которые находят широкое применение [39]. Наибольшей активностью обладают цеолиты  $\text{M}^{3+}\text{NaY}$ ; при их использовании выходы 1-оксипропил-2-нонил-2-имидазолина составляли 50—55% (при 160—220° C). Установлено, что в этой реакции активны кислотные центры с  $H_0 = -(3 \div 8,2)$ .

К важным выводам привели результаты, полученные при изучении реакции цитронеллала (I) с изопропанолом



Показано [40], что в зависимости от катализатора взаимодействие протекает по двум направлениям: с образованием цитронеллола (II) — продукта восстановления карбонильной группы (I), либо изопулегола (III) — продукта циклизации исходного альдегида. Последнее реализуется в присутствии цеолитов LiX и NaX — относительно крупнопористых, позволяющих молекулам (I) принимать благоприятную для замыкания цикла конфигурацию; реакция идет с селективностью (S), близкой к 100%. Введение в фожазит крупных катионов  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r > 1,3 \text{ \AA}$ ) приводит к сужению каналов в структуре алюмосиликата, и

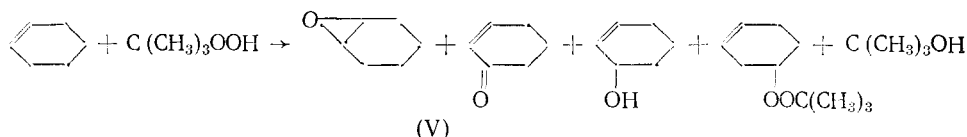
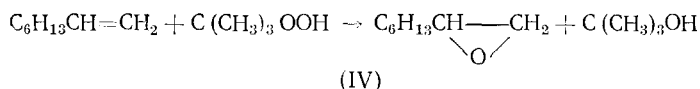
ТАБЛИЦА 1

Хлорирование бензола на цеолитных катализаторах [38]  
( $175 \pm 5^\circ \text{C}$ ,  $\text{Cl}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 5 : 1 : 10 : 1$ )

Катализатор	Конверсия $\text{C}_6\text{H}_6$ , %	Продукты присоединения, %	Продукты замещения, %
NaH-ZSM-5	98	90	10
H-ZSM-5	86	87	13
Ce-ZSM-5	90	81	19
NaH-ZSM-11	86	72	28
Силикалит	97	96	4
H-морденит	91	84	16
LnY(SK-500)	100	3	97
Al-Si	94	7	93
$\text{SiO}_2$	82	72	28

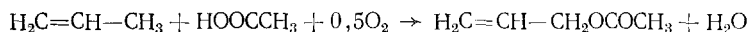
это, как полагают [40], вынуждает молекулы (I) находиться преимущественно в мало изогнутой конфигурации, что наряду с другими факторами способствует селективному ( $S = 85 \div 90\%$ ) восстановлению (I) в непредельный спирт (II). Таким образом, изменяя размеры и геометрию окон и полостей цеолитов и, как следствие, стерические факторы взаимодействия реагентов, можно контролировать селективность реакций на соответствующих катализаторах.

Эпоксидирование олефинов гидроперекисью трет-бутила протекает по схеме:



В этих реакциях активны цеолиты X и Y, содержащие катионы переходных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и др.) [41]. Одновременно протекают разложение исходной гидроперекиси и другие побочные реакции. Селективность зависит от многих факторов и может достигать 50% (в [41] значения  $S$  изменялись в пределах 8,9—20,4% по (IV) и 6,9—51,2% по (V)). Эпоксидирование происходит с участием ионов переходных металлов, очевидно, по радикальному механизму, который аналогичен механизму для комплексов переходных элементов и их оксидов [41].

Миначев, Нефедов и сотр. [42] установили эффективность цеолитных катализаторов в окислительном ацетоксилировании пропилена в аллилацетат — промежуточный продукт для ряда важных промышленных органических синтезов.

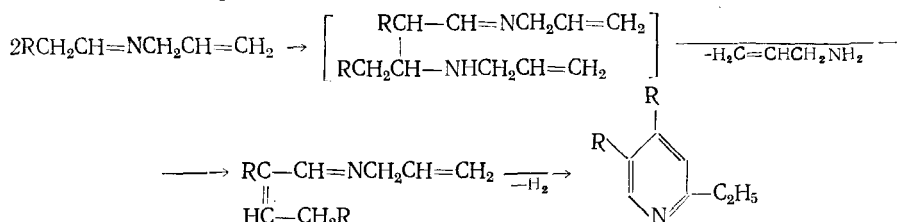


Лучшими являются биметаллические PdCu-системы. Их свойства зависят от природы обменного катиона в цеолите и типа структуры алюмосиликата. Зависимость активности и селективности металлцеолитных катализаторов (1% Pd, 0,6% Cu) в реакции ацетоксилирования пропилена от их состава [42] при 1 атм,  $180^\circ \text{C}$ , объемной скорости подачи газовой смеси  $2333 \text{ ч}^{-1}$  и  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{O}_2 = 6 : 1 : 0,5$  показана ниже:

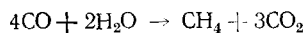
Цеолит	LiY	NaY	KY	CsY	K, Na-эрионит	Na-морденит
Выход, г/л кат. ч	25,6	30,0	35,6	38,4	70,5	28,6
$S$ , %	36,1	39,5	43,2	9,6	92,3	71,2

Наибольшей активностью и селективностью обладают катализаторы приготовленные на основе K, Na-эрионита. Достигнутые с их применение

На цеолитах  $\text{NiNaY}$ ,  $\text{CoNaY}$ ,  $\text{CrNaY}$  и  $\text{FeNaY}$  осуществлена *гетероароматизация азаолефинов* с образованием алкилпиридинов (выходы до 45—50% от теоретического) [43]

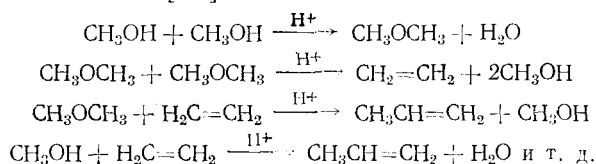


Благодаря применению цеолитных катализаторов получили развитие *синтезы на основе окиси углерода*. Показана возможность конверсии  $\text{CO} + \text{H}_2$  в ароматические углеводороды [44] и низкомолекулярные олефины [45, 46], а  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  в метан [47, 48].


$$n \text{ CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_2)_n + n \text{ H}_2\text{O}$$

$$n = 2, 3, 4$$

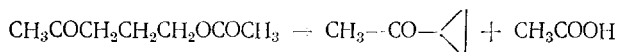
В этом процессе эффективны различные каталитические системы (см., например, [49—57]), в том числе на основе цеолитов типа А и AW-500 [53], X в Мп-форме [51], деалюминированного Н-эрионита [52], ZSM [49, 50, 57]. Механизм реакции зависит, по-видимому, от природы катализатора. На Н-ZSM-5 метанол может превращаться с учетом  $H^+$ -кислотных центров по схеме [57]:



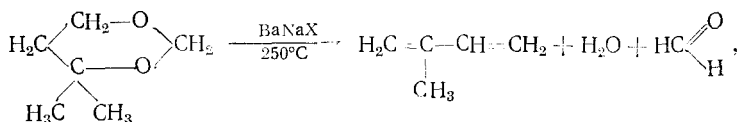
В случае металлцолитных катализаторов вероятен маршрут превращения, включающий дегидрирование  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в формальдегид, конденсацию  $\text{HCON}$  и дегидратацию продукта [53].

Научный и практический интерес представляют также следующие реакции, в которых установлена эффективность цеолитных катализаторов:

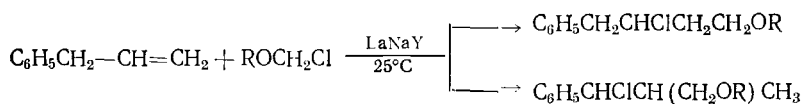
1) синтез метилциклопропилкетона из ацетопропилацетата [58]:



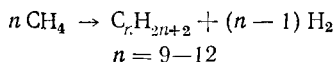
2) разложение 4,4-диметилметаднокса с получением изопрена [59]:



3) присоединение  $\alpha$ -галогенэфиров к несимметричным олефинам [60]:



4) синтез высших алканов из метана [61]:



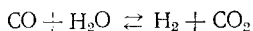
Кроме того, цеолитные катализаторы эффективны в различных реакциях окислительного дегидрирования [62], в реакциях глубокого окисления хлорорганических соединений ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{ClCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ), которые важны для очистки газовых выбросов от вредных веществ [63]. Этот далеко не полный перечень реакций, изученных на цеолитных системах в последние годы, свидетельствует о широчайших возможностях применения цеолитов в органическом синтезе.

## 2. Неорганические реакции

Значительное внимание, уделяемое изучению свойств цеолитных и цеолитсодержащих катализаторов в неорганических реакциях, объясняется относительной простотой многих реакций и удобством их использования для выяснения природы активных центров и механизма действия различных систем, практической значимостью ряда реакций, в частности в связи с проблемой очистки окружающей среды, а также успехами, достигнутыми в промышленном применении катализаторов на основе морденита в процессе восстановления окислов азота аммиаком [64, 65].

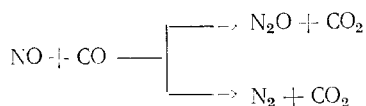
Кроме ранее исследованных реакций изотопного обмена H на D; окисления  $\text{H}_2$ , CO, NO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , NOCl; синтеза  $\text{NH}_3$ ; разложения перекиси водорода, озона, гидразина, сероокиси углерода; взаимодействия CO с  $\text{SO}_2$  с образованием COS и  $\text{CO}_2$  [2], орто-пара-конверсии водорода [66], восстановления NO аммиаком [67—70] в последние годы стал известен ряд новых процессов.

*Конверсия CO с водяным паром*



Катализаторами этой реакции являются комплексы рутения  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_x(\text{OH})_y(\text{CO})_z]^{n+}$  с  $n < 3$  в цеолитах типа фожазита, которые образуются в процессе активации  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]^{3+}\text{NaX}$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]^{3+}\text{NaY}$  в присутствии CO при 240—280°С [48]. Их активность выше, чем у промышленного низкотемпературного катализатора на основе меди.

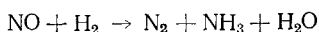
*Восстановление NO окисью углерода*



катализируют цеолиты, содержащие переходные элементы — Ni, Co, Cu, Cr [71], Rh [71, 72], Ru [73]. В зависимости от состава катализатора, вида его предварительной обработки и условий использования взаимодействие может протекать с образованием либо  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , либо  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Согласно [71], существуют по меньшей мере три температурные области, в которых закономерности восстановления NO различны. При низких температурах (200—300°С) получается  $\text{N}_2\text{O}$ , катализаторы постепенно дезактивируются; при температуре выше 350°С происходит полное восстановление NO до  $\text{N}_2$ . Для RhY обнаружено образование комплекса  $[\text{Rh}^+(\text{CO})_2\text{NO}]^+$ , который, как предполагается, является реакционноспособным промежуточным продуктом реакции восстановления NO до  $\text{N}_2\text{O}$  [72]. Отмечено, что состав продуктов взаимодействия

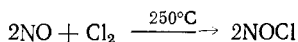
NO с CO и влияние температуры существенно различны для ионов Rf в цеолите и в случае нанесенного металлического родия [72].

*Восстановление NO молекулярным водородом*



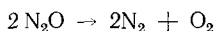
ускоряют цеолиты NiY и фталоцианиновые комплексы Ni в фожазитовой матрице (PcNiY), а цеолиты CuY, CoY, PсCuY и PсCoY практически неактивны [74]. Селективность процесса определяется температурой реакции и характером лигандного окружения катионов переходного металла. На PсNiY образуется только NH<sub>3</sub>, тогда как на катализаторе Ni<sup>0</sup>/HNaY, полученном восстановлением NiNaY водородом при 550°С, образуется только N<sub>2</sub>. В случае цеолита NiY, обработанного H<sub>2</sub> в течение 3 ч при 350°С, конверсия NO при 100°С составила 100%, 62% NO превратилось в NH<sub>3</sub> и 38% в N<sub>2</sub>.

