

УДК 541.128 : 546, 284 : 661, 183, 6

ИЗОМОРФИЗМ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТОВ  
СО СТРУКТУРОЙ ЦЕОЛИТОВ

Ионе К. Г., Восприкова Л. А.

Описаны свойства новой разновидности катализаторов на основе кристаллических силикатов со структурой цеолитов<sup>1</sup>, в которых содержатся полизарядные катионы  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$  и др., окклюдившиеся в процессе гидротермальной кристаллизации. Состояние полизарядных катионов в силикатах охарактеризовано физическими методами (ЯМР, ЭПР и рентгеноструктурными). Рассмотрены селективность и активность каталитического действия таких силикатов в реакциях синтеза и превращений углеводородов и углеводородных смесей.

Библиография — 174 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	393
II. Общие правила ограничения степени изоморфного замещения	394
III. Гидротермальный синтез	396
IV. Состояние полизарядных катионов	407
V. Каталитические свойства	416
VI. Заключение	423

## I. ВВЕДЕНИЕ

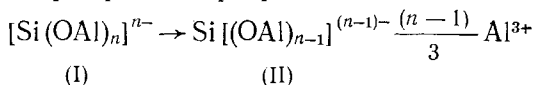
В соответствии с теорией Полинга [1] и более поздними уточнениями Танабе [2], кислотно-основные свойства бинарных окислов обусловлены неполной компенсацией зарядов составляющих их ионов атомами кислорода окружения. Тогда любое гетерозарядное изоморфное замещение катионов  $\text{Si}^{4+}$  в кремнекислородном каркасе силикатов другими катионами по типу  $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{M}^{n+}$ , где  $n \neq 4$ , должно сообщать силикатам способность к кислотно-основному каталитическому действию. Действительно, кристаллические окислы кремния, в том числе силикалит [3] с развитой системой пор, являются адсорбентами, но не обладают каталитическими свойствами. Каталитические свойства алюмосиликатов, в том числе цеолитов, обусловлены фиксацией в изоморфных позициях в кремнекислородном каркасе катионов алюминия за счет обмена  $\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons \text{AlO}_4^{5-}$ .

Представление о том, что в цеолитах имеет место указанное изоморфное гетерозарядное замещение, которое служит предпосылкой образования каталитически активных центров, подтверждено большим числом данных. Например, установлена зависимость величины постоянной элементарной ячейки от содержания алюминия в кристаллах цеолитов [4, 5]. Методом ЯМР  $^{27}\text{Al}$  показано, что подавляющая часть атомов алюминия в цеолитах находится в тетраэдрическом кислородном окружении [6, 7]. Методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [8—10] обнаружено, что во второй координационной сфере иона  $\text{Si}^{4+}$  кремнекислородного каркаса может находиться от 1 до 4 атомов алюминия в составе групп типа  $[\text{Si}(\text{OAl})_n]^{n-}$ . Разработана статистическая модель распределения числа этих групп по величине  $n$  в зависимости от общего содержания Al в цеолитах [11]. Позднее [7, 12—15] было высказано предположение, что изменение ус-

<sup>1</sup> Далее кристаллические силикаты со структурой цеолитов, полученные в гидротермальных условиях из смесей, в которые перед гидротермальным синтезом не добавлялись соединения алюминия, мы будем называть элементосиликатами или эц-силикатами.

ловий гидротермального синтеза и последующей обработки цеолитов могут вызывать отклонение этого распределения от среднестатистического в ту или иную сторону.

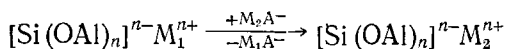
Было установлено, что по мере декатионирования [15, 16], а также в результате обработки образцов кислотами [17, 18],  $\text{SiCl}_4$  [19, 20] и водяным паром [21, 22], в спектре ЯМР  $^{27}\text{Al}$  цеолитов наряду с сигналом с химическим сдвигом  $\delta = 55\text{--}61$  м.д. (что соответствует  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрической координации с ионами кислорода, т. е. в составе кремнекислородного каркаса) появляется сигнал с  $\delta = -3 \pm 0$  м.д., отнесенный к атомам Al в октаэдрическом кислородном окружении, т. е. вне каркаса. Вероятно, в процессе декатионирования и термохимических обработок возможны твердофазные превращения



приводящие к появлению центров (II). Группу типа (II) можно рассматривать как сопряженные кислоту и основание, способные к двух-центровому взаимодействию с молекулой реагента. Согласно [12, 15], селективность и стабильность каталитического действия цеолитов зависят как от распределения числа групп  $[\text{Si}(\text{OAl})_n]$  по значениям  $n$ , так и от концентрации групп типа (II).

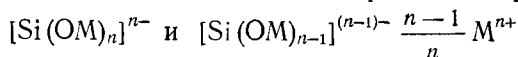
Цеолиты в качестве катализаторов нашли широкое применение в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Различные вопросы их синтеза, исследования и применения рассмотрены во многих обзорах и монографиях [23—25]. В последнее десятилетие опубликован ряд работ, посвященных цеолитам нового поколения — типа ZSM или пентасилам [26, 27]. Однако любые цеолиты представляют собой лишь частный случай проявления изоморфизма, поскольку все они являются силикатами с одним и тем же типом изоморфного замещения  $\text{SiO}_4^{4-} \rightleftharpoons \text{AlO}_4^{5-}$  или  $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}\text{Na}^+$ .

Известен ряд работ, в которых синтез силикатов со структурой цеолитов вели без добавления источников алюминия, но в присутствии полизарядных катионов элементов I—VIII групп ( $\text{M}^{n+}$ ), что создавало предпосылки для изоморфных замещений  $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{M}^{n+}$  в образующемся силикатном каркасе [23, 28—30]. Такой способ получения силикатов существенно отличается от методов приготовления цеолитов, в которые полизарядные катионы вводят путем ионного обмена. При ионном обмене цеолит ведет себя как соль поликислоты, в которой химический состав макроаниона не претерпевает изменений, а меняется только химическая природа катиона, компенсирующего отрицательный заряд каркаса



Состояние катионов, фиксированных в цеолитах таким образом, охарактеризовано в большом числе работ [31—33] (см. также обзоры [25, 34]).

Введение полизарядных катионов  $\text{M}^{n+}$  в исходный кремнегель перед его гидротермальной кристаллизацией открывает возможность изменения химического состава анионной части кремнекислородного каркаса:



От природы катиона  $\text{M}^{n+}$  должна зависеть величина некомпенсированного заряда анионной части силиката, а следовательно, и сила центров с кислотно-основными свойствами.

## II. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ОГРАНИЧЕНИЯ СТЕПЕНИ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Представления об изоморфизме широко используются в геохимии и кристаллохимии. В соответствии с определениями [35, 36], изоморфизм есть результат захвата примесей в процессе кристаллизации системы с

замещением части атомов на атомы примеси без изменения типа кристаллической структуры основного состояния.

Приближенные зависимости, связывающие термодинамические параметры системы и степень изоморфного замещения, рассмотрены в обзоре [37]. Основные положения, которые необходимо принимать во внимание при оценке вероятности изоморфного замещения, сводятся к следующему.

1. В силу существования определенной зависимости между энтальпией образования системы с изоморфным замещением и соотношением радиусов ( $R$ ) взаимодействующих ионов А и Б пределы взаимного замещения тем меньше, чем больше различие величин  $R$ . В работе [38] предполагается, что изоморфный обмен  $A \rightleftharpoons B$  возможен, если  $\Delta R/R \leq \leq 0,15$ .

2. Ионы А с большими  $R$  замещают ионы Б с меньшими  $R$  легче, если замещение сопровождается уменьшением координационного числа иона А и, наоборот, труднее, если оно сопровождается увеличением координационного числа иона А [38].

3. Пределы изоморфного замещения зависят от соотношения величин электроотрицательностей ( $\chi$ ) и потенциалов ионизации взаимозамещающих ионов.

4. При изоморфном замещении  $A \rightleftharpoons B$  возможно смещение центральных атомов при сохранении симметрии окружения в основной системе. Минимум свободной энергии системы достигается при смещении атомов А и Б на 0,025—0,03  $R$ .

5. Поскольку обмен  $A \rightleftharpoons B$  не меняет дальнего действия электростатического взаимодействия, дальний порядок в размещении А и Б может отсутствовать, но ближний порядок должен существовать как условие достижения минимума энергии [39].