*Синтез нитрозилхлорида из окиси азота и хлора*



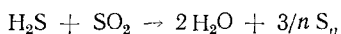
изучен на катализаторах, полученных прогреванием NH<sub>4</sub>NaY при 260, 350, 450 и 550°С [75]. Наибольшую активность проявил образец, прокаленный при 550°С. Отмечена корреляция скорости реакции с числом льюисовских кислотных центров в алюмосиликатах.

*Разложение закиси азота*



катализируют цеолиты типа Y, L, морденита, содержащие катионы переходных металлов [76—79]. При этом CuNaY и CoNaY эффективнее, чем NiNaY, а атомная каталитическая активность NiKL выше, чем у систем NiNa — морденит и NiNaY, имеющих близкие значения степени обмена Na<sup>+</sup>(K<sup>+</sup>) на Ni<sup>2+</sup>.

*Восстановление SO<sub>2</sub> сероводородом (реакция Клауса).*



В этой реакции активность цеолитов NaX и NaY соизмерима с активностью промышленного катализатора (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а активность NaX, пропитанного 2% NaOH, превосходит ее [80, 81]. Реакция имеет нулевой порядок по SO<sub>2</sub> и 0,5 — по H<sub>2</sub>S. С применением ИК-спектроскопии установлено, что H<sub>2</sub>S диссоциирует на поверхности катализатора гетеролитически (H<sub>2</sub>S ⇌ HS<sup>−</sup> + H<sup>+</sup>), что согласуется с порядком 0,5 по сероводороду. Согласно [81], реакция протекает не на H<sup>+</sup>-кислотных центрах, а на центрах основной природы.

Таким образом, получены новые доказательства существования больших возможностей применения цеолитных каталитических систем для осуществления разнообразных химических превращений.

### 3. Цеолиты в процессах пиролиза

Перспективной областью использования цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК) являются процессы пиролиза. Так, при термическом разложении пропановой фракции максимальный выход этилена (40 масс.%) достигнут при 850°С, в присутствии же ЦСК такой выход C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> наблюдался при 715°С, т. е. на 135 град ниже, а выход этилена при 760°С составлял 49,5 масс.% [82]. Кроме того, под влиянием ЦСК значительно возрастает селективность процесса в отношении образования целевого продукта.

Аналогичные результаты получены в процессах пиролиза низкокачественных бензинов в присутствии цеолитов и ЦСК [83, 84]. Согласно [83], на катионных формах морденита можно получать олефины с более высокими выходами, чем на цеолитах NaA, NaX, NaY, шабазите или K, Na-эрионите. Активность катализаторов и селективность их действия существенно зависят от природы обменного катиона M<sup>n+</sup>. Как видно из табл. 3, наибольшее количество газообразных продуктов и



ТАБЛИЦА 3

Пиролиз низкокачественного бензина (о. ч. 42) на катионных формах морденита [83] ( $T=600^\circ\text{C}$ ,  $v=1\text{ ч}^{-1}$ )

Катионная форма цеолита	$c_1$ , %	$[C_2, C_4]$ , %	$\alpha$	$c_2$ , %
Li	25,0	57,2	1,44	8,1
Na	78,7	47,5	1,16	5,5
K	49,5	38,2	0,8	5,7
H	55,0	57,3	1,39	7,2
Co	80,0	66,6	3,37	7,0
Ni	81,2	68,8	2,63	6,0
Mn	40,6	51,7	1,29	6,6
MnH	50,4	75,9	3,6	5,7

Обозначения:  $c_1$  и  $c_2$  — выходы газа и кокса соответственно.  $[C_2, C_4]$  — содержание олефинов в газе,  $\alpha$  — отношение олефин : парафин.

алкенов  $C_2-C_4$  дают Ni-морденит и Co-морденит. Среди Mn-, H- и MnH-форм цеолита, для которых выходы газообразных продуктов близки, катион-декатонированный образец выделяется большей избирательностью в отношении образования олефиновых углеводородов. Эти различия объясняются, вероятно, неодинаковой локализацией катионов  $M^{2+}$  в Mn- и MnH-морденитах и различными кислотными характеристиками катализаторов. Осуществлена также газификация полиэтилена в присутствии цеолита CaX [85].

Этими первыми работами положено начало важному направлению использования цеолитных катализаторов в процессах пиролиза, развитие которого будет тесно связано с синтезом и вовлечением в исследования новых термостабильных материалов.

#### 4. Цеолиты — катализаторы и адсорбенты

Большое будущее, как нам представляется, принадлежит применению цеолитов в каталитических процессах в качестве адсорбентов (либо в качестве и катализаторов, и адсорбентов). Речь идет об использовании молекулярно-ситовых свойств цеолитов для селективной адсорбции одного из продуктов реакции и смещения равновесия в химических превращениях. Эффективность такого подхода показана на

ТАБЛИЦА 4

Синтез диэтилацетата циклогексанола с применением цеолитных катализаторов и адсорбентов [94]

Катализатор	$t_a$ , $^\circ\text{C}$	Адсорбент	$\tau_{50\%}$ , мин	$\eta$ , %	$\tau$ , мин
0,62 CeNaY	200	—	180	52	240
0,62 CeNaY	200	CeNaY *	14	71	60
0,62 CeNaY	200	KA	13	99,9	45
0,61 LaNaY	200	KA	19	99,9	60
LnY	200	KA	34	99,9	120
SK-500 (LnHY)	200	KA	11	99,9	45
0,67 NH <sub>4</sub> NaY	340	KA	20	99,9	105
0,68 MgNaY	400	KA	—	3,1	150
0,75 CaNaY	400	KA	90	99,9	250

Примечание. Смесь циклогексанола (0,05 моля) и этанола (0,2 моля) в *n*-гексане (75 мл) исследовали с катализатором (1 г) и порошкообразным KA (10 г) при  $0^\circ\text{C}$ :  $t_a$  — температура активации катализатора,  $\tau_{50\%}$  — время достижения 50%-ной конверсии циклогексанола,  $\eta$  — конечная его конверсия.

\* В данном случае взято 14 г цеолита 0,62 CeNaY для ускорения реакции и смещения равновесия.

примере синтеза сложных эфиров из карбоновых кислот и спиртов с удалением воды молекулярными ситами КА, NaA, CaA [86—89]; перестерификации сложных эфиров  $\text{RCOOR}^1 + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}^2 + \text{R}'\text{OH}$  с избирательной адсорбцией  $\text{R}'\text{OH}$  [90—92]; при получении ацеталей и кеталей [93, 94]. Таким путем удалось получить целевые продукты с выходами  $\geq 90\%$  (в ряде случаев количественными) даже в случае пространственно-затрудненных реагентов. Адсорбент можно суспендировать в реакционной смеси либо помещать в патрон аппарата Сокслета [90]. Сопоставление методов удаления  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{R}'\text{OH}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) азеотропной отгонкой и адсорбцией цеолитами показало, что во втором случае получаются более высокие выходы продуктов за более короткое время [91].

Особый интерес представляет использование цеолитов (одного и того же или различного типов и состава) в качестве катализатора и адсорбента одновременно. В табл. 4 приведены данные [94], полученные в синтезе диэтилацетала циклогексанола в присутствии цеолитов  $\text{M}^{n+}\text{NaY}$  как катализаторов и  $\text{CeNaY}$  и КА как адсорбентов. Видно, что с КА реакция протекает до конца, одновременно сокращается время, за которое происходит количественное превращение циклогексанола; КА как адсорбент лучше, чем  $\text{CeNaY}$ .

### 5. Промышленное применение цеолитных катализаторов

Значительные успехи достигнуты в последние годы в промышленном катализе на цеолитных системах. Разработаны новые катализаторы для процессов крекинга [14, 95—102], гидрокрекинга [18, 103], селективного гидрокрекинга («селектоформинга») [17, 18, 104—107] нефтяных фракций, изомеризации ароматических углеводородов  $\text{C}_8$  («октафайнинга») [108, 109], изомеризации *n*-парафинов [110, 111], в которых цеолитсодержащие композиции уже применялись. Возрос масштаб производства и потребления катализаторов, расширился их ассортимент. Стало возможным вовлекать в переработку новые виды сырья.

*Каталитический крекинг* — основной по масштабам потребитель катализаторов. В настоящее время в капиталистических странах производится 220 тыс. тонн цеолитсодержащих катализаторов крекинга в год, из них 200 тыс. тонн — для установок с кипящим слоем [18]. Созданы катализаторы, которые снижают образование кокса и газа и выбросы окислов серы из регенератора [98, 99], способствуют окислению окиси углерода, содержащейся в дымовых газах регенераторов крекинга в кипящем слое — это достигается путем введения небольших количеств ( $< 0,001\%$ ) благородных металлов [95, 96]. Разработаны композиции, эффективные при переработке тяжелого сырья, стойкие к отравлению металлами и повышающие октановые числа (о. ч.) получаемых бензинов [14, 18, 99]. Все они основаны на цеолитах типа Y, которые применяются в ультрастабильной, редкоземельной ( $\text{LnY}$ ) и магний-редкоземельной модификациях ( $\text{MgLnY}$ ). Недавно предложены полицеолитные системы, включающие наряду с фожазитами цеолиты других типов (ZSM, морденит, эрбонит, феррьерит), которые позволяют более тонко регулировать состав образующихся продуктов, в частности, повышать выходы пропилена и бутилена [18]. Дальнейшие разработки в этой области будут идти, очевидно, в направлении повышения устойчивости катализаторов по отношению к различным воздействиям, в том числе к влиянию примесей в сырье, улучшения селективности катализаторов, максимального использования их возможностей.

*Гидрокрекинг* — второй процесс, в котором широко применяются цеолитные катализаторы (годовое потребление превысило 1000 тонн, с их помощью перерабатывается  $\sim 50\%$  сырья, подвергаемого гидрокрекингу [18]). Все они основаны на цеолитах Y, в качестве гидрирующего компонента используются Co, Mo, W, Pt, Pd. Применение катализаторов разнообразно и непрерывно расширяется [103, 112, 113]. Подробнее о существующих в СССР и за рубежом процессах гидрокрекинга, в кото-

рых используются цеолитсодержащие катализаторы, а также о процессах, разработанных и предлагаемых для промышленности, см. [103].

*Селективный гидрокрекинг (селектоформинг) n-парафинов* (главным образом,  $C_5$ — $C_9$ ) из смесей с изопарафиновыми и ароматическими углеводородами предназначен для облагораживания (увеличения о. ч.) риформинг-бензинов с одновременным получением сжиженного нефтяного газа (смеси пропана и бутана). В этом процессе используется катализатор, обладающий молекулярно-ситовым действием, который готовят из природного эрионита (это пока единственный пример промышленного применения катализатора из природного цеолита) [17, 18], либо из его синтетического аналога [104, 105] и металла (Ni, Mo). Показана возможность использования и катализаторов на основе узкопористого синтетического морденита [114, 115]. Селективным гидрокрекингом бензина каталитического риформинга, бензина-рафината и их смеси на металл-цеолитном катализаторе удается получать базовый компонент с о. ч. 95, при добавлении к которому  $\leq 15\%$  изопентана получается неэтилированный бензин АИ-93 [106]. При этом за счет вовлечения в переработку низкооктановых рафинатов снижается (на  $\sim 20\%$ ) расход прямогонного сырья при производстве бензина марки АИ-93 [106].

*Изомеризация n-алканов* (пентан-гексановых фракций нефти и газовых бензинов, а также легких бензинов). В этом процессе получают высокооктановые компоненты моторных топлив — изопарафиновые углеводороды. Согласно [116], полная изомеризация нормальных парафинов фракции с концом кипения при  $71^\circ\text{C}$  в сочетании с каталитическим риформингом обеспечивает повышение о. ч. бензина на 20 пунктов и дает продукт, сбалансированный по о. ч. узких фракций. Цеолитный катализатор изомеризации (Н-морденит, содержащий небольшое количество благородного металла) эксплуатируется с 1970 г. (процесс Хайзомер [117]); в настоящее время он используется уже на десяти установках [18]. Разработаны и нашли промышленное применение также различные модификации катализаторов Pt-цеолит Y [111], в 1980 г. введен Лёйна-контакт 8852 состава Pt/LnCaY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [111].

*Изомеризация ароматических углеводородов C<sub>8</sub>* (промышленных смесей ксилолов и этилбензола) проводится под давлением водорода в присутствии металл-цеолитных систем. Высокой активностью и стабильностью в этом процессе, цель которого — максимальное получение *n*-ксилола, обладает катализатор Pt-деалюминированный Н-морденит — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [108]. Новейшие катализаторы основаны на цеолитах типа ZSM-5 [17, 18, 118]. Их особенность — высокое отношение активностей в реакциях изомеризации и диспропорционирования алкилбензолов, которое составляет  $\sim 1000$  (для морденитовых катализаторов оно близко к 70, для фожазитовых составляет 10—20) [118]. Это обеспечивает получение *n*-ксилола с не достигавшимися ранее выходами при ослаблении основных побочных реакций.

Начата промышленная эксплуатация цеолитных и цеолитсодержащих катализаторов в ряде других приведенных ниже процессов.

*Алкилирование бензола этиленом*. В этом процессе для получения этилбензола, перерабатываемого в стирол, который потребляется в производстве пластмасс и синтетических каучуков, в качестве катализатора использовался до последнего времени хлористый алюминий. Проблемы, связанные с применением AlCl<sub>3</sub>, общеизвестны. Уже много лет ведутся работы, направленные на замену AlCl<sub>3</sub> твердыми контактами, отвечающими современным требованиям, в том числе в отношении охраны окружающей среды и улучшения санитарных условий на соответствующих производствах. Было предложено и немало цеолитных катализаторов [1, 2, 5, 8]. Но лишь в 1977 г. в промышленном масштабе осуществлен синтез этилбензола по технологии фирмы «Баджер» с применением катализатора на основе цеолита ZSM-5, разработанного корпорацией «Мобил ойл» [119—121]. Этот катализатор не вызывает коррозии оборудования, инертен к примесям в сырье, не требует специальных условий хранения. В процессе нет вредных выбросов в атмосферу, сточных вод.

По данным [121], общая мощность действующих и проектируемых установок составляет 335—465 тыс. тонн этилбензола в год.

*Каталитическая депарафинизация дистиллятов и масел* осуществляется на бифункциональных металлцеолитных системах и применяется для получения низкосажающих топлив и базовых масел [122—125]. Лучшими катализаторами депарафинизации нефтяного сырья являются Pt- или Pd-содержащие деалюминированные H-мордениты [124]. Они эффективно превращают лишь парафиновые углеводороды с нормальным или слабо разветвленным строением, а сернистые и азотистые соединения, ароматические углеводороды изменяют мало. При этом важно, что на M<sup>0</sup>/H-морденитах происходит главным образом расщепление алканов с образованием газообразных продуктов (в основном пропана, бутана и пентана), а не их изомеризация.

Разработан процесс каталитической депарафинизации тяжелых дистиллятов, применение которого позволяет производить из тяжелых газойлей дизельное и котельное топлива [122, 123]. Процесс проводится на стационарном катализаторе (на основе цеолита ZSM-5) при 260—427° С, 21—42 атм и циркуляции водородсодержащего газа. На депарафинизацию (путем селективного гидрокрекинга парафинов нормального и слабо разветвленного строения) можно направлять фракции с температурой застывания от 6,7 до 54,4° С, содержащие до 50 масс.% n-парафинов. Катализатор стоек к действию сернистых и азотистых соединений, содержание которых в сырье может достигать соответственно 3 и 0,1 масс.%. Пробег катализатора между окислительными регенерациями составляет 0,5—2 года. Выход продукта с температурой начала кипения 165° С составляет 54—91 об.% на сырье, температура застывания его сильно снижается [122]. Сообщено [125] о завершении строительства на нефтеперерабатывающем заводе корпорации «Мобил ойл» в Вильгельмсхафене (ФРГ) установки каталитической депарафинизации тяжелого газойля мощностью 600 тыс. тонн/год. Процесс предназначен для получения печного топлива (ПТ). Наряду с ПТ образуются (400° С, 40 ат) бензин и газ в соотношении ПТ : бензин : газ = 86 : 7 : 7. Применение этого процесса увеличивает выход средних дистиллятов из нефти на ≈ 5% [125].

*Получение пропана из бутана* [126]. В основе процесса лежит реакция:  $3C_4H_{10} + N_2 \rightarrow 4C_3H_8$ . Катализатор (состав не сообщается) — цеолит с низким содержанием щелочного металла, обладает гидрирующими свойствами, хотя специально гидрирующие компоненты не вводятся. Условия процесса: температура на входе в реактор с неподвижным слоем катализатора 315—450° С, давление 12—23 атм, объемная скорость подачи жидкого  $C_4H_{10}$  1—3 ч<sup>-1</sup>, мольное отношение  $N_2 : C_4H_{10} = (3 \div 6) : 1$ . Наибольший выход пропана наблюдается при конверсии бутана ~ 90%. На промышленной установке получено: пропана 88,8%, топливного газа 12,8% при расходе водорода 1,6 масс.% [126]. Процесс позволяет преодолевать дефицит пропана и смягчать сезонные колебания в производстве отдельных углеводородов.

*Диспропорционирование толуола* для производства бензола и ксилолов можно осуществлять на различных катализаторах. При использовании редкоземельного цеолита Y процесс ведут в жидкой фазе при 260—316° С, 45 атм и весовой скорости подачи сырья 1,5 ч<sup>-1</sup>. Конверсия толуола за проход составляет ~ 45%, выход бензола 19,7%, выход ксилолов 23 масс.%. Продолжительность работы катализатора 1,5 года [127]. Катализатор на основе цеолита ZSM-5 отличается высокой селективностью и позволяет получать продукты диспропорционирования, обогащенные n-ксилолом [17, 18, 118].

*Гидроочистка нефтяных фракций.* Разработан ряд катализаторов гидроочистки на основе цеолитов — ГО-115, ГО-116, ГК-35 [128—130]. Некоторые итоги эксплуатации катализатора ГК-35 на промышленной установке рассмотрены в [129].

*Восстановление окислов азота аммиаком.* Это пока единственный неорганический каталитический процесс, в котором нашли промышленное

применение цеолитные катализаторы. Предназначен для обезвреживания отходящих газов ряда химических производств (заводов по получению  $\text{HNO}_3$  и др.). Эффективными катализаторами реакции  $\text{NO}_x$  с  $\text{NH}_3$  с образованием  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  являются Н-формы морденитов [64, 65]. В США и Канаде на нескольких установках используется катализатор Zeolon-200H. Недавно разработан новый, более дешевый и активный катализатор NC-300, имеющий следующий химический состав (масс.%): 72—80  $\text{SiO}_2$ , 17—22  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1—4  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , <1,5  $\text{K}_2\text{O}$ ; его особенность — возможность осуществления процесса при более мягких условиях и в присутствии  $\text{SO}_2$  и больших количеств воды [64, 65].

К числу промышленных процессов, в которых применяются цеолитные системы, некоторые авторы [17, 18] относят и конверсию метанола в бензин. Такой синтез моторного топлива предложен фирмой «Мобил» [131—133]. Метанол превращается в смесь углеводородов следующего типичного состава (масс.%):  $\text{C}_1$ — $\text{C}_2$ —1,7,  $\text{C}_3$ —6,0,  $\text{C}_4$ —16,4,  $\text{C}_5$ —19,0,  $\text{C}_6$ —16,4,  $\text{C}_7$ — $\text{C}_9$ —13,0;  $\text{C}_6$ — $\text{C}_9$  (аром.)—27,5;  $\text{C}_n$  с  $n \geq 11$  практически не образуются, так что состав смеси близок к составу (и характеристикам) бензина, получаемого из нефти. Этот процесс привлек внимание как конечное звено в одном из способов получения жидкого топлива из твердых горючих ископаемых (или природного газа) по схеме: уголь → синтез-газ ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) → метанол → бензин. Разработки доведены до стадии продажи лицензий, действуют демонстрационные установки [17, 134]. Правительство Новой Зеландии в ноябре 1979 г. приняло решение о производстве бензина по технологии фирмы «Мобил» (мощность установки составит 1,5 тыс. тонн в сутки) [17, 134]. Метанол будет получаться из природного газа. В схему строящейся установки заложены реакторы с неподвижным слоем катализатора. В ФРГ запланировано строительство установки по производству бензина из метанола в кипящем слое катализатора [134]. Но сведений о том, что процесс эксплуатируется в промышленном масштабе уже в настоящее время, пока нет.

Таким образом, поиск новых применений цеолитов в катализе ведется в различных направлениях.

### III. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ НОВЫХ ТИПОВ

К настоящему времени описано примерно 150 структурных типов цеолитов [135]. Каталитическая активность исследована лишь для нескольких типов: А, X, Y, L, морденита, эрионита, шабазита, омега, клиноптилолита, оффретита [1, 2, 5, 6, 8, 10, 12, 15], феррьерита [136, 137]. В последние годы большое внимание уделяется цеолитам семейства пентасила [138, 139]: ZSM (отечественные аналоги получили обозначение ЦВК, ЦВМ, ультрасил) и силикалиту. Эти цеолиты отличаются своеобразной структурой [138—142] с размером окон и каналов, промежуточным между размерами окон и полостей в узко- и широкопористых цеолитах (рисунок), что обуславливает их особые молекулярно-ситовые свойства; для этих цеолитов характерна высокая термостабильность, кислотостойкость и гидрофобность (при низком содержании Al); все это обуславливает необычный характер их взаимодействия с различными веществами [141—144]. Соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолитах данного семейства изменяется в широких пределах, от ~20 до нескольких сотен и даже тысяч (исследованы образцы с  $x=8660$  [144]), в силикалите Al практически отсутствует. Некоторые характеристики ZSM-5 и силикалита сопоставлены в табл. 5.

За короткое время каталитические свойства систем на основе пентасилов изучены во многих реакциях: в реакции крекинга углеводородов [143—149]; олигомеризации [150—155] и ароматизации олефинов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$  [143, 152, 153, 155—159]; дегидратации спиртов и других кислородсодержащих соединений [160—163]; конверсии метанола в бензин [17, 131—133], олефины [49—57], ароматические углеводороды [143, 148, 153, 156, 162, 164]; алкилирования ароматических соединений [145, 153, 165, 166]; хлорирования бензола [38]; дегидрирования этанола [161];

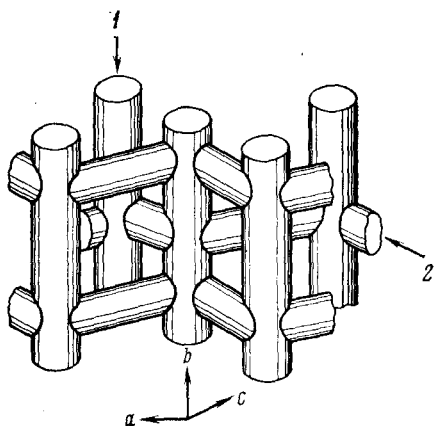
Сопоставление свойств цеолита ZSM-5 и силикалита [46, 139]

Свойство	ZSM-5	Силикалит
Химический состав	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ SiO}_2$ ( $x=20 \div \div 1000$ )	$\text{SiO}_2$
Число атомов Si и Al в элементарной ячейке	96	96
Ионообменные свойства	имеются	отсутствуют
Кристаллическая структура	орторомбическая; $a=20,1$ ; $b=19,9$ ; $c=13,3 \text{ \AA}$	орторомбическая; $a=20,6$ ; $b=19,80$ ; $c=13,36 \text{ \AA}$
Пористая структура	показана на рисунке	показана на рисунке
Сорбция $\text{H}_2\text{O}$	низкая при высоком содержании $\text{SiO}_2$	низкая
Термическая стабильность	увеличивается с повышением содержания кремния	высокая

синтеза разнообразных соединений из CO и  $\text{H}_2$  [45, 47, 167, 168]; ароматизации алканов и циклоалканов [169, 170]; диспропорционирования ароматических углеводородов [165, 171]; селективного гидрокрекинга *n*-парафинов и метилзамещенных парафинов из смесей углеводородов различного состава [122, 123]; изомеризации *n*-алканов [172, 173]; гидролиза этилацетата [174] и др. [15, 138]. Подробное рассмотрение полученных результатов выходит за пределы данного обзора. Остановимся на некоторых особенностях каталитического действия систем, включающих пентасилы.