6. Замещение  $A \rightleftharpoons B$  может иметь место при различии зарядности на 1, 2 и 3 единицы. Компенсация образующегося избытка зарядов может быть нелокальной (путем образования электронных и дырочных центров) и локальной, когда частица с уравнивающим зарядом располагается в непосредственной близости к избыточному заряду. Локальные дефекты могут иметь нескомпенсированные магнитные моменты и взаимодействовать с внешним магнитным полем, что открывает возможность исследования их методом ЭПР.

7. Распределение ионов по решетке кристаллов может быть статически равномерным или неравномерным [40, 41].

8. Взаимозамещающиеся катионы должны быть химически инертны по отношению друг к другу.

В [35] приведены примеры пар катионов, взаимозамещение которых может происходить с высокой вероятностью: для системы  $Si^{4+} \rightleftharpoons M^{n+}$  наиболее вероятно замещение  $Si^{4+}$  на ионы  $Ge^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $P^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ .

В качестве критерия отбора катионов, способных к взаимозамещению, может быть использован также параметр  $\rho$ , введенный Полингом [1]. По определению [1],  $\rho$  есть критерий устойчивости состояния катиона в данном координационном окружении, он является функцией отношения сил притяжения и отталкивания ионов первой координационной сферы. В грубом приближении величина  $\rho$  может быть приравнена к отношению радиусов катиона и аниона. В табл. 1 приведены рассчитанные согласно приближениям Полинга критические значения параметра  $\rho$  для окислов ( $\rho_k$ ), за пределами которых должно происходить изменение координационного окружения катиона. Там же указаны значения  $\rho$  для различных катионов. (Для расчета  $\rho$  были использованы величины радиусов  $R$  ионов из [42] и  $Ro^{2-} = 1,36 \text{ \AA}$  [43].)

Согласно критерию Полинга [1], в тетраэдрическом окружении устойчиво могут быть фиксированы только катионы, составляющие группу 3 в табл. 1. Широко известен также изоморфный ряд Вернадского, внутри которого, как полагают, катионы в природных образованиях могут изоморфно взаимозамещать друг друга:  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,

Значения параметра  $\rho$  для катионов  $M^{n+}$  [1]

Группа 1 ( $\rho_K = 0,732$ ; к. ч. = 8)		Группа 2 ( $\rho_K = 0,414$ ; к. ч. = 6)		Группа 3 ( $\rho_K = 0,225$ ; к. ч. = 4)		Группа 4 ( $\rho_K = 0,147$ ; к. ч. = 3)	
$M^{n+}$	$\rho$	$M^{n+}$	$\rho$	$M^{n+}$	$\rho$	$M^{n+}$	$\rho$
Pb <sup>2+</sup>	0,926	In <sup>3+</sup>	0,676	Al <sup>3+</sup>	0,419	V <sup>3+</sup>	0,147
Sn <sup>2+</sup>	0,750	Mn <sup>2+</sup>	0,669	Mn <sup>4+</sup>	0,382		
Tl <sup>3+</sup>	0,772	Zn <sup>2+</sup>	0,610	Ge <sup>4+</sup>	0,323		
Nd <sup>3+</sup>	0,73	Hf <sup>4+</sup>	0,603	V <sup>5+</sup>	0,294		
Eu <sup>3+</sup>	0,71	Cu <sup>2+</sup>	0,589	Si <sup>4+</sup>	0,287		
		Sn <sup>4+</sup>	0,492	Cr <sup>6+</sup>	0,257		
		Fe <sup>3+</sup>	0,492	P <sup>5+</sup>	0,257		
		Mo <sup>6+</sup>	0,478	Se <sup>6+</sup>	0,257		
		Ti <sup>4+</sup>	0,470	Be <sup>2+</sup>	0,250		
		Pt <sup>4+</sup>	0,470				
		Cr <sup>3+</sup>	0,470				
		Sb <sup>3+</sup>	0,470				
		Ga <sup>3+</sup>	0,456				
		Sb <sup>5+</sup>	0,456				
		V <sup>4+</sup>	0,449				

$V^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  [35]. Допускается [35], что в узкой области концентраций замещающего иона (менее 1 ат.%) изоморфизм возможен практически во всех неорганических соединениях.

### III. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ

Основные приемы синтеза цеолитов и эц-силикатов одинаковы. Исходные смеси в обоих случаях содержат источник кремния, щелочь и соли полизарядных катионов, но при синтезе элементосиликатов источник алюминия не добавляется. Возможен синтез элементосиликатов, включающих одновременно несколько типов катионов, с замещением  $Si^{4+} \rightleftharpoons M_1^{n+} + M_2^{n+}$ .

При получении элементосиликатов со структурой цеолитов типа пен-тасил или ZSM в исходную смесь вводят также органические поверхностно-активные соединения: четвертичные аммонийные основания, полиамины, аминоспирты, спирты и др. В качестве источника кремния используют водный силиказоль, жидкое стекло, силикагель. Смесь, состоящую из источника кремния, источника  $M^{n+}$ , органических добавок, щелочи и, иногда, затравки, гомогенизируют, затем помещают в автоклав, где в гидротермальных условиях ее выдерживают в течение 1—30 суток при 80—200° С. После завершения кристаллизации осадок отфильтровывают, промывают и сушат. Перед каталитическими испытаниями проводят отжиг твердого продукта при 520—550° С для удаления органических включений и декатионирование растворами  $NH_4OH + NH_4Cl$  или растворами неорганических кислот.

Кратко рассмотрим особенности химического поведения систем  $SiO_2 - H_2O$  и  $SiO_2 - M_nO_m - H_2O$  при гидротермальных обработках. Известно [44], что коагуляция  $Si(OH)_4$  происходит в области  $6 < pH < 8$ ; при  $pH \geq 9$  начинаются растворение и деполимеризация, а при  $pH > 10,5$  наблюдается полная деполимеризация  $(SiO_2)_n$ . В области  $pH$  от 12 до 13,56 система содержит преимущественно бисиликатные ионы типа  $[Si_2(OH)_{10}]^{2-}$ , а при  $pH \geq 13,83$  — преимущественно моносиликатные ионы  $[Si(OH)_5,2H_2O]^-$ .

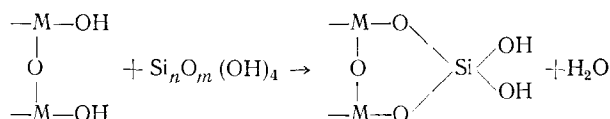
Таким образом, в водных средах в области  $6 < pH < 10$  преобладают полимеризованные кремнийсодержащие ионы типа  $[Si_nO_m(OH)_p]$ , в которых координационное число  $Si^{4+}$  равно 4. Такие частицы в результате поверхностных реакций  $[Si_nO_m(OH)_p] + 2OH^- \rightarrow [Si_nO_m(OH)_pO]^- + H_2O$  приобретают отрицательный заряд.

Процесс полимеризационной конденсации силикат-ионов включает реакции, идущие по ионному механизму с участием  $OH^-$ . Конденсация приводит к образованию силоксановых связей, поэтому велика вероятность синтеза циклических структур.

В результате полимеризационно-конденсационных процессов в водной среде могут формироваться силикат-ионы, включающие отдельные элементы или отдельные структурные блоки кристаллических разновидностей силикатов. Такими структурными блоками могут быть 4- и 6-членные кольца тетраэдров. Шестичленные кольца могут объединяться, образуя вторичные структурные блоки: отдельное шестичленное кольцо (берилл), одномерную (амфиболы), двумерную (пироксены) и трехмерную (элементы ультрамарина,  $\alpha$ -кварца, тридимита и кристобалита) цепи колец.

Полизарядные ионы в водных растворах гидролизуются с образованием положительно заряженных частиц и выделением протона во внешнюю сферу комплекса. В [45, 46] приведены значения  $pK$  кислотного гидролиза полизарядных катионов. В щелочных средах более основными, чем  $Si(OH)_4$ , являются гидроксиды  $Zn^{2+}$  и  $Si^{4+}$ , а более кислыми — гидроксиды перечисленных ниже катионов, кислотность которых убывает в ряду:  $Ti^{4+} > Fe^{2+} \sim Fe^{3+} \sim Ga^{3+} > Th^{4+} > Al^{3+} > B^{3+} > In^{3+} > Si^{4+}$ . Полизарядные ионы В, Ge, Тl, Cr, Мо, W, V могут подвергаться гидролизу с образованием отрицательно заряженных частиц. Возможна также полимеризация гидроксидов с образованием биядерных и полиядерных комплексов [47].

Добавление солей металлов облегчает коагуляцию и полимеризацию силикат-ионов. В присутствии полизарядных гидролизованых ионов  $M^{n+}$  происходит снижение растворимости силикат-ионов, в первую очередь за счет реакций гетерополимеризации:



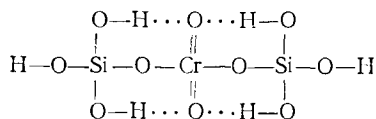
Процесс конденсации и в этом случае катализируется гидроксил-ионами. Чем выше заряд иона, тем выше его коагулирующая способность по отношению к силиказолу.

Катион  $Al^{3+}$  наиболее эффективно взаимодействует с мономерным силикат-ионом при pH 9. В области pH 5—7 возможно образование ионов  $[Al(OH)_2]^+$  и  $[Al_2(OH)_5]^+$ . В присутствии  $SO_4^{2-}$  образуются комплексы состава  $NaAl_{13}(OH)_{32}(SO_4)_4(H_2O)_x$ . При pH 9—11 наблюдается образование  $[Al(OH)_4]^-$  [47].

Взаимодействие  $Fe^{3+}$  с поверхностными группами  $Si-OH$  идет через гетерополимеризационные процессы. Это доказывается тем, что при pH 6—8 в  $SiO_2$ -содержащей системе не наблюдается осаждения  $Fe(OH)_3$  на макросиликат-ионах [44].

По характеру взаимодействия с  $(SiO_2)_n$  катион  $Cr^{3+}$  сильно отличается от  $Al^{3+}$ . Причина заключается в том, что хромит-ион образуется не так легко, как  $AlO_2^-$ ; кроме того,  $Cr^{3+}$  значительно больше по размеру, чем  $Al^{3+}$ , и не может входить в решетку  $SiO_2$  с образованием стабильных анионов.

Хромат-ион, содержащий  $Cr^{6+}$ , замедляет процесс полимеризации  $Si(OH)_4$  при pH 0,5—3,0. Предполагается [44], что в присутствии  $Cr^{6+}$  происходит димеризация силикат-ионов с образованием частиц типа:



Катион  $Be^{2+}$  по своим химическим свойствам подобен  $Al^{3+}$ ; растворы бериллатов, подобно алюминатам, содержат полимерные анионы типа  $Be_2O_3^{2-}$ , оксо- и гидроксо-комплексы. Гидролизированный ион  $Be^{2+}$  способен прочно адсорбироваться на кремнеземе [44].

Скорость взаимодействия полимеров кремниевой кислоты с молибденовой кислотой тем выше, чем меньше молекулярная масса полиме-

ра. Взаимодействию предшествует последовательная диссоциация силикат-ионов до мономера, а его результатом является образование кремнемолибденовой кислоты [44]. Реакция взаимодействия силикат-иона с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  представляет собой конденсацию без участия воды [44]. В водных растворах связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$  и  $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$  гидролизуются. Осаждение солей цинка силикатом натрия влечет за собой взаимную коагуляцию гидроокиси цинка и кремнезема без последующей кристаллизации аморфного осадка [48, 49].

Таким образом, при проведении процесса осаждения в области составов и pH смесей, при которых идет образование цеолитов, источники  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{M}^{n+}$  входят в состав полимерных блоков. Гетерополимеризация осуществляется через взаимодействие полимеров. Направление этого взаимодействия зависит от а) соотношения основностей полимеров, содержащих  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{M}^{n+}$ ; б) знака и величины зарядов на частицах; в) степени полимеризации и дегидратации монокатионных полимеров в исходной смеси для гидротермального синтеза.

Исходя из общих соображений можно предполагать, что процессу синтеза кристаллического силиката должны предшествовать следующие стадии: 1) гидролиз источника  $\text{M}^{n+}$  и образование монокатионных полимеров, содержащих ионы  $\text{Si}^{4+}$  или  $\text{M}^{n+}$ ; 2) гетерополимеризация монокатионных полимеров; 3) их деполимеризация; 4) ориентированная фиксация полимерных блоков, сопровождающаяся образованием в каркасе дальнего порядка расположения ионов.

Скорость кристаллизации силикатной системы должна зависеть от соотношения скоростей процессов агрегирования полимерных частиц, с одной стороны, и деполимеризации и переориентации их, с другой стороны. Стадии деполимеризации и переориентации требуют определенной энергии активации, поэтому скорость их должна расти с ростом температуры гидротермальной обработки, а также зависеть от присутствия инициатора и, что важно, от природы компонента — переносчика ионов. Скорость переориентации блоков тем выше, чем больше полярность частиц осадка или заряд элементарных блоков [48]. Поэтому природа и концентрация источников полизарядных ионов, а также природа органических добавок, играющих роль переносчиков ионов, оказывают сильное влияние на процесс кристаллизации силикатов определенной структуры.

В табл. 2—6 систематизированы условия синтеза силикатов, описанные в литературе. При синтезе бериллосиликатов (табл. 2) в качестве источника бериллия применяют его азотнокислую соль или бериллат натрия, в качестве источника кремния — силиказоль или силикат натрия. Соотношение реагентов и температура кристаллизации влияют на тип кристаллической структуры конечного продукта. Гидротермальной обработкой в течение суток при  $175^\circ$  смеси, состоящей из алюмината натрия, азотнокислого бериллия и водного раствора золя кремния, получен кристаллический цеолитоподобный силикат ромбической структуры с отношением  $\text{SiO}_2/\text{BeO}$ , равным 12—60 [50]. Кристаллизацией смесей определенного состава при  $70$ — $130^\circ$  получали силикаты со структурой цеолитов типа А, X, Y [51—55]. Из смеси нитрата бериллия и тетраэтилортосиликата в присутствии гидроксида тетрапропиламмония в спиртовой среде при  $155$ — $200^\circ$  за 12—17 ч получен цеолит, обозначенный TRS, с отношением  $\text{SiO}_2/\text{BeO} > 12$  в твердом продукте (типа ZSM) [56].

В табл. 3 приведены условия синтеза боросиликатов, состав синтезированной твердой фазы, а также реакции, в которых силикаты исследованы. Боросиликат типа цеолита с отношением  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 1,78$  получен из силиката и бората натрия при  $45$ — $170^\circ$  [57—59]. Цеолит типа фожазита синтезирован из смеси боросиликата, оксида бора, каолина и кварца после ее спекания при  $1110^\circ$  [60—62]. Высококремнеземистые боросиликаты со структурой пентасилов [63—78] получены кристаллизацией при  $150$ — $170^\circ$  смесей, в состав которых входили источник бора ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), свежееосажденный гидроксид алюминия, аэросил и органиче-

Условия синтеза бериллосиликатов со структурой цеолитов

Тип структуры	Источник Be <sup>2+</sup>	Источник Si <sup>4+</sup>	t, °C	τ, сут	SiO <sub>2</sub> /BeO*	Ссылки
D, ромбическая	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + NaAlO <sub>2</sub>	32%-ный золь SiO <sub>2</sub>	175	2	12—60	[50]
Фожазит	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	силикат Na	100	2	14,3	[51]
Цеолит Y	NaBeO <sub>2</sub>	силикат Na	70—130	1—2	10	[52]
Фожазит	NaBeO <sub>2</sub>	золь SiO <sub>2</sub>	70—100	2	—	[53]
Цеолит A, X	—	—	100	2—5	2,5—6,0	[54, 55]
TRS-27, -41, -42	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в спирте***	ТЭОС**, золь SiO <sub>2</sub>	155—200	0,5—1,0	12—100	[56]

\* Мольное отношение в твердом продукте.

\*\* ТЭОС — тетраэтилортосиликат.

\*\*\* Органические добавки — гидроксид тетрапропиламмония, триэтаноламин.

ские амины. Применение в качестве органического соединения моноэтанолamina [66] или гексаметилендиаминa вместе с боросиликатным [67, 68] стеклом или растворимым стеклом позволило авторам получить цеолиты типа ZSM-5.