В присутствии H-форм ЦВК, в отличие от H-морденита [175], *n*-пентан подвергается не изомеризации, а главным образом гидрокрекингу и диспропорционированию с образованием алканов  $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$  и гексанов (табл. 6). Введение Pd в цеолиты приводит к катализаторам, на которых с высокими выходами и селективностями получается изопентан. Поскольку концентрации и силы протонных кислотных центров в H-ZSM-5 и H-мордените близки [16], различное поведение катализаторов H-ЦВК и H-морденита в превращении *n*-пентана можно объяснить неодинаковым размещением активных центров в кристаллической структуре данных цеолитов, а также особенностями их строения.

Благодаря тому, что размеры окон, ведущих в каналы структуры пентасилов, больше, чем в узкопористых, и меньше, чем в широкопористых цеолитах, пентасилы проявляют специфическую молекулярно-ситовую селективность. Так, по данным [172] при изомеризации *n*-гексана на катализаторе 0,5% Pt/H-силикалит получают в основном метилпентаны, а 2,2-диметилбутан образуется лишь в незначительных количествах (табл. 7). Напротив, в случае Pt/цеолит Y доля 2,2-диметилбута-



Модель пористой структуры цеолита ZSM-5 и силикалита: 1 — прямолинейный канал с поперечным сечением в форме эллипса ( $5,7 \text{ \AA} \times 5,1 \text{ \AA}$ ), образованного десятью атомами кислорода; 2 — зигзагообразный канал с поперечным сечением, близким к кругу (диаметром  $5,4 \text{ \AA}$ ), образованному десятью атомами кислорода

ТАБЛИЦА 6

Превращение *n*-пентана на катализаторах из цеолитов ЦВК различного состава [173]  
( $p=30$  ат,  $v=1$  ч<sup>-1</sup>,  $H_2:n-C_5H_{12}=3,2:1$  (мол))

Катализатор	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мол)	<i>t</i> , °C	Конверсия <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , %	Выход, масс. %		
				изо-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	алканы C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Σ C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>
Н-ЦВК	33,3	250	42,7	9,0	27,0	6,7
Н-ЦВК	33,3	300	55,0	9,9	41,4	3,7
Н-ЦВК	83,0	250	37,2	10,0	21,9	6,3
0,5% Pd/Н-ЦВК	33,3	310	64,8	60,0	3,9	0,9
0,5% Pd/Н-ЦВК	83,0	330	61,8	59,5	1,4	0,9

ТАБЛИЦА 7

Изомеризация *n*-гексана на катализаторах 0,5% Pt/стабилизированный паром цеолит Y  
и 0,5% Pt/силикалит при 15,3 ати и  $H_2:C_6H_{14}=3:1$  [172]

Катализатор	0,5%Pt/цеолит		0,5%Pt/силикалит		
<i>t</i> , °C	272	262	327	339	351
Конверсия <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , %	81,44	77,39	74,74	75,58	76,88
<i>c</i> <sub>1</sub> , %	55,42	56,53	68,26	66,22	64,41
<i>c</i> <sub>2</sub> , %	18,97	14,84	0,64	2,0	3,67

Примечания. Силикалит содержит в виде примеси 0,6 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ионным обменом с NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и последующей термообработкой переведен в H-форму с умеренной кислотностью. Приведено содержание метилпентанов (*c*<sub>1</sub>) и 2,2-диметилбутанов (*c*<sub>2</sub>) в продукте C<sub>6</sub>.

на в изогексанах составляет ~19%. Очевидно, достаточно крупные молекулы 2,2-диметилбутана (критический диаметр  $d_{кр}=6,2$  Å) не могут десорбироваться из каналов силикалита (последний и не сорбирует вещества, размеры молекул которых близки к  $d_{кр}$  молекул неопентана, 2,2-диметилбутана и др. [172]). Отметим, что в случае катализаторов на основе H-форм узкопористых цеолитов из *n*-гексана получались только метан и этан [172].

Гидрофобность образцов ZSM с большим содержанием SiO<sub>2</sub> и силикалита при высокой их органофильности позволяет использовать соответствующие катализаторы в реакциях, осуществляемых в водных растворах, как показано на примере гидролиза этилацетата в присутствии H-ZSM-5 ( $x=93,2$ ) [174]. Для большинства других цеолитов этого сделать не удастся.

Важным свойством пентасилов как катализаторов и компонентов каталитических систем является их способность длительное время сохранять высокую активность (при определенных условиях использования), существенно большая, чем для морденитов и других цеолитов. Отмеченная способность является, вероятно, следствием низкого коксообразования при использовании пентасилов [16, 143, 145]. Действительно, с применением метода меченых атомов установлено [176], что в случае морденита «выход» кокса на два порядка выше, чем для H-ZSM-5. Полагают [16, 143, 145], что источником кокса служат главным образом полиалкилароматические углеводороды, которые не могут образоваться в ограниченном объеме каналов пентасилов, что лимитирует «выход» кокса. Следует отметить, однако, что стабильность катализаторов из цеолитов ZSM, ЦВК, ЦВМ существенно зависит от их состава и условий использования, а также от природы реагентов [143, 167]. Как правило, активность контактов сохраняется тем дольше, чем меньше в них остаточного Na<sup>+</sup> и выше отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, благоприятны температуры процессов  $\geq 350^\circ$  C, так что стабильность пентасиловых систем определяется, по-видимому, не только скоростью образования кокса, но и другими факторами.

Приведенные примеры (см. также описанный в гл. I специфический характер каталитического действия цеолитов типа ZSM и силикалита в хлорировании бензола [38] и работы [46, 57, 143—145, 159, 166, 167, 170]) свидетельствуют о перспективности всестороннего исследования высококремнистых материалов семейства пентасила и др. Среди новейших кристаллических алюмосиликатов заслуживают внимания цеолиты *Fu-1* и *Nu-1*, полученные в системах с соединениями тетраметиламмония [177, 178], и ЦКФ, синтезированные в Na, Rb-, Na, Cs-, K, Rb- и K, Cs-системах [179].

#### IV. КАТАЛИЗ НА ПОЛИЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ

Естественным развитием работ с различными цеолитами явилось создание и исследование каталитических свойств полицеолитных систем. Наиболее подробно такие системы изучены в процессе крекинга [18, 101, 102]. Показано, что при расщеплении смесей углеводородов на цеолитсодержащих композициях, включающих наряду с редкоземельным или ультрастабильным фожазитом Y цеолиты типа морденита, эрионита, феррьерита или ZSM, удается более тонко регулировать состав образующихся продуктов, в частности, повысить выходы пропилена и бутиленов, а также о. ч. получаемого бензина [18].

Совмещая свойства различных кристаллических алюмосиликатов, можно «конструировать» разнообразные полифункциональные катализаторы нового типа. Примером последних могут служить исследованные нами бицеолитные катализаторы алкилирования [180]. Они представляют собой смеси цеолитов, один из которых активен только в димеризации этилена (*NiNaA*, *NiNaX*), другой — только в алкилировании бензола олефинами (например, *CaNaY*). На этих катализаторах основным продуктом взаимодействия  $C_6H_6$  с  $C_2H_4$  является *втор-бутилбензол*, причем эффективны как одно- так и двухслойные системы. Их свойства можно регулировать изменением содержания отдельных компонентов в смеси [180]. В состав полицеолитных композиций могут входить кристаллиты как одного и того же, так и различных типов. Это направление использования цеолитов в катализе представляется многообещающим и заслуживающим большего внимания.

#### V. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ НА ЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ

Катализаторы полифункционального действия, ускоряющие одновременно несколько реакций, сопряженных в едином процессе, позволяют проводить в одну стадию сложные синтезы, в том числе такие, которые трудно или невозможно осуществить с помощью монофункциональных систем [181, 182]. Их научное и практическое значение огромно. Уже в первых работах Рабо и сотр. [183, 184], Миначева и сотр. [1, 185, 186], выполненных в начальный период развития катализа на синтетических цеолитах, было уделено особое внимание этому вопросу. В дальнейшем созданы новые катализаторы гидрокрекинга и гидроизомеризации углеводородов [6], гидроалкилирования бензола в фенилциклогексан [187], изомеризации этилбензола в ксилолы [6, 108, 109], гидроконденсации карбонильных соединений [6, 34], одностадийного синтеза циклогексана из толуола и  $H_2$  [188], вторичного бутилбензола из  $C_6H_6$  и  $C_2H_4$  (см. обзор [189]) и др. [6, 8].

В последние годы разработаны эффективные катализаторы для процессов гидроочистки [128, 129], получения алифатических углеводородов из CO и  $H_2$  [190—193], олефинов из CO и  $H_2$  [45, 46] либо метанола [53—57], ароматических углеводородов из алканов  $C_4$ — $C_5$  [168, 194, 195], а также CO и  $H_2$  [44]; диспропорционирования парафиновых углеводородов [196], других синтезов [168].

В ходе выполненных исследований получен ряд важных данных об особенностях цеолитов различных типов как компонентов полифункциональных катализаторов, о формировании разнообразных контактов, ме-



Гидроконденсация *n*-масляного альдегида на металлцеолитных катализаторах [32]  
(150° С,  $v=1$  ч<sup>-1</sup>,  $C_4H_8O : H_2=1:1,5$ )

Катализатор	Конверсия бутираля, %				
	в бутанол	в 2-этилгекс- сепаль	в 2-этилгек- сепаль	в 2-этилгек- санол	общая
0,5% Pt/NaX	16,8	10,8	13,0	6,1	51,0
0,5% Rh/NaX	8,4	4,9	29,2	2,8	46,0
0,5% Pd/NaX	1,6	1,6	58,8	1,9	67,0
1,0% Pd/KNaX	1,4	1,0	61,6	1,5	69,5
0,2% Pd/0,65 RbNaX	1,5	4,8	58,0	0,5	65,0
2,0% Ni/HNaX	21,8	1,1	16,1	7,3	47,0
2,0% Co/HNaX	21,5	22,2	20,5	2,7	72,0

Примечание. Содержание металла VIII группы приведено в масс. %

ханизме их действия, способах и возможностях регулирования активности, селективности и стабильности и др. Показано [193], в частности, что применение цеолитсодержащих систем позволяет получать из CO и H<sub>2</sub> продукты, содержащие большие количества высокомолекулярных углеводородов (церезина), чем на промышленном Co-MgO-ZrO<sub>2</sub>-кизельгу-ровом катализаторе. С другой стороны, обнаружено [192], что структура цеолита может ограничивать рост длины цепи углеводородов. Так, на ионообменном Ru/NaY, восстановленном при 300° С, получались в основном углеводороды C<sub>1</sub>—C<sub>9</sub>, тогда как на Ru/SiO<sub>2</sub> в тех же условиях синтеза (250° С, мольное отношение CO : H<sub>2</sub>=3 : 2, время контакта (по CO) равно 0,4 с) получена смесь C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> с преобладанием (60%) парафинов и олефинов ≥C<sub>12</sub>.

Расширен круг каталитических систем полифункционального действия. Установлено, что полифункциональными свойствами могут обладать не только композиции типа металл/цеолит в форме с H<sup>+</sup>-кислотностью (наиболее распространенные катализаторы [6]). При алкилировании бензола и его гомологов этиленом как бифункциональные катализаторы ведут себя фожазиты NiY и системы NiO—H<sup>+</sup>—цеолит (взаимодействие RC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на них идет с образованием главным образом втор-бутильных производных RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> [189]). Щелочные катионные модификации цеолитов X и Y, содержащие металлы VIII группы периодической системы элементов, в превращениях углеводородов проявляют только одну функцию, обусловленную металлом, катализируя гидрирование, дегидрирование или окисление C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> [6]; в то же время они выступают как бифункциональные системы в реакции масляного альдегида с H<sub>2</sub>, ускоряя одновременно кротоновую конденсацию и гидрирование карбонильных соединений, сопряженные в едином процессе (табл. 8); при этом в одну стадию получают 2-этилгексепаль и изооктанол [32].