Основные условия синтеза силикатов со структурой цеолита, содержащих элементы III, IV, V, VI групп, приведены в табл. 4. Синтезировано большое количество фосфорсодержащих силикатов со структурой анальцима, шабазита, филлипсита, содалита (HS), цеолитов типа A, X, Y, P и L [79—81]. Кристаллизацию проводили из геля при 80—200° с применением в качестве источника фосфора реакционноспособного фосфорсодержащего соединения, чаще всего ортофосфорной кислоты. Присутствие в кристаллизующейся системе органического соединения (ТПА) способствовало кристаллизации силиката со структурой цеолита типа ZSM [82, 83]. Серусодержащий цеолит получали при введении в кристаллизующуюся смесь серной кислоты вместо фосфорной [82]. Из систем, включающих кремнезоль, ТПА-Вг, ГМДА, а также соли мышьяка, олова, индия или теллура, тоже получены силикаты со структурой ZSM [83, 85—88]. Цеолитоподобный силикат, в состав которого входят катионы железа и мышьяка, образуется в кислой среде при 220° [84].

Галло- и германосиликаты (табл. 5) впервые синтезированы из водных растворов галлата и германата натрия и силиказоля при 100° [90]. Полученные силикаты оказались изоструктурными цеолитам X, A, P и томсониту, что было доказано рентгеноструктурным методом. Замечено, что цеолит A кристаллизуется только из натрийалюмогерманатных гелей, а цеолит X — из смеси галлогерманата натрия и алюмогерманата натрия. Цеолит P образуется при рекристаллизации цеолита A в щелочном растворе [90]. Из метасиликата натрия и GaCl<sub>3</sub> в щелочном растворе получен аналог цеолита X [91, 93—95]. Из калийгаллоалюмосиликатной системы синтезирован цеолит шабазит, а из натрийгаллосиликатной — филлипсит [96, 97].

Кристаллизация HGaCl<sub>4</sub> и силиката натрия с разной продолжительностью кристаллизации при 200° С сопровождается получением нескольких типов цеолитов [92]. Аналоги фожазита алюмокремниевое состава получены в щелочной среде из германатов натрия и калия при температурах не выше 100° С [93—95, 98—100]. Цеолиты типа пентасил и ZSM-11 кристаллизуются при 150° в присутствии ГМДА и хлорида тетрабутилфосфония соответственно [72, 73, 103].

Данные табл. 6, где приведены условия получения силикатов, которые кристаллизуются в присутствии катионов переходных металлов и элементов платиновой группы [104—128], позволяют сделать следующие выводы. Кристаллизация силикатной системы, в состав которой введены указанные выше катионы совместно с четвертичными аммониевыми соединениями в щелочных средах при 100° и выше, приводит к образованию систем, изоструктурных цеолитам типа ZSM. Источниками катионов являются их соли, оксиды и кислоты на их основе. Источника-

Условия синтеза боросиликатов со структурой цеолитов

Тип структуры	Источник В <sup>3+</sup>	Источник Si <sup>4+</sup>	Органическая добавка	t, °C	τ, сут	SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Применение	Ссылки
Цеолит А, X, P, H-содалит, анальцим	боросиликатное стекло	силикат Na	—	80	7—9	—	—	[57]
Цеолит А	Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	силикат Na	—	45—170	—	1,78	—	[58]
Фожазит	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,24—2,02	—	[59]
Фожазит	боросиликат	каолин, кварц	—	1100	0,02	—	—	[60—62]
Цеолитоподобный	B <sup>3+</sup> +Al(OH) <sub>3</sub>	аэросил	ГМДА	100—200	5	145	конверсия метанола в ненасыщенные углеводороды	[63]
Пентасил	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +Al(OH) <sub>3</sub>	аэросил	ГМДА, ДПДА, ТЭДА, ПДА, ДЭТА	150	5	33	получение олефинов из метанола и диметилового эфира	[64, 65]
—	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	растворимое стекло	МЭА	170	1	—	носитель, адсорбент	[66]
ZSM-5	—	—	—	—	—	31,7	превращение метанола и этилена в ароматические и алифатические углеводороды	[67]

Таблица 3 (продолжение)

Тип структуры	Источник В <sup>3+</sup>	Источник Si <sup>4+</sup>	Органическая добавка	t, °C	τ, сут	SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Применение	Ссылки
ZSM-5	боросиликатное стекло	—	ГМДА	150	5	168	риформинг, алкилирование	[68]
Боралит: А, В . . . I, AMS-1, -11, -12	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ТЭОС	ТПА-ОН, ТЭА-ОН, ТБА-Вг, ЭДА	150—170	6—17	4—13,9	крекинг, гидрокрекинг, изомеризация ксилолов	[69, 70]
AMS	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30%-ный золь SiO <sub>2</sub>	ТПА-Вг	165	7	—	изомеризация, диспропорционирование углеводородов C <sub>2</sub> и выше	[71]
Eu-1, Eu-2	—	твердый SiO <sub>2</sub>	производное ГМДА	85—250	1—30	—	разделение ароматических углеводородов	[72, 73]
Пентасил	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	кремнезоль	ТПА-Вг	165	7	44,4—104,5	изомеризация ксилолов	[74]
ZSM-5	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40%-ный золь SiO <sub>2</sub>	ЭДТА + ТПА	168 166 185	7 10 3,5	—	превращение метанола в диметилвый эфир	[75]
ZBM-30	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> (пирогенный)	ДПДА, ТЭДА, ПДА, ДЭТА	170 200	5 0,5	80	получение олефинов из метанола и диметилового эфира	[76]
ZHB	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	аэросил	ДЭГ, ТЭГ, ГМДА	80—200	0,5—5,0	10—50	конверсия углеводородов	[56, 77, 78]

Обозначения: ТЭОС — тетраэтилортосиликат, ГМДА — гексаметилендиамин, ТПА-ОН — гидроксид тетрапропиламмония, ТЭА-ОН — гидроксид тетраэтиламмония, ТБА-Вг — бромид тетрабутиламмония, ЭДА — этилендиамин, ТПА-Вг — бромид тетрапропиламмония, ДПДА — дипропилендиамин, ТЭДА — триэтилендиамин, ДЭГ — диэтиленгликоль, ТЭГ — триэтиленгликоль.

Таблица 4

## Основные условия синтеза силикатов со структурой цеолитов, содержащих элементы III, IV, V и VI групп

Вводимый элемент	Тип структуры	Источник $M^{n+}$	Источник $Si^{4+}$	Органическая добавка	$t$ , °C	$\tau$ , сут	$SiO_2/M_nO_m$	Ссылки
P(Al*)	анальцим	$H_3PO_4$ + фосфаты Al, Na	$SiO_2$ (коллоид)	—	230—450	1—68	—	[79]
P	цеолит X, Y, A, L, P, S, HS	$K_3PO_4$	глины, цеолит	—	230—530	4—5	—	[80]
P	анальцим, шабазит, цеолит A, филлипсит	$H_3PO_4$	**	—	60—70	—	—	[81]
P	цеолит Y, ZSM-5	$H_3PO_4$	40%-ный золь $SiO_2$	ТПА-Br	145	2	—	[82]
P	ZSM-5	$PCl_3$	цеолит	ТПА-Br	150	0,05	12	[83]
S	ZSM-5	$H_2SO_4$	40%-ный золь, $SiO_2$	ТПА-Br	145	2	—	[82]
As	OTW	$KH_2AsO_4$ , феррит As	$SiO_2$	—	220	0,05	—	[84]
As	ZSM	$As_2O_3$	аэросил	ГМДА	150	5	1380	[85]
Sn	ZSM	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	$SiO_2$ (коллоид)	ТПА-Br	150	1	32	[86, 87]
Te	ZSM	$H_8TeO_6$	$SiO_2$ (коллоид)	ТПА-Br	150	1	32	[88]
Pb	фожазит	$PbSiO_3$	силикат Na	—	100	4	—	[89]
In(Ce*)	ZSM	$In_2(SO_4)_3$	золь $SiO_2$	ТПА-Br	150	0,05	12	[83]

\* Вводится совместно с элементом.

\*\* Синтез проводится методом зоосаждения.