В присутствии Pd/CaY удается из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и H<sub>2</sub>, изменяя температуру, синтезировать циклогексан (до 200° С), т. е. вести только гидрирование бензола, либо метилциклопентан и циклогексан (при 260—320° С), т. е. наряду с гидрированием осуществлять гидроизомеризацию бензола [186]. Таким образом, катализатор одного и того же состава в зависимости от природы реагентов и условий использования может быть моноили полифункциональным. Это открывает новые направления научного поиска.

Становится все очевиднее, что возможности применения цеолитов для создания каталитических систем полифункционального действия выявлены еще далеко не полностью. Исследования и разработки в данной области, несомненно, будут продолжаться.

## VI. ЦЕОЛИТНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Определилось еще одно перспективное направление использования цеолитных материалов в катализе — в качестве матрицы для комплексов переходных металлов (КПМ) и компонентов гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов. Такие системы можно получать введением готовых комплексов в кристаллиты соответствующего состава, либо синтезом требующихся соединений внутри полостей цеолитов (при этом следует различать комплексы катионные и комплексы нульвалентных металлов) [197—199]. Наибольшее распространение получил метод, который заключается во взаимодействии дегидратированных цеолитов, содержащих катионы переходного элемента, с соответствующим соединением из газовой фазы или раствора. Он использовался, в частности, при синтезе фталоцианиновых [200], этилендиаминовых [201, 202], нитрозильных [197—199, 203], карбонильных [204—207], триметилфосфиновых [208] КПМ в цеолитах X и Y. Катализаторы типа КПМ — цеолит могут возникать и при взаимодействии кристаллических алюмосиликатов с компонентами реакционной смеси, как установлено для родий- [209—211] и иридий- [16, 212] цеолитных контактов карбонилирования метанола окисью углерода. Матрицей являются обычно цеолиты X и Y, самые крупнопористые, обеспечивающие размещение комплекса в полостях структуры и возможность координирования молекул реагентов.

Некоторые характеристики КПМ в цеолитах рассмотрены в работах [197—199, 213]. Важные результаты получены в [214—216]; с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что фталоцианиновые комплексы Ni и Co в фожазите Y образуются в основном в больших полостях решетки, равномерно распределяясь по объему кристаллов алюмосиликата [214]. С ростом степени обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{M}^{2+}$  полнота связывания катионов во фталоцианин возрастает и для 0,6 M NaY составляет  $\sim 80\%$ . Фотоэлектронные спектры привели к выводу, что цеолит при комплексообразовании является не только матрицей, но и выполняет роль лиганда, вызывая перераспределение заряда на мезоатомах азота в молекуле фталоцианина [214, 216].

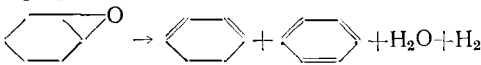
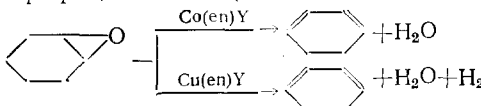
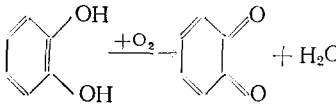
Каталитические свойства систем КПМ — цеолит изучены уже в достаточно широком круге реакций, некоторые из них приведены в табл. 9. Выявлен ряд особенностей каталитического действия этих систем. Согласно [225], на CuY процесс разложения окиси циклогексена протекает неселективно, наблюдается интенсивное коксообразование. В случае же фталоцианина меди в цеолите идет дегидратация  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  с образованием циклогексадиена (селективность  $100\%$ ). На этилендиаминовом комплексе Cu в фожазите получается только бензол, т. е. направление реакции определяется природой лигандного окружения переходного металла в составе КПМ в цеолите [225]. Другим примером заметного влияния комплексообразования  $\text{M}^{n+}$  в кристаллических алюмосиликатах на селективность соответствующих катализаторов может служить димеризация пропилена на фосфиновых комплексах  $\text{Ni}^{2+}$  в цеолитах X —  $[\text{R}_3\text{P} \cdot \text{Ni}]^+\text{X}^-$  [40]. В зависимости от R в качестве основного продукта реакции получают метилпентены либо 2,3-диметилбутены (в случае большого размера R) — см. табл. 2; это результат стерического влияния лиганда  $\text{PR}_3$ , определяющего тип ориентации  $\pi$ -связанной молекулы пропилена на стадии димеризации олефина. Таким образом, открываются новые интересные возможности для регулирования активности и селективности катализаторов.

## VII. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В связи с полифункциональностью и «универсальностью» каталитического действия цеолитов остро стоит проблема направленного изменения селективности и в особенности повышения стабильности цеолитных каталитических систем.

Существует несколько способов регулирования каталитических свойств цеолитов. Наиболее простой и чаще всего применяемый метод —

Каталитические реакции на системах КПМ — цеолит

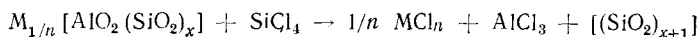
Комплекс, цеолит	Реакция	Ссылки
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{3+}$ в цеолите типа Y	$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	[217] [218]
Карбонильные комплексы Rh в цеолите типа Y	Гидроформилирование олефинов $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} +$ $+ \text{RCHCHO}$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	[206]
Фталоцианиновые комплексы Ni, Co, Fe, Cu в цеолитах типа Y	Дегидрирование циклогексана Дегидрирование изопропанола $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ Окисление цистеина Превращение окиси циклогексена  Гидрирование бутилмеркаптана $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{S}$	[219—222] [220—222] [74] [223] [224] [225] [226]
Этилендиаминовые комплексы $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ в цеолитах типа Y	Превращение окиси циклогексена  Окисление пирокатехина 	[225] [201]
$[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_n\text{NO}]^{2+}\text{Y}$ , $[\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}\text{Y}$ , $[\text{Co}(\text{три-}$ $\text{ен})]^{3+}\text{Y}^*$	$\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	[227]
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_x(\text{OH})_y(\text{CO})_z]^{n+}$ в цеолитах X и Y	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	[47]
Фосфиновые комплексы $\text{Ni}^{2+}$ в цеолитах типа X $[\text{R}_3\text{P} \cdot \text{Ni}]\text{X}$	Димеризация пропилена $\text{H}_3\text{CCH}=\text{CH}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	[40]

Обозначения: en — этилендиамин, триен — триэтилететраамин.

варьирование состава и условий предварительной обработки катализаторов [19]. Состав можно изменять в процессе синтеза цеолитов, путем замещения обменных катионов, извлечения части атомов Al (деалюминирование) или Si из каркаса и другими методами. В работах, выполненных в последние годы, многие из этих методов получили дальнейшее развитие. В частности, предложены новые методы деалюминирования алюмосиликатных цеолитов, которые позволяют получать высококрем-

нистые материалы, обладающие высокой химической и термической стабильностью. Один из них основан на многократном ионном обмене исходного алюмосиликата с  $\text{NH}_4^+$  и гидротермальной обработке продукта в сочетании с экстракцией некаркасного Al минеральными кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) [228, 229]. Таким методом приготовлены образцы цеолитов типа Y с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 100$ , сохраняющие структуру даже после прокаливания при  $1150^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов [228].

Большой интерес представляет метод деалюминирования с помощью  $\text{SiCl}_4$  [230]. В его основе лежит реакция



где M — катион с зарядом  $n$ . Процесс одностадийный и проводится в отсутствие паров воды. Цеолит ( $\text{NaY}$ ,  $\text{NH}_4\text{Y}$  и т. д.) дегидратируют в вертикальном трубчатом реакторе при  $\sim 380^\circ\text{C}$  в токе сухого азота и затем пропускают через него азот, насыщенный при комнатной температуре парами  $\text{SiCl}_4$ , поднимая температуру в реакторе до заданной ( $460$ — $560^\circ\text{C}$ ) со скоростью  $4$  град/мин. Обработка продолжается несколько часов ( $\geq 2$  ч). Алюминий удаляется частично в виде  $\text{AlCl}_3$ , частично образует комплекс  $\text{M}[\text{AlCl}_4]$  (в случае  $\text{NaY}$ — $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ ), который отмывается водой. Степень деалюминирования зависит главным образом от продолжительности реакции ( $\tau$ ) и в меньшей степени — от конечной температуры обработки. В случае  $\text{NaY}$  ( $x=5,04$ ) при  $\tau=2$  ч и  $500$ — $560^\circ\text{C}$  получены продукты с  $x$  от  $40$  до  $100$ , которые отличались высокой кристаллическостью [230].

При использовании  $\text{SiCl}_4$  в качестве деалюминирующего агента происходит, как полагают авторы [230], прямое замещение Al в каркасе фожазита на Si. Для узкопористых цеолитов описанный метод не применим, так как  $\text{SiCl}_4$  не может проникнуть в полости кристаллической структуры [230].

Варьирование химического состава, способа приготовления и вида предварительной обработки — лишь некоторые из путей направленного изменения активности, селективности и стабильности цеолитных катализаторов. Используются также методы «вторичного» модифицирования: добавление различных веществ в реакционную зону (см. обзор [19]), комплексообразование с обменными катионами металлов и другие (см. ниже), имеющие более частное значение. Установлено промотирующее воздействие  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$  на  $\text{CaY}$  при катализе дегидратации изопропанола [231],  $\text{SO}_2$  на цеолиты  $\text{MNaX}$  и  $\text{MNaY}$  в изомеризации бутенов [232—236],  $\text{H}_2\text{S}$  на  $\text{MNaY}$  в реакциях крекинга кумола, диспропорционирования толуола, крекинга и диспропорционирования ксилола, дегидратации изопропанола [237]. Подтвержден вывод [19, 238] о том, что применение цеолитных систем в присутствии других веществ позволяет не только интенсифицировать каталитические процессы, изменять их селективность, но и полнее выявлять и использовать возможности цеолитов как катализаторов. При этом одновременно получается ценная информация о природе их активности и механизме действия.

Разработан способ модифицирования катализаторов из цеолитов ZSM и ЦВК соединениями фосфора [17, 165, 166, 171], бора [166, 171], магния [165, 171], сурьмы [239], ванадия [159], с помощью которого удалось резко увеличить селективность процессов диспропорционирования толуола [17, 165, 171, 239], ароматизации олефинов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$  [159] и алкилирования толуола метанолом [166, 239] в отношении образования  $n$ -ксилола. В табл. 10 приведены данные, полученные при превращении олефинов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$ . Видно, что на ЦВК без V основным компонентом алкилбензолов  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  является  $m$ -ксилол. Введение  $5$  масс. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  в цеолит приводит к снижению общей конверсии  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , выходов жидкого катализатора и ароматических углеводородов (наиболее сильно в случае  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) при одновременном сильном возрастании доли  $n$ -ксилола в смеси алкилбензолов  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ . Среди ароматических углеводородов  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  также преобладал  $n$ -изомер этилтолуола [159].

Влияние состава катализатора на ароматизацию олефинов  $C_2-C_4$  [159]  
 $(500^\circ C, v=500 \text{ ч}^{-1}, SiO_2:Al_2O_3 \text{ (в цеолите)}=70,5:1)$

Исходный олефин	$\eta$ , %	$W$ , %	$c$ , %	Ароматические углеводоро- ды*, %				Состав алкилбензолов $C_8$ , %			
				$C_6H_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9-C_{10}$	<i>n</i> -кси- лол	<i>m</i> -кси- лол	<i>o</i> -кси- лол	этил- бензол
катализатор — ЦВК исходный (0,7% $Na_2O$ )											
$C_2H_4$	84,0	44,7	97,3	12,4	57,8	27,8	2,0	12,5	65,2	13,7	8,6
$C_3H_6$	86,3	40,0	79,7	7,9	33,5	46,3	12,3	22,0	50,4	19,0	8,6
<i>n</i> - $C_4H_8$	89,9	52,5	87,3	8,0	51,6	39,3	1,1	16,3	69,3	9,7	4,7
изо- $C_4H_8$	97,0	43,8	71,9	8,3	28,6	46,4	16,8	21,6	48,9	18,6	10,9
катализатор — ЦВК+5% $V_2O_5$											
$C_2H_4$	23,7	7,1	91,1	5,8	34,5	48,9	10,8	78,7	6,4	0,1	14,8
$C_3H_6$	68,3	24,8	60,3	4,2	40,0	37,8	18,0	75,4	9,1	3,3	12,2
<i>n</i> - $C_4H_8$	73,4	35,9	75,3	4,0	30,8	54,2	11,0	82,8	10,0	1,1	6,1
изо- $C_4H_8$	78,4	39,9	71,2	4,4	35,4	50,4	9,8	79,1	8,6	1,1	11,2

Обозначения:  $\eta$  — конверсия  $C_nH_{2n}$ ,  $W$  — выход жидкого катализата,  $c$  — содержание ароматических углеводородов в катализате.