Таблица 5

Условия синтеза силикатов со структурой цеолитов, содержащих катионы  $Ga^{3+}$  и  $Ge^{4+}$ 

Тип структуры	Источник $M^{n+}$	Источник $Si^{4+}$	Органи- ческая добавка	$t$ , °C	$\tau$ , сут	$SiO_2/M_nO_m$	Ссылки
Томсонит, цеолит А, X, P	$Ga_2O_3$ , $GeO_2$	—	—	100—200	3	—	[90]
Анальцим, натролит, нефелин, жисмондит, Н-содалит	$HGaCl_4$	силикат Na	—	200	5—10	—	[92]
Цеолит 13X	$GaCl_3$	силикат Na	—	102	0,25	2,6	[91]
Цеолит А	$Ga_2O_3$ $Ga(OH)_3$	силикат Na золь $SiO_2$	— —	150 93	7 12	5 4,5	[93]
Цеолит 13X	галлат Na	золь $SiO_2$	—	170	3	5	[94, 95]
Шабазит	галлат K	силикат K	—	100	7	—	[96]
Филлипсит	галлат Na	силикат Na	—	100	7	—	[97]
Фожазит	$GeO_2$ в KOH	—	—	90	2,5	2,02	[98]
Фожазит	$Ge^{4+}$	—	—	—	—	—	[100, 101]
Цеолит	$Ga^{3+}$ замещает $Al^{3+}$	$Ge^{4+}$ замещает $Si^{4+}$	—	—	—	—	[102]
ZSM-11	$Ga^{3+}$ замещает $Al^{3+}$	$Ge^{4+}$ замещает $Si^{4+}$	ТБФ	150	4	—	[103]
Eu-1, Eu-2	$Ga^{3+}$ , $Ge^{4+}$	Твердый $SiO_2$	ГМДА	85—150	1—30	—	[72, 73]

Обозначения: ТБФ — тетрабутилфосфат, ГМДА — см. сноску к табл. 3.

ми кремния и ионов органического соединения служат реагенты, указанные в табл. 2—5.

Систематическое исследование закономерностей кристаллизации силикатов в присутствии полизарядных катионов в зависимости от природы и содержания последних выполнено в работах [129—137]. Изуче-

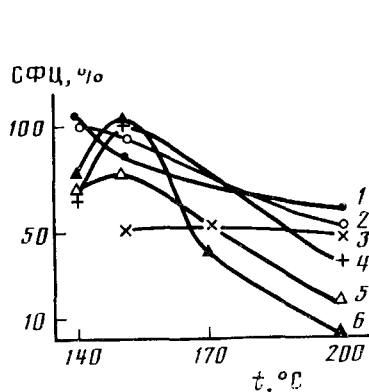


Рис. 1

Рис. 1. Влияние температуры гидротермальной обработки ( $t$ , °C) силиказоля на содержание фазы ZSM-11 в твердом продукте, полученном при введении различных катионов  $M^{n+}$ : 1 — Mn, 2 — Cr, 3 — Eu, 4 — Fe, 5 — Cu, 6 — Zn [133]

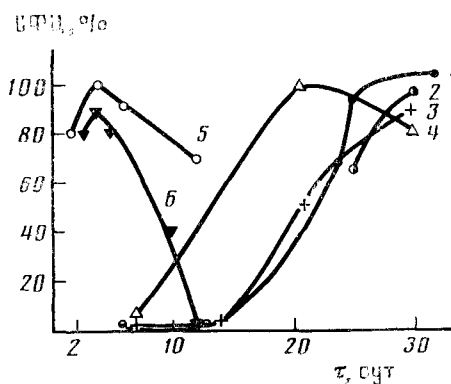


Рис. 2

Рис. 2. Влияние длительности гидротермальной обработки ( $\tau$ , сут) на содержание фазы ZSM-11 в твердом продукте, полученном при введении различных  $M^{n+}$ : 1 — Ti, 2 — Cr, 3 — Cu, 4 — Zn, 5 — B, 6 — Eu [137]

Основные условия синтеза силикатов со структурой цеолитов, содержащих переходные элементы

Элемент	Тип структуры	Источник $M^{2+}$	Источник $Si^{4+}$	Органическая добавка	$t$ , °C	$\tau$ , сут	$SiO_2/M_nO_m$	Ссылки
Ti	силикат	$TiOCl_2$	силикат Na	—	95	1,5	5—20	[104, 105]
	TRS-1 . . . TRS-64	$TiOCl_2$ , ТЭ-Ti, $TiCl_4$	ТЭОС	ТПА-ОН	145—175	10	3	[106]
Ti	ZSM-5	$TiCl_4$	$SiO_2$ (пирогенный)	ГМДА	100—200	0,5—5	—	[76]
V(Al)	VK-2	$V_2O_5$	силикат Na	—	60	2,5	2—4	[107]
V	цеолит	$VCl_3$	растворимое стекло	ГМДА	150	5	127	[108]
V	ZSM-5	$V_2O_5$	силикат Na	ТПА-Br	96	5—6	—	[56]
V	TRS-48	$H_4VO_3$	ТМОС	ТПА-ОН	175	6	17	[106]
Cr	силикат	$Cr_2O_3$	шабазит	—	100	—	—	[109]
Cr	ZSM-5	$CrK(SO_4)_2$	силикат Na	ТПА-Br	96	5—6	—	[110]
Cr	TRS-28	$Cr(NO_3)_3$	ТЭОС	ТПА-ОН	155	13	38	[106]
Cr	цеолитоподобная	сульфат, гидроксид, оксид Cr	растворимое стекло	ГМДА	150	5	164—399	[111, 112]
Cr	AMS-1	$NaCrO_2$	30%-ный золь $SiO_2$	ТПА-Br	150	2—20	16	[113]
Cr	CZS	нитрат, сульфат Cr	золь $SiO_2$	ТПА-ОН	165	15	—	[114, 115]
Fe	—	ферросплав	$SiO_2$ (пылевидный)	—	100	0,5	—	[116]
Fe	силикат	$Fe_2O_3$	шабазит	—	100	—	—	[109]
Fe	цеолитоподобная	Fe-фосфорная кислота	—	—	350	1	1	[117]

Fe	цеолит	нитрат Fe	золь SiO <sub>2</sub>	ТПА-ОН	148	2	32	[118—120]
Fe	цеолит	сульфат, оксид, гидроксид Fe	растворимое стекло	—	150	5	81	[121—123]
Fe	ZBM-30	сульфат, оксид Fe	SiO <sub>2</sub> (пирогенный)	ГМДА	170	5	—	[124]
Ni	ZSM-5	нитрат Ni	SiO <sub>2</sub> (коллоид)	ТПА-Br	100	19	160	[125]
Co	ZSM-39	Co[Co(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub> (коллоид)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH	210	5	—	[126]
Zn	A	Na <sub>2</sub> ZnO <sub>2</sub>	метасиликат Na	—	95	—	1—1,5	—
Zn	ZSM-5	нитрат Zn	SiO <sub>2</sub> (коллоид)	ТПА-Br	100	14	50	[84]
Zn	TRS-66	нитрат Zn	ТЭОС	ТПА-ОН	197	6	15	[106]
Zn	ZSM	Zn <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	силикат Na	ТПА-Br	96	5—6	—	[56]
Zr	силикат	ZrOCl <sub>2</sub> (KOH)	силикат Na, золь SiO <sub>2</sub>	—	200	1,5	—	[104, 105]
Zr	ZSM	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> (коллоид)	ТПА-Br	150	25	—	[121]
Zr(Al)	цеолит	ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	силикат Na	ТПА-ОН	160	5	—	[127]
Mo(Al)	силикат	MoO <sub>3</sub>	силикат Na	—	100—160	2	150	[128]
Mo	ZSM	H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	золь SiO <sub>2</sub>	ТПА-Br	96	5—6	—	[56]
Ru	ZSM	RuCl <sub>2</sub>	золь SiO <sub>2</sub>	ТПА-Br	96	5—6	—	[56]
Ag	ZSM	Ag(CH <sub>3</sub> COO)	золь SiO <sub>2</sub>	ТПА-Br	96	5—6	—	[56]
Pt	ZSM	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	золь, растворимое стекло	ТПА-Br, ТЭА-Br	96	5—6	—	[56]
Hg	ZSM	HgCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> (коллоид)	ТПА-Br	96	5—6	—	[56]

Обозначения: ТМОС — тетраметилортосиликат, ТЭ-Br — тетраэтилтитанил.