\* Приведено содержание бензола и алкилбензолов  $C_7-C_{10}$ .

Причины наблюдаемых эффектов окончательно еще не выяснены. Полагают [159, 165, 166], что они связаны с частичной блокировкой каналов пентасилов соединениями-модификаторами, имеющей следствием уменьшение скорости диффузии молекул *m*- и *o*-ксилолов (в общем случае *m*- и *o*-диалкилбензолов) из полостей кристаллической структуры в газовую фазу. Однако возникающие стерические затруднения не являются, по-видимому, единственным фактором, тем более, что распределение модификаторов различной природы, вызывающих сходные изменения, в катализаторах неизвестно. Согласно [118], модифицирование H-ZSM-5 фосфором (из фосфита) приводит к уменьшению силы кислотных центров. Это объясняет наблюдаемое обычно уменьшение активности катализаторов [166, 171] (см. также табл. 10) и может вносить существенный вклад и в их селективность, например, изменяя изомеризующую способность контактов. Важно подчеркнуть, что описанный способ модифицирования цеолитов ZSM, ЦВК открывает возможность разработки новых стереоспецифических каталитических процессов получения *пара*-замещенных ароматических соединений.

В ряде случаев эффективен метод частичного контролируемого закоксовывания катализаторов [166, 240]. Таким путем, как оказалось, можно существенно повысить селективность и стабильность катализаторов, увеличить продолжительность их работы до регенерации. Показано, в частности, что с увеличением степени закоксованности цеолитов  $HNaY$  возрастает селективность образования *n*-этилтолуола при алкилировании толуола этанолом [240].

Поиски в этой области продолжаются. До сих пор здесь еще много искусства, хотя науки стало неизмеримо больше.

#### VIII. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И МЕХАНИЗМА ИХ ДЕЙСТВИЯ

Характерная особенность развития катализа на цеолитах на современном этапе — возрастание удельного веса работ, посвященных углубленному изучению структуры, природы активных центров и механизма действия катализаторов с применением комплекса различных физических, физико-химических и теоретических (расчетных) методов. Это — естественный результат накопления большого экспериментального материала о каталитических свойствах цеолитных систем и развития методов

исследования твердых тел и химических процессов. В работах, выполненных в последние годы, получено много новых ценных результатов. Большой интерес представляют данные о локализации обменных катионов в цеолитах различного состава не только по кристаллографическим позициям, но и по объему кристаллов. В частности, с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено [216], что в отличие от  $\text{NaY}$  и  $\text{HNaY}$ , для которых не наблюдается существенных отклонений поверхностных концентраций  $\text{Na}^+$  от содержания катионов  $\text{Na}^+$  в объеме, внешние слои кристаллов  $\text{Na}$ -морденита и цеолитов ЦВК и ЦВМ в значительной степени обогащены натрием. На многих примерах доказаны миграция металлов, образующихся при восстановлении ионов переходных элементов, на внешнюю поверхность цеолитных кристаллов [241] и образование сплавов в поликатионных системах при их обработке водородом [241, 242]. Найдено, что окисление сплава  $\text{Cu-Ni}$  в цеолите  $\text{CuNiY}$  сопровождается не только образованием фазы  $\text{CuO}$ , но и диффузией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  внутрь структуры цеолита с появлением изолированных катионов  $\text{Cu}^{2+}$  (как и в исходном цеолите до восстановления водородом) [242].

Обобщены данные о влиянии цеолитов на электронное состояние нанесенных  $\text{Pt}$  и  $\text{Pd}$  [243] и получены ценные сведения относительно взаимодействия металла с алюмосиликатом для других металлцеолитных систем [244, 245]. Исследованы особенности спилловера водорода на цеолитных катализаторах [246]. Выполнены квантовохимические расчеты ОН-групп [247, 248], а также мест локализации катионов в фюжазитах [249]. Установлено неоднородное распределение  $\text{Al}$  в цеолитах типа ZSM-5. Исследуя монокристаллы с размером 50—200 мк методами сканирующей электронной микроскопии и сканирующего рентгеновского микроанализа, Беллмус и Мейер [250] нашли, что  $\text{Al}$  неизменно концентрируется на кромке кристаллов, а содержание его в глубине частиц на порядок меньше, чем в приповерхностных слоях. Указанные различия зависят от размеров кристаллов алюмосиликата, и чем мельче кристаллы, тем они меньше. Согласно [251], распределение  $\text{Al}$  в цеолитах ZSM-5 зависит также от условий их получения и даже от реагентов, использованных при синтезе. Эти результаты приводят к выводу, что при сопоставлении свойств цеолитов с их составом, определенным химическим анализом («средний» состав), следует проявлять известную осторожность.

Приведенный перечень примеров далеко не полный и его можно было бы продолжить. Полученные данные позволяют не только полнее и точнее объяснить закономерности действия катализаторов, но и способствуют развитию новых подходов к модифицированию контактов, решению отдельных проблем применения цеолитных систем. Они легли в основу и оригинальных представлений о механизме некоторых реакций, протекающих на цеолитных катализаторах [252].

\* \*

\*

Таковы важнейшие тенденции и основные направления развития катализа на цеолитах на современном этапе. Большие надежды возлагаются на цеолитные материалы в решении такой важной проблемы, как получение искусственных жидких и газообразных топлив и химических продуктов из угля и других горючих ископаемых. С их помощью можно сделать многое не только в области интенсификации процессов, экономии энергии и сырья, но и при решении экологических и социальных задач.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 2151.
2. Venuto P. B., Landis P. S. Adv. Catal. a. Relat. Subjects, 1968, v. 18, p. 259.
3. Rabo J. A., Poutsma M. L. Adv. Chem. Ser., 1971, № 102, p. 284.
4. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971.

5. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 383.
6. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976.
7. Топчиева К. В., Хо Ши Тхоанг. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М.: Изд. МГУ, 1976.
8. Zeolite Chemistry and Catalysis. Ed. Rabo J. A. Washington: Amer. Chem. Soc., 1976.
9. Barthomeuf D. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 1977, v. 40, p. 453.
10. Jacobs P. A. Carboniogenic Activity of Zeolites. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1977.
11. Сб.: Применение цеолитов в катализе. Ред. Боресков Г. К. и Миначев Х. М. Новосибирск: Наука, 1977.
12. Venuto P. B. In: Catalysis in Organic Synthesis. Ed. Smith G. V. New York — L.: Acad. Press, 1977, p. 67.
13. Haynes H. W. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1978, v. 17, p. 273.
14. Venuto P. B., Habib E. T. Catal. Rev., 1978, v. 18, p. 1.
15. Le Van Mao R., Bellistri U., Covini R., Moretti E. Chim. ind., 1979, v. 61, p. 661.
16. Naccache C., Ben Taarit Y. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 2175.
17. Weisz P. B. Ibid., 1980, v. 52, p. 2103.
18. Vaughan D. E. W. Spec. Publ.-Chem. Soc., 1980, № 33, p. 294.
19. Minachev Kh. M., Isakov Ya. I. In: Soviet Scientific Reviews. Section B. Chemistry Reviews, v. 2. Ed. Volpin M. E., 1980, p. 1.
20. Сидоренко Ю. Н., Галич П. Н., Гутыря В. С., Ильин В. Г., Неймарк И. Е. Докл. АН СССР, 1967, т. 173, с. 132.
21. Коновальчиков О. Д., Галич П. Н., Гутыря В. С., Луговская Г. П. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, с. 1387.
22. Yashima T., Sato K., Hayasaka T., Hara N. J. Catal., 1972, v. 26, p. 303.
23. Hoh H., Hattori T., Suzuki K., Miyamoto A., Murakami Y. Ibid., 1981, v. 72, p. 170.
24. Arai H., Yamashiro T., Kubo T., Tominaga H. Bull. Japan Petrol. Inst., 1976, v. 18, p. 39.
25. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Родин А. П., Калинин В. П., Исаков Я. И. Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 751.
26. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Исаков Я. И., Родин А. П., Калинин В. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 267.
27. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Исаков Я. И., Родин А. П., Калинин В. П. Там же, 1981, с. 724.
28. Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Родин А. П., Исаков Я. И. Там же, 1982, с. 132.
29. Шахтактинский Т. Н., Бэни Хари Ф., Алиев А. М., Кулиев А. Р., Касаманский В. П., Микаилов Р. З. Азерб. хим. ж., 1979, с. 51.
30. Моисеев И. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 30.
31. Arai H., Triggemann S., Dinnells G., Licholobov A., Biron E. Ind. Eng. Chem. Process Des. a. Develop., 1979, v. 18, № 3, p. 522.
32. Исаков Я. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИОХ им. Н. Д. Зелинского АН СССР, 1979.
33. Миначев Х. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2665.
34. Исаков Я. И., Миначев Х. М., Усачев Н. Я. Там же, 1972, с. 1175.
35. Димитров Хр., Николов Н. Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 786.
36. Van Dijk J., van Daalen J. J., Paerls G. P. Recl. trav. chim., 1974, v. 93, p. 72.
37. Wortel Th. M., Oudijn D., Vleugel C. J., Roelofsen D. P., van Bekkum H. J. Catal., 1979, v. 60, p. 110.
38. Huizinga T., Scholten J. J., Wortel Th. M., van Bekkum H. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 3809.
39. Панченков Г. М., Никулкина Г. П. Химия и технол. топлив и масел, 1979, № 9, с. 10.
40. Shabtai J. Chim. ind., 1979, v. 61, p. 734.
41. Bergk K.-H., Wolf F., Walter B. J. prakt. Chem., 1979, B. 321, S. 529.
42. Миначев Х. М., Нефедов О. М., Харламов В. В., Панов С. Ю., Политанский С. Ф. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 1490.
43. Дольская Ю. С., Капустин М. А., Кондратьева Г. Я., Гаранин В. И., Миначев Х. М., Реутова Н. И. Там же, 1980, с. 655.
44. Chang C. D., Lang W. H., Silvestry A. J. J. Catal., 1979, v. 56, p. 268.
45. Arai H., Utida M., Tominaga H. Shokubai, Catalyst, 1978, v. 20, p. 242.
46. Rao V. U. S., Gormley R. J. Hydrocarbon Process, 1980, v. 59, p. 139.
47. Verdonck J. J., Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B. Chem. Commun., 1979, p. 181.
48. Nawa M., Iizuka T., Lunsford J. H. Ibid., 1979, p. 684.
49. Пат. США 4148835 (1978); РЖХим., 1979, 24Н6.
50. Пат. США 4079096 (1976); РЖХим., 1978, 22П244.
51. Заявка ФРГ 2755229 (1977); РЖХим., 1980, 8Н5.
52. Пат. США 4062905 (1976); РЖХим., 1978, 22П235.
53. Oil a. Gas J., 1978, v. 76, № 10, p. 92.
54. Davidova N., Shopov D., Jaeger N., Schulz-Ekloff G. React. Kinet. Catal. Letters, 1979, v. 11, № 3, p. 229.
55. Ahn B. J., Armando J., Perot G., Guisnet M. Comp. rend., 1979, t. C288, № 8, p. 245.
56. Fleckenstein T., Litterer H., Fetting F. Chem.-Ing.-Technik., 1980, B. 52, S. 816.
57. Kaeding W. W., Butter S. A. J. Catal., 1980, v. 61, p. 155.
58. Авт. свид. СССР 591451 (1973); Бюл. изобр., 1978, № 6, с. 72.