но влияние температуры, длительности кристаллизации, соотношения компонентов и природы модифицирующего катиона на содержание фазы цеолитоподобного силиката. При соотношениях  $\text{OH}/\text{SiO}_2=0,1-0,2$ ,  $\text{TBA-Br}/\text{SiO}_2=0,11-0,15$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=20-50$  и температуре  $140-200^\circ$  независимо от природы источника  $\text{M}^{n+}$  кристаллизация силиказоля идет преимущественно с образованием продукта, имеющего рентгеноструктурные параметры цеолита типа ZSM-11. Во многих случаях, в зависимости от температуры, длительности кристаллизации и типа катиона, твердый продукт может содержать  $\alpha$ -кварц или аморфную фазу. С ростом температуры кристаллизации от  $140$  до  $200^\circ$  при одной и той же длительности содержание кристаллической фазы цеолита (СФЦ) в ряде случаев проходит через максимум в области  $140-150^\circ$  (рис. 1). По мере дальнейшего роста температуры кристаллизации СФЦ уменьшается и увеличивается содержание  $\alpha$ -кварца. Этот результат подтвер-

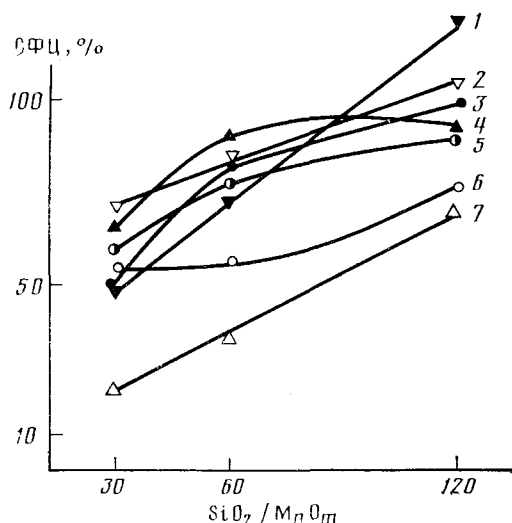


Рис. 3. Содержание фазы цеолита типа ZSM-11 в конечном продукте кристаллизации в зависимости от концентрации вводимого катиона в исходном силиказоле: 1 — Ga, 2 — Fe, 3 — Cr, 4 — Mn, 5 — Sb, 6 — Cu, 7 — In [133]

ждает известные данные о том, что при гидротермальной обработке системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{M}(\text{OH})_m$  фаза цеолитов является промежуточной; со временем происходит ее рекристаллизация и образование более плотных и термодинамически более устойчивых структур, в том числе и  $\alpha$ -кварца [23].

Такой же характер изменения СФЦ наблюдается при увеличении длительности гидротермальной обработки силиказоля при неизменных температуре и составе исходной смеси (рис. 2): содержание фазы ZSM обычно возрастает в течение первых 2—5 суток, а затем постепенно уменьшается [133].

Общей закономерностью является уменьшение содержания фазы ZSM с ростом количества  $\text{M}^{n+}$  в исходной смеси (рис. 3); это значит, что в присутствии  $\text{M}^{n+}$  процессы кристаллизации силикат-ионов замедляются [44]. Причина этого явления подробно не исследовалась. Можно, однако, предполагать, что в присутствии продуктов гидролиза  $\text{M}^{n+}$  или понижается растворимость силикатов, или уменьшается степень коагуляции и увеличивается степень устойчивости силиказоля за счет адсорбции групп  $[\text{M}_n\text{O}_m(\text{OH})_p]$  на поверхности полимерных частиц силикатной системы. Адсорбированные полимерные ионы, содержащие  $\text{M}^{n+}$ , могут препятствовать установлению дальнего порядка в силикатной системе.

Согласно критерию Полинга, для катионов группы 1 (табл. 1) наиболее вероятна стабилизация в 8-членном кислородном окружении. В [137] показано, что большая часть катионов группы 1, содержащихся в исходном силиказоле, при кристаллизации не захватывается твердой фазой; твердый продукт, полученный после фильтрации, промывки и декатионирования, содержит в 3—20 раз меньше  $\text{M}^{n+}$ , чем было введено в исходный силиказоль. В присутствии  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  получается преимущественно аморфная фаза.

Для катионов группы 2 (табл. 1) устойчивой является 6-членная координация кислородом. В твердых продуктах кристаллизации смесей, содержащих  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ , обнаружены лишь следы этих катионов (табл. 7) [137]. Для систем с катионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  значения отношения  $\text{Si}/\text{M}^{n+}$  в исходном геле и твердом

Таблица 7

Отношение  $\text{Si}/\text{M}^{n+}$  (мол. доли) в декатионированных продуктах кристаллизации силикагеля с исходным отношением  $\text{Si}/\text{M}^+ = 60$  (температура кристаллизации  $150^\circ\text{C}$ ) [137]

Катион	$\text{Si}/\text{M}^{n+}$	СФЦ, %	Катион	$\text{Si}/\text{M}^{n+}$	СФЦ, %
$\text{Mo}^{6+}$	700	100	$\text{Ga}^{3+}$	50	125*
$\text{Se}^{6+}$	1000	100	$\text{Al}^{3+}$	70	100
$\text{Zn}^{4+}$	1000	100	$\text{B}^{3+}$	67	100
$\text{Tj}^{4+}$	480	100	$\text{Pb}^{2+}$	150	50
$\text{Tl}^{3+}$	750	70	$\text{Sn}^{2+}$	280	80
$\text{Nd}^{3+}$	700	100	$\text{Mn}^{2+}$	119	100
$\text{Eu}^{3+}$	1300	70	$\text{Zn}^{2+}$	119	100
$\text{In}^{3+}$	330	80	$\text{Co}^{2+}$	27	100
$\text{Fe}^{3+}$	95	100	$\text{Cu}^{2+}$	73	80
$\text{Cr}^{3+}$	56	95	$\text{Be}^{2+}$	36	100

\* Содержание фазы цеолита типа ZSM-11 рассматривали относительно этанола, в качестве которого использовали силикалит.

продукте его кристаллизации близки. В этих системах присутствие  $\text{M}^{n+}$  не препятствует кристаллизации силиказоля, и катионы  $\text{M}^{n+}$  по большей части окклюдированы образующейся кристаллической фазой. Вероятность окклюзии зависит от размера катиона. Действительно, перечисленные катионы имеют наименьшие среди катионов группы 2 значения  $\rho$ .

Во всех группах, независимо от значения  $\rho$ , катионы с величиной заряда  $4+$ ,  $5+$  и  $6+$  силикатом не удерживаются. Так, катионы  $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  содержатся в кристаллическом продукте в следовых количествах, причем их там много меньше, чем в исходном силиказоле. Вероятно, при той щелочности системы, при которой идет кристаллизация силиката, катионы находятся в составе аниона  $[\text{NaM}_n\text{O}_m]^-$  в в растворенном состоянии.

Для систем с катионами групп 3 и 4 наблюдаются высокая степень кристалличности твердого продукта, близкие значения отношений  $\text{Si}^{4+}/\text{M}^{n+}$  в исходной смеси и в кристаллической фазе [137]. Исключение и в этом случае составляют смеси, содержащие высокочargedные ионы  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{Se}^{6+}$ , которые выводятся из твердого осадка уже на стадиях фильтрации и промывки. Вероятно, из-за высокой щелочности системы образуются ванадат- и селенат-ионы, при кристаллизации остающиеся в жидкой фазе. Присутствие соединений, содержащих  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{Se}^{6+}$  при отношении  $\text{Si}^{4+}/\text{M}^{n+}$  от 15 до 30, препятствует процессу цеолитообразования [132].

#### IV. СОСТОЯНИЕ ПОЛИЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ В СИЛИКАТАХ СО СТРУКТУРОЙ ЦЕОЛИТОВ

Состояние полизарядных ионов  $\text{M}^{n+}$  в продукте кристаллизации системы  $\text{SiO}_2-\text{M}_n\text{O}_m-\text{H}_2\text{O}$  может быть различным и зависеть как от состава исходной смеси, так и от природы  $\text{M}^{n+}$ . Так, помимо фиксации  $\text{M}^{n+}$  в кремнекислородном каркасе в позициях, изоморфных  $\text{Si}^{4+}$ , возможна окклюзия  $\text{M}^{n+}$  в составе солей или оксидов внутри каналов силиката или на внешней поверхности кристаллов, а также их локализация вблизи групп, включающих ионы кислорода с нескомпенсированным зарядом (в катионных позициях). Для исследования состояния ионов  $\text{M}^{n+}$  применяют различные методы: 1) рентгеноструктурный (о вхождении  $\text{M}^{n+}$  в каркас судят по изменению параметров кристаллической решетки [50, 51, 54, 58—61, 64, 71]); 2) метод ЯМР сверхвысокого разрешения, позволяющий установить симметрию координационного окружения и состав второй координационной сферы атомов кремния [132, 133, 135—138]; 3) методы ЭПР и мессбауэровской спектроскопии (при введении в состав силикатов парамагнитных катионов [131, 134, 139]). Ниже рассмотрены основные результаты этих исследований.

## 1. Состояние $Mn^{2+}$

Состояние катионов  $Mn^{2+}$  в элементосиликатах, полученных из силикагеля с добавками  $MnCl_2$ , исследовано в [134] методом ЭПР. Для всех марганецсодержащих силикатов со структурой цеолита типа ZSM зарегистрированы спектры ЭПР с изотропным  $g$ -фактором, равным  $\sim 2,00$ . Спектр  $Mn^{2+}$ -содержащего элементосиликата при 77 К (рис. 4) можно представить в виде суперпозиции двух сигналов лоренцевой формы шириной 1250 и 450 Гс и 6-компонентного спектра, в котором расщепление между 3- и 4-й компонентами составляет 93 Гс. Их относительный вклад в суммарную интенсивность составляет 91, 8,5 и 0,5% соответственно. Катионы  $Mn^{2+}$ , которым отвечают сигналы первых двух типов, вероятно, находятся в состоянии со слабым взаимодействием.

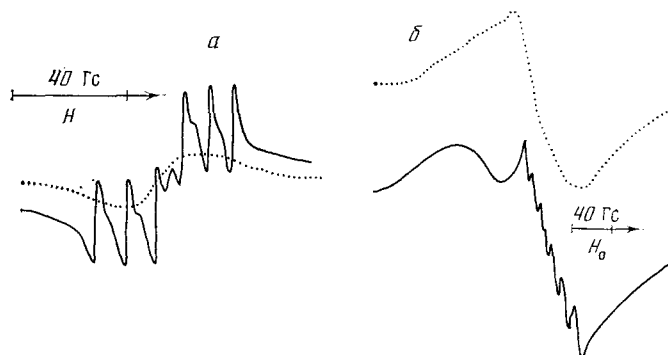


Рис. 4. Спектр ЭПР катионов  $Mn^{2+}$  марганецсодержащего силиката, зарегистрированный в X-диапазоне (а) и Q-диапазоне (б) при 20° (пунктир) и  $-110^\circ\text{C}$  (сплошная кривая) [134]

В спектрах ЭПР катионов третьего типа расщепление между компонентами сверхтонкой структуры составляет  $90 \div 98$  Гс; расщепление увеличивается при понижении температуры регистрации и при переходе на Q-диапазон. Такой спектр можно приписать катиону  $Mn^{2+}$ , находящемуся в октаэдрическом кислородном окружении. В этом случае, как и в цеолитах типа X и Y [138], ширина линии спектра ЭПР обусловлена релаксацией за счет периодической модуляции кристаллического поля из-за искажения сольватационной оболочки иона и анизотропного движения сольватированного иона.

По-видимому, ионы  $Mn^{2+}$ , ответственные за сверхтонкую структуру (СТС) в спектре ЭПР, не «встроены» в каркас цеолита, а отделены от атомов кислорода каркаса сольватной оболочкой. Дополнительное подтверждение этого вывода получено при изучении спектров ЭПР образцов элементосиликатов, прогретых при  $500^\circ$  и давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. в течение 2 ч. В спектрах ЭПР этих образцов вместо наложения нескольких сигналов наблюдались одиночные линии, ширина которых зависела от количества адсорбированных после активации образца воды и кислорода. Если исходить из вида спектров ЭПР, то можно утверждать, что ионов  $Mn^{2+}$  в тетраэдрическом окружении атомов кислорода в исследованных образцах нет. Отметим, что метод ЭПР позволяет регистрировать далеко не все введенные в образцы ионы марганца [134].

## 2. Состояние $Cr^{3+}$

В спектрах ЭПР образцов элементосиликатов, содержащих хром, проявляется симметричный сигнал с  $g=1,98$ ,  $\Delta H=600$  Гс [131], который может быть отнесен к дисперсному гидроксиду хрома  $[Cr(OH)_3 \cdot nH_2O]$ . После прогрева образцов при  $300^\circ\text{C}$  и выше наблюдается уменьшение интенсивности этого сигнала наряду с его уширением. Это может быть вызвано дегидратацией гидроксида с образованием анти-

ферромагнитного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или, что наиболее вероятно, окислением ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в частицах оксида хрома. Последнее предположение подтверждается появлением сигнала от ионов  $\text{Cr}^{5+}$ , интенсивность которого возрастает с ростом температуры прогрева. О том, что наблюдаемые методом ЭПР ионы хрома расположены на поверхности кристаллов силикатов, свидетельствует изменение спектров ионов  $\text{Cr}^{5+}$  при адсорбции пиридина.

### 3. Состояние $\text{Cu}^{2+}$

В спектрах ЭПР образцов элементосиликатов [131, 139], синтезированных в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , наблюдаются сигналы преимущественно двух типов — I и II:

$$\begin{array}{llll} g_{\parallel}^{\text{I}} = 2,30 & A_{\parallel}^{\text{I}} = 160 \text{ Гс} & g_{\perp}^{\text{I}} = 2,055 & A_{\perp}^{\text{I}} = 25 \text{ Гс} \\ g_{\parallel}^{\text{II}} = 2,32 & A_{\parallel}^{\text{II}} = 157 \text{ Гс} & g_{\perp}^{\text{II}} = 2,058 & A_{\perp}^{\text{II}} = 26,5 \text{ Гс} \end{array}$$

Параметры этих сигналов соответствуют ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , фиксированным в октаэдрическом кислородном окружении. Отличие в параметрах ионов I и II типов, вероятно, определяется существованием тетраэдрических искажений для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  типа II. После прогрева образцов при  $250^\circ\text{C}$  и выше наблюдается рост интенсивности сигналов ЭПР от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Следует отметить, что часть наблюдаемых ионов  $\text{Cu}^{2+}$  недоступна для адсорбированных молекул, о чем свидетельствует отсутствие изменений в спектре ЭПР после адсорбции пиридина. Ионы меди, взаимодействующие с пиридином, дают спектр ЭПР с сигналами  $g_{\parallel} = 2,26$ ,  $A_{\parallel} = 186$  Гс и  $g_{\perp} = 2,08$ ,  $A_{\perp} = 40$  Гс, что обусловлено образованием пиридинатов [131].

В целом гидротермальный синтез элементосиликатов из силикагеля, содержащего соединения меди, приводит к тому, что основная часть меди ( $\sim 90\%$ ) стабилизируется в состоянии, не наблюдаемом методом ЭПР, вероятно в составе окисной фазы. Небольшая часть меди ( $\sim 10\%$ ) стабилизируется в виде изолированных ионов, а после обработки тионилом — в специфической форме с антиферродисторсионным упорядочением [139].

Параметры кристаллической решетки цеолита, содержащего медь, не отличаются от параметров немодифицированного цеолита. Это дает дополнительное основание считать, что изоморфное замещение атомов кремния на атомы меди с тетраэдрической координацией не имеет места. Более вероятно, что катионы меди локализованы в каналах цеолитной структуры, а обменное взаимодействие между ними осуществляется или через кремнискислородные мостики, или через атомы кислорода, не принадлежащие цеолитному каркасу.

### 4. Состояние $\text{V}^{4+}$

Характер рентгенограмм образцов ванадийсодержащих элементосиликатов указывает на то, что синтезированные системы представляют собой смесь трех фаз: силикалита (кристаллической  $\text{SiO}_2$  со структурой цеолита),  $\alpha$ -кварца и примеси аморфной  $\text{SiO}_2$ . С ростом количества  $\text{VO}_2^-$ , введенного в исходный золь, содержание кристаллической фазы силиката в образцах уменьшается, вследствие чего фактическое отношение  $\text{SiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  в твердой фазе в 4–10 раз меньше, чем в исходном геле.