59. Япон. заявка 52—57104 (1975); Экспресс-информация «Промышл. орган. синтез», 1978, № 3, с. 22.
60. Шихмамедбекова А. З., Мирзоева М. Р., Данилова Н. А. Изв. вузов, хим. и хим. технология, 1977, т. 20, с. 662.
61. Авт. свид. СССР 747847 (1977); Бюл. изобр., 1980, № 26, с. 98.
62. Тагиев Д. Б., Миначев Х. М. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1929.
63. Дорохина Л. М., Иванова Г. А., Абрамова Г. В. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 1820.
64. Kiousky J. R., Koradia P. B., Lim C. T. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 1980, v. 19, p. 218.
65. Kiousky J. R., Koradia P. B., Lim C. T. Spec. Publ.-Chem. Soc., 1980, № 33, p. 140.
66. Параносенков В. П., Грязнова З. В., Цицишвили Г. В., Крупенникова А. Ю., Пономарева Н. Н. Докл. АН СССР, 1964, т. 217, с. 1125.
67. Seiyama T., Arakawa T., Matsuda T., Yamazoe N., Takita Y. Chem. Letters, 1975, p. 781.
68. Arakawa T., Takita Y., Yamazoe N., Seiyama T. Shokubai, Catalyst, 1976, v. 18, № 4, p. 124.
69. Seiyama T., Arakawa T., Matsuda T., Takita Y., Yamazoe N. J. Catal., 1977, v. 48, № 1—3, p. 1.
70. Williamson W. B., Lunsford J. H. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 2664.
71. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Юсубов Ю. А., Шпиро Е. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1265.
72. Iizuka T., Lunsford J. H. J. Mol. Catal., 1980, v. 8, p. 391.
73. Ткаченко О. П., Шпиро Е. С., Антошин Г. В., Миначев Х. М. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, с. 1249.
74. Захарова О. М., Романовский Б. В., Захаров В. Ю. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 1438.
75. Suzuki J., Sasaki K., Kaneko Y. J. Catal., 1975, v. 37, № 3, p. 555.
76. Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Хеладзе Т. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 1387.
77. Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Хеладзе Т. А. Сообщ. АН Груз. ССР, 1977, т. 86, № 1, с. 105.
78. Слинкин А. А., Лавровская Т. К., Мишин И. В., Рубинштейн А. М. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 922.
79. Fu C. M., Korchak V. N., Hall W. K. J. Catal., 1981, v. 68, № 1, p. 166.
80. Dudzik Z., George Z. M. В сб.: Гетерогенный катализ. Тр. IV Междунар. симпоз. по гетерогенному катализу, ч. I. София: Изд. Болг. Акад. наук, 1979, с. 199.
81. George Z. M., Tower R. W. Proc. VI Int. Conf. on Zeolites. Ed. Rees L. V. C. London — Philadelphia — Rheine: Heyden, 1980, p. 850.
82. Маркарян А. Г., Крупина Л. Г., Щербакова Т. А. Нефтеперер. и нефтехимия, 1977, № 9, с. 29.
83. Миначев Х. М., Тагиев Д. Б., Зульфугаров З. Г., Шарифова Э. Б., Зейналова Ф. А. Нефтехимия, 1980, т. 20, с. 408.
84. Тагиев Д. Б., Шарифова Э. Б., Зейналова Ф. А., Зульфугаров З. Г., Миначев Х. М. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 356.
85. Ayame A., Uemichi Y., Yoshida T., Kanoh H. J. Japan Petrol. Inst., 1979, v. 22, p. 280.
86. Ito A. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1962, v. 83, № 2, p. 195.
87. Stern R. L., Bolan E. N. Chem. Ind., 1967, p. 825.
88. Harrison H. R., Haynes W. M., Arthur P., Eisenbraun E. J. Ibid., 1968, p. 1568.
89. Машко В. В., Гришко Н. И., Муравлянская Т. Б., Комарова Р. П., Гиль А. П., Понкрашикина Н. Д. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1976, т. 19, с. 89.
90. Roelofsens D. P., Hagendoorn J. A., van Bakkum H. Chem. Ind., 1966, p. 1622.
91. Haken J. K. J. Appl. Chem., 1968, v. 18, p. 17.
92. Roelofsens D. P., de Graaf J. W. M., Hagendoorn J. A., Verschor H. M., van Bakkum H. Recl. trav. chim., 1970, v. 89, p. 193.
93. Roelofsens D. P., van Bakkum H. Synthesis, 1972, p. 419.
94. Wortel T. M., Esser W. H., van Minnen-Rathius G., Taal R., Roelofsens D. P., van Bakkum H. Recl. trav. chim., 1977, v. 96, p. 44.
95. Rheaume L., Ritter R. E., Blazek J. J., Montgomery J. A. Oil Gas J., 1976, v. 74, № 20, p. 103.
96. Rheaume L., Ritter R. E., Blazek J. J., Montgomery J. A. Ibid., 1976, v. 74, № 21, p. 66.
97. Oil a. Gas J. 1977, v. 75, № 13, p. 43.
98. Vasalos J. A., Strong E. R., Hsieh C. K. R., D'Souza G. L. Ibid., 1977, v. 75, № 26, p. 141.
99. Chem. Week, 1978, v. 123, № 4, p. 41.
100. Мирский Я. В., Мегедь Н. Ф., Косолапова А. П., Рабинович С. И., Кланцов В. Ф., Лимова Т. В. Химия и хим. технол. топлив и масел, 1978, № 10, с. 19.
101. Мирский Я. В., Кланцов В. Ф., Косолапова А. П., Мегедь Н. Ф., Рабинович С. И., Варшавер В. Е., Мачинская М. Е., Лимова Г. В. Нефтеперераб. и нефтехимия, 1979, № 7, с. 18.
102. Magee J. S., Ritter R. E., Rheaume L. Hydrocarbon Process, 1979, v. 58, № 9, p. 123.
103. Радченко Е. Д., Кругликов В. Л., Ландау М. В. Цеолитсодержащие катализаторы в процессах гидрокрекинга нефтяного сырья. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981.
104. Георгиевский В. Ю., Меджинский В. Л., Кашина В. В., Малышева И. А., Поляков А. А., Шипилич В. В., Иоффе И. И. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, с. 473.



105. Георгиевский В. Ю., Иоффе И. И., Кашина В. В., Малышева И. А., Меджинский В. Л., Поляков А. А., Шипикин В. В. Там же, 1980, т. 53, с. 477.
106. Маслянский Г. Н., Георгиевский В. Ю., Розенблит А. Б., Шипикин В. В. Химия и технол. топлив и масел, 1980, № 1, с. 3.
107. Куковицкий М. М., Дагаев Н. П., Сушко Л. Г., Уразов Ф. Х., Георгиевский В. Ю., Маслянский Г. Н., Шипикин В. В., Розенблит А. Б. Нефтеперераб. и нефтехимия, 1978, № 9, с. 29.
108. Becker K., John H., Franke H., Klempin J., Rarz H. J., Dermitzel J. Chemische Technik, 1978, B. 30, S. 407.
109. Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К., Коган С. Б., Шавандин Ю. А. Химия и технол. топлив и масел, 1979, № 10, с. 18.
110. Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К., Ставрова Г. В., Боруцкий П. Н., Волков И. А. В кн.: Важнейшие процессы переработки углеводородного сырья. М.: 1979, с. 37.
111. Becker K., Steinberg K.-H., Bremer H., Dimitroff Ch., Kanazirev V., Nestler K.-H., Minachev Ch. M. Chemische Technik, 1981, B. 33, S. 296.
112. Choudhary N., Saraf D. N. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. a. Develop., 1975, v. 14, № 1, p. 75.
113. Алиев Р. Р., Туровская Л. В., Вьюнова Г. М., Осокина Н. А. Химия и технол. топлив и масел, 1980, № 9, с. 57.
114. Steinberg K.-H., Becker K., Bremer H., Franke W., Klotsche H., Krüger W. Chemische Technik, 1977, B. 29, S. 269.
115. Wendlandt K.-P., Franke W., Bremer H., Becker K., Steinberg K.-H. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 445, № 8, S. 59.
116. Simoniak M. F., Reber R. A., Victory R. M. Hydrocarbon Process, 1973, v. 52, № 5, p. 101.
117. Kouwenhoven H. W., van Zijl Langhout W. C. Chem. Eng. Progr., 1971, v. 67, № 4, p. 65.
118. Hughes D. Chem. Technol., 1977, v. 7, p. 588.
119. Lewis P. J., Dwyer F. G. Oil a. Gas J., 1977, v. 75, № 40, p. 55.
120. Lewis P. J. Petroleo internacional, 1978, v. 36, № 3, p. 20.
121. Hydrocarbon Process, 1979, v. 59, № 11, p. 157.
122. Chen N. Y., Goring L. R., Ireland H. R., Stein T. R. Oil a. Gas J., 1977, v. 75, № 23, p. 165.
123. Ireland H. R., Redini C., Raff A. S., Fava L. Hydrocarbon Process, 1979, v. 58, № 5, p. 119.
124. Каржев В. И., Шаволина Н. В., Солодкова Е. Б. Химия и технол. топлив и масел, 1979, № 2, с. 59.
125. VDI-Nachrichten (Verein Deutscher Ingenieure), 1979, B. 33, № 46, S. 5.
126. Oil a. Gas J., 1977, v. 75, № 40, p. 64.
127. Grandio P., Schneider F. H., Schwartz A. B., Wise J. J. Hydrocarbon Process., 1972, v. 51, № 8, p. 85.
128. Лепнина Е. В. Нефтеперераб. и нефтехимия, 1979, № 9, с. 53.
129. Алиев Р. Р., Козлов И. Т., Радченко Е. Д., Нефедов Б. К., Туровская Л. В., Тарелкин Л. П. Там же, 1980, № 3, с. 3.
130. Алиев Р. Р., Нефедов Б. К., Туровская Л. В., Козлов И. Т. В кн.: Каталитические процессы глубокой переработки нефти. М.: ЦИИИТЭНефтехим, 1980, с. 158.
131. Meisel S. L., McCullough J. P., Lechthaler C. H., Weisz P. B. Chem. Technol., 1976, v. 6, № 2, p. 86.
132. Wise J. J., Silvestri A. J. Oil a. Gas J., 1976, v. 74, № 47, p. 140.
133. Lee W., Maziuk J., Portail C. Inform. chim., 1979, № 188, p. 165.
134. Deutsch D. J. Chem. Eng., 1980, v. 87, № 7, p. 43.
135. Flanigen E. M. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, № 9, p. 2191.
136. Комаров В. С., Малашевич Л. Н., Письменная А. В. Докл. АН БССР, 1981, т. 25, с. 332.
137. Малашевич Л. Н., Комаров В. С., Письменная А. В., Ратько А. И. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 1032.
138. Пугузова Л. И. Новые сверхвысокремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке. М.: ЦИИИТЭНефтехим, 1977.
139. Kokotailo G. T., Meier W. M. Spec. Publ.-Chem. Soc., 1980, № 33, p. 133.
140. Robb J. C., Pollitt K. R., Thomas D. W. Nature, 1978, v. 272, p. 437.
141. Flanigen E. M., Bennett J. M., Grose R. W., Cohen J. P., Patton R. L., Kirchner R. M. Ibid., 1978, v. 271, p. 512.
142. Bibby D. M., Milestone N. B., Aldridge L. Ibid., 1979, v. 280, p. 664.
143. Anderson J. R., Fogar K., Mole T., Rajadhyaksha R. A., Sanders J. V. J. Catal., 1979, v. 58, № 1, p. 114.
144. Olson D. H., Haag W. O., Lago R. M. Ibid., 1980, v. 61, № 2, p. 390.
145. Chen N. Y., Garwood W. E. Ibid., 1978, v. 52, № 3, p. 453.
146. Ющенко В. В., Топчиева К. В., Мегедь Н. Ф., Лимова Т. В. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 2285.
147. Степанов В. Г., Мاستихин В. М., Ионе К. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, с. 626.
148. Bremer H., Reschefilowski W., Son D. Q., Wendlandt K.-P., Nau P. E., Vogt F. Z. Chem., 1981, B. 21, № 2, S. 77.
149. Shepelev S. S., Ione K.-G. Reac. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 16, p. 233.
150. Novakova J., Kubelkova L., Dolejsk Z., Jiru P. Coll. Czech. Chem. Commun., 1979, v. 44, № 11, p. 3341.
151. Kubelkova L., Novakova J., Jiru P. Ropa a uhlie, 1981, v. 23, № 4, p. 215.

152. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Нефедов Б. К., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Алексеева Т. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2646.
153. Anderson J. R., Mole T., Christov V. J. Catal., 1980, v. 61, p. 477.
154. Bolis V., Vedrine J. C., Van de Berg J. P., Wolthuizen J. P., Derouane E. G. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1980, v. 76, p. 1606.
155. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Нефедов Б. К., Дергачев А. А., Бондаренко Т. Н., Алексеева Т. В., Боровинская Т. Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2509.
156. Брагин О. В., Нефедов Б. К., Васина Т. В., Алексеева Т. В., Лутовинова В. Н., Миначев Х. М. Там же, 1979, с. 2639.
157. Rajadhyaksha R. A., Anderson J. R. J. Catal., 1980, v. 63, p. 510.
158. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Дергачев А. А., Нефедов Б. К., Бондаренко Т. Н., Алексеева Т. В., Боровинская Т. Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 1304.
159. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Дергачев А. А. и др. Там же, 1981, 1833.
160. Chang C. D., Silvestri A. J. J. Catal., 1977, v. 47, № 2, p. 240.
161. Matsumura Y., Hashimoto K., Watanabe S., Yoshida S. Chem. Letters, 1981, № 1, p. 121.
162. Doelle H.-J., Heering J., Rieckert L. J. Catal., 1981, v. 71, № 1, p. 27.
163. Cormerais F. X., Perot G., Guisnet M. Zeolites, 1981, v. 1, № 3, p. 141.
164. Липидус А. Л., Мальцев В. В., Мирский Я. В., Бречалова Н. В., Мегедь Н. Ф. Нефтехимия, 1981, т. 21, № 1, с. 138.
165. Chen N. Y., Kaeding W. W., Dwyer F. G. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 22, p. 6783.
166. Kaeding W. W., Chu C., Young L. B., Weinstein B., Butter S. A. J. Catal., 1981, v. 67, № 1, p. 159.
167. King D. L., Cusumano J. A., Garten R. L. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1981, v. 23, p. 233.
168. Ione K. G., Yegorova L. S., Orlova L. B. In: Catalysis for Coping with Oil Shortage. The VI Japan-Soviet Catalysis Seminar. Osaka, Japan, 1981, p. 165.
169. Брагин О. В., Нефедов Б. К., Васина Т. В., Лутовинова В. Н., Алексеева Т. В., Преображенский А. В., Миначев Х. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 103.
170. Heinemann H. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1981, v. 23, p. 315.
171. Kaeding W. W., Chu C., Young L. B., Butter S. A. J. Catal., 1981, v. 69, № 2, p. 392.
172. Rabo J. A. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1981, v. 23, p. 293.
173. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исакова Т. А., Миронова И. Л., Фомин А. С., Липкинд Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, с. 1227.
174. Namba S., Hosonuma N., Yashima T. J. Catal., 1981, v. 72, № 1, p. 16.
175. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Харламов В. В., Исакова Т. А. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1101.
176. Walsh D. E., Rollmann L. D. J. Catal., 1979, v. 56, № 2, p. 195.
177. Spencer M. S., Whittam T. V. Spec. Publ.-Chem. Soc., 1980, № 33, p. 342.
178. Dewing J., Pierce F., Stewart A. Chem. Commun., 1980, p. 718.
179. Горячев А. А., Кукс В. Ф., Щеголева Р. И. В сб.: Физико-химические исследования редких элементов и процессы их выделения из редкометалльного сырья. Апатиты: 1980, с. 76.
180. Миначев Х. М., Исаков Я. И., Калинин В. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 829.
181. Вейс П. В сб.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965, с. 9.
182. Боресков Г. К. В сб.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1964, с. 7.
183. Rabo J. A., Pickert P. E., Stamires D. N., Boyle J. E. Actes II Congress Internat. de Catalyse. Paris, 1961, v. 2.
184. Rabo J. A., Pickert P. E., Mays R. L. Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, p. 733.
185. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Пигузова Л. И., Витухина А. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, с. 129.
186. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Пигузова Л. И., Витухина А. С. Там же, 1966, с. 1001.
187. Staugh L. H., Leonard J. A. J. Catal., 1969, v. 13, № 4, p. 385.
188. Заманова Л. П., Клименко В. Л., Кричко А. А., Макаров С. С., Мирский Я. В., Юлин М. К., Химия тв. топлива, 1976, № 1, с. 147.
189. Исаков Я. И., Миначев Х. М. Нефтехимия, 1981, т. 21, № 5, с. 773.
190. Липидус А. Л., Гусева И. В., Машинский В. И., Исаков Я. И., Миначев Х. М. Химия тв. топлива, 1977, № 6, с. 86.
191. Липидус А. Л., Миначев Х. М., Мацота С. В., Кандыба Л. Б., Селицкий А. П., Исаков Я. И., Межов В. Д., Машинский В. И. Там же, 1978, № 4, с. 169.
192. Nijs H. H., Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B. Chem. Commun., 1979, № 4, p. 180.
193. Липидус А. Л., Миначев Х. М., Исаков Я. И., Машинский В. И., Пирожков С. Д., Мацота С. В., Кандыба Л. Б., Селицкий А. П., Межов В. Д., Вакуленко И. И. Химия тв. топлива, 1981, № 1, с. 18.
194. Брагин О. В. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1995.
195. Брагин О. В., Васина Т. В., Исаков Я. И., Нефедов Б. К., Преображенский А. В., Палишкина Н. В., Миначев Х. М. Изв. АН СССР, сер. хим. 1982, с. 954.
196. Цыбулевский А. М., Пак П. М., Бережная В. И. Химия и технол. топлив и масел, 1980, № 12, с. 10.
197. Lunsford J. H. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1975, v. 12, № 2, p. 137.
198. Lunsford J. H. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 1977, № 40, p. 473.
199. Le Van Mao R. Rev. Inst. franc. petrole, 1979, v. 34, № 3, p. 429.
200. Захаров В. Ю., Романовский Б. В. Вестн. МГУ, Химия, 1979, т. 20, № 1, с. 78.

201. *Howe R. F., Lunsford J. H.* Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, (London, 1976), v. 1. London: Chem. Soc., 1977, p. 540.
202. *Захарова О. М., Романовский Б. В., Мардалейшвили Р. Е., Захаров В. Ю.* Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 1038.
203. *Lunsford J. H., Hutta P. J., Lin M. J., Windhorst K. A.* Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 606.
204. *Primet M., Vedrine J. C., Naccache C. J.* Mol. Catal., 1978, v. 4, p. 411.
205. *Okamoto Y., Ishida N., Imanaka T., Teranishi S. J.* Catal., 1979, v. 58, № 1, p. 82.
206. *Mantovani E., Palladino N., Zanobi A. J.* Mol. Catal., 1977, v. 3, № 4, p. 285.
207. *Gelin P., Ben Taarit Y., Naccache C. J.* Catal., 1979, v. 59, № 3, p. 357.
208. *Schoonheydt R. A., Van Wouwe D., Leeman H. J.* Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 2519.
209. *Christensen B., Scurrrell M. S.* Ibid., 1978, v. 74, p. 2313.
210. *Anderson S. L., Scurrrell M. S. J.* Catal., 1979, v. 59, № 3, p. 340.
211. *Takahashi N., Orikasa Y., Yashima T.* Ibid., 1979, v. 59, № 1, p. 61.
212. *Matsumoto T., Mizoroki T., Osaki A.* Ibid., 1978, v. 51, № 1, p. 96.
213. *Атанасова В. Д., Швец В. А., Казанский В. Б.* Успехи химии, 1981, т. 50, с. 385.
214. *Гудков С. В., Романовский Б. В., Шпиро Е. С., Антошин Г. В., Миначев Х. М.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2448.
215. *Романовский Б. В.* В сб.: Применение цеолитов в катализе. Материалы II Всес. конф. М., 1981, с. 3.
216. *Миначев Х. М., Антошин Г. В.* Там же, с. 7.
217. *Williamson W. B., Flentge D. R., Lunsford J. H. J.* Catal., 1975, v. 37, № 2, p. 258.
218. *Naito S.* Chem. Commun., 1979, p. 1101.
219. *Захаров В. Ю., Романовский Б. В.* Вест. МГУ. Химия, 1977, т. 18, № 2, с. 143.
220. *Захаров В. Ю., Романовский Б. В.* Там же, 1977, т. 18, № 3, с. 348.
221. *Романовский Б. В., Захаров В. Ю., Борисова Т. Г.* В сб.: Катализаторы, содержащие панесенные комплексы. Новосибирск: Наука, 1966, с. 227.
222. *Захаров В. Ю., Романовский Б. В.* В сб.: Всес. конф. по механизму каталитических реакций (Москва, 1978), Тез. докл. т. 1, М.: Наука, 1978, с. 59.
223. *Романовский Б. В., Захарова О. М., Захаров В. Ю.* Вестн. МГУ. Химия, 1979, т. 20, № 1, с. 43.
224. *Захарова О. М., Романовский Б. В.* Там же, 1979, т. 20, № 3, с. 284.
225. *Гусенков М. В., Захаров В. Ю., Романовский Б. В.* Нефтехимия, 1978, т. 18, № 1, с. 105.
226. *Захарова О. М., Романовский Б. В.* Вестн. МГУ, Химия, 1980, т. 21, № 5, с. 438.
227. *Windhorst K. A., Lunsford J. H.* Chem. Commun., 1975, № 20, p. 852.
228. *Scherzer J. J.* Catal., 1978, v. 54, № 2, p. 285.
229. *Lohse U., Alsdorf E., Stach H. Z.* anorg. allgem. Chem., 1978, B. 447, S. 64.
230. *Beyer H. K., Belenkyaja I. M.* In: Catalysis by Zeolites. Ed. Imelik B. et al. Amsterdam — Oxford — New York: Scientific Publ. Company, 1980, p. 203.
231. *Ishinaga T., Otsuka K., Morikawa A.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 933.
232. *Otsuka K., Morikawa A. J.* Catal., 1979, v. 56, № 1, p. 88.
233. *Otsuka K., Nakata K., Morikawa A. J.* Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 1196.
234. *Wada Y., Otsuka K., Morikawa A. J.* Catal., 1980, v. 64, № 2, p. 417.
235. *Otsuka K., Manda J., Morikawa A. J.* Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1981, v. 77, p. 569.
236. *Otsuka K., Takizawa Y., Morikawa A.* Ibid., 1981, v. 77, p. 81.
237. *Hosotsubo T., Sugioka M., Aomura K.* Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ., 1981, № 102, p. 119.
238. *Миначев Х. М., Исаков Я. И.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, с. 767.
239. Пат. США 4007231 (1977); РЖХим, 1977, 21Н93.
240. *Coughlan B., Carrol W. M., Nune J.* Chem. Ind., 1981, p. 363.
241. *Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С.* Успехи химии, 1978, т. 47, с. 2097.
242. *Слинкин А. А., Антошин Г. В., Локтев М. И., Шпиро Е. С., Федоровская Э. А., Рубинштейн А. М., Юсифов Ю. А., Миначев Х. М.* Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 754.
243. *Gallezot P.* Catal. Rev.— Sci. Eng., 1979, v. 20, № 1, p. 121.
244. *Blackmond D. G., Goodwin J. G.* Chem. Commun., 1981, p. 125.
245. *Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С.* Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М.: Наука, 1981.
246. *Dmitriev R. V., Steinberg K.-H., Detjuk A. N., Hofmann F., Bremer H., Minachev Kh. M. J.* Catal., 1980, v. 65, № 1, p. 105.
247. *Михейкин И. Д., Лумпов А. И., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б.* Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1053.
248. *Beran S., Jiru P.* Reac. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 17, № 1, p. 47.
249. *Mortier W. J., Geerlings P. J.* Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 1982.
250. *von Ballmoos B., Meier W. M.* Nature, 1981, v. 289, p. 782.
251. *Derouane E. G., Gilson J. P., Gabelica Z., Mousty-Desbuquoit C., Verbist J. J.* Catal., 1981, v. 47, № 2, p. 447.
252. *Казанский В. Б.* Изв. по химии Бълг. АН, 1980, т. 13, № 1, с. 19.

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