Для ионов  $\text{V}^{4+}$  в тетраэдрической координации следует ожидать малых значений константы СТС в параллельной ориентации, а также существования зависимости характера спектра ЭПР от температуры измерения [140].

Спектр ЭПР ванадийсодержащих силикатов, полученных гидротермальным синтезом, характерен для ионов  $\text{V}^{4+}$  в октаэдрической координации с тетрагональным искажением ( $g_{\parallel} = 1,93$ ,  $A_{\parallel} = 195$  Гс и  $g_{\perp} = 1,96$ ,  $A_{\perp} = 56$  Гс) в изолированном (в составе  $\text{VO}_2^-$ ) и обменно-связанном

состояниях. Поскольку интенсивность сигнала ЭПР от  $V^{4+}$  оказалась много меньше, чем следовало ожидать на основании химического анализа, был сделан вывод о том, что основная часть присутствующих в силикате ионов  $V^{4+}$  связана сильным обменным взаимодействием и находится в составе полимеров. Спектр ЭПР ионов  $V^{4+}$  в таком состоянии не наблюдается [141].

Таким образом, нет оснований считать, что в процессе гидротермального синтеза силикатов со структурой цеолитов катион  $V^{4+}$  «встраивается» в кремнекислородный каркас в тетраэдрических позициях.

## 5. Состояние $Fe^{3+}$

Вхождение ионов  $Fe^{3+}$  в состав цеолитов типа А, X, Y при гидротермальном синтезе последних установлено неоднократно [142—147]. Источником  $Fe^{3+}$  служили примеси соединений железа, содержащиеся в компонентах исходной смеси. Так, в [142] показано, что в цеолитах типа Y, полученных гидротермальным синтезом, окклюдировается 0,01% катионов  $Fe^{3+}$ . В спектрах ЭПР наблюдалось три сигнала с  $g=4,27$ ;

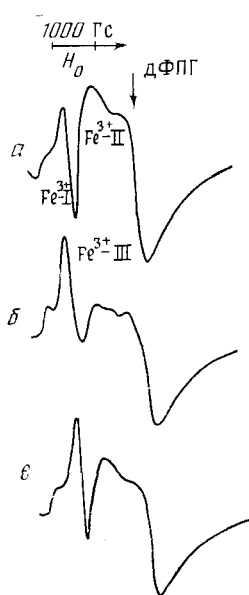


Рис. 5. Спектр ЭПР катионов  $Fe^{3+}$  железосодержащего силиката: а — исходный образец, б — после дегидратации при  $400^\circ C$ , в — после адсорбции пиридина на образец и последующей дегидратации при  $400^\circ C$  [131]

2,4 и 2,0. Сигнал с  $g=2,4$ , ширина которого составляла 1600 Гс и уменьшалась с ростом температуры, отнесли к магнетиту  $Fe_3O_4$ , обладающему ферромагнитными свойствами. Точка Кюри, определенная по величине магнитной восприимчивости, находилась при  $572^\circ C$ , что связывали с высокой дефектностью образовавшейся фазы. В [143] спектр ЭПР  $Fe^{3+}$ , окклюдированного в цеолите  $NH_4Y$  и мордените, включал три сигнала: с  $g=4,3$  (узкий), 2,3 и 2,0 (широкий). Первый был отнесен к  $Fe^{3+}$ , фиксированному в тетраэдрическом кислородном окружении с сильным ромбическим искажением. Сигнал с  $g=2,0$  относили к тем же катионам в октаэдрическом окружении, включающем три атома кислорода и три ОН-группы в катионных позициях.

В [144—146] спектры ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  в составе цеолита типа Y интерпретированы таким же образом: сигналы с  $g=2,2-2,3$  объясняли присутствием аморфной фазы окисла [143] и окклюдированной соли [145], в которых катионы  $Fe^{3+}$  находятся в состоянии с сильным обменным взаимодействием. Доля катионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрическом окружении ( $g=4,3$ ) составляла  $\sim 4\%$  от всего содержания  $Fe_2O_3$  в цеолите. Наиболее легко экстрагировалась та часть  $Fe^{3+}$  в составе фазы, которая дает сигнал с  $g=2,2-2,3$ .

В [146] синтезирован цеолит типа ZSM-5, в который катионы  $Fe^{3+}$  вводили перед гидротермальной кристаллизацией силикагеля. Синтез вели в присутствии гексаметилентетрамина. Общий характер спектра ЭПР подобен описанным выше [142—145]. При восстановительной обработке образца сильно уменьшалась интенсивность сигнала с  $g=2,02$  и практически оставалась неизменной интенсивность сигнала с  $g=4,28$ .

В работе [131] в спектрах ЭПР железосодержащих элементосиликатов со структурой ZSM наблюдался характерный сигнал с  $g=4,3$  (рис. 5, а), который может быть отнесен к изолированным ионам  $Fe^{3+}$ . В низкополевой части этого спектра переходы вблизи  $g=4,3$  относятся к ионам  $Fe^{3+}$ , лигандное окружение которых имеет значительные искажения (тип I). Основные переходы, отмеченные на рис. 5, могут быть отнесены к ионам  $Fe^{3+}$ , стабилизированным в слабо искаженном октаэдрическом окружении (тип II) ( $D, E \ll h\nu$ ). Аналогичные спектры на-

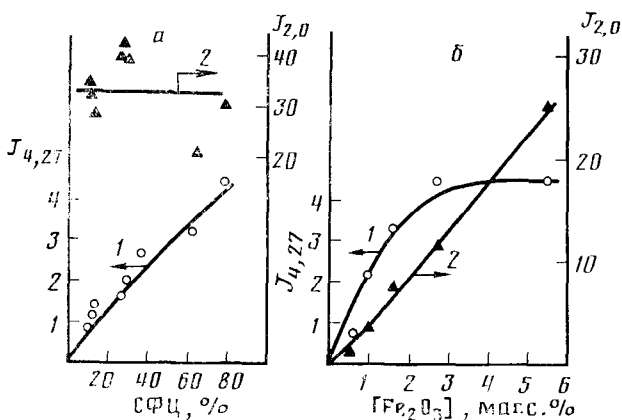


Рис. 6. Относительная интенсивность сигналов ЭПР катионов  $Fe^{3+}$  с  $g=4,27$  (1) и  $g=2,0$  (2) для силиката, окклюдиrowавшего  $Fe^{3+}$  при гидротермальной обработке в зависимости от: а — содержания кристаллической фазы, б — содержания  $Fe_2O_3$  в продукте кристаллизации [137]

блюдаются для ионов  $Fe^{3+}$  в гексааквакомплексах, образующихся при растворении солей железа в воде в области малых концентраций. Отсутствие существенной температурной зависимости спектров ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  типа II также указывает на фиксацию катионов железа преимущественно в виде изолированных ионов. В спектре ЭПР образца, полученного при 200° С, наблюдается симметричная линия вблизи  $g=2,00$  (тип III), характерная для обменно-связанных ионов  $Fe^{3+}$ .

Отнесение сигнала с  $g=4,23$  в спектрах ЭПР  $Fe^{3+}$  к ионам  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической координации еще не позволяет утверждать, что соответствующие ионы  $Fe^{3+}$  фиксированы в кремнекислородном каркасе в позициях, изоморфных  $Si^{4+}$ . Действительно, окисные соединения железа могут включать катионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , фиксированные в тетраэдрических пустотах [140]. Некоторые доказательства того, что катионы  $Fe^{3+}$ , дающие сигнал ЭПР с  $g=4,23-4,3$ , входят в состав кремнекислородного каркаса цеолита типа ZSM, получены в [147].

Интенсивность сигнала с  $g=4,27$  в спектре ЭПР продуктов кристаллизации смеси  $Na_2O \cdot nFe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$  увеличивалась практически пропорционально содержанию фазы цеолита (рис. 6), но после ионного обмена уменьшалась. В то же время интенсивность сигнала с  $g=2,0$  не зависела от степени кристалличности осадка, но для хорошо окристаллизованных образцов возрастала с увеличением содержания  $Fe_2O_3$ . В перечисленных выше работах показано, что интенсивность сигнала ионов типа I очень мала. В [145] она соответствовала 4% всего количества  $Fe_2O_3$ , падающего в цеолите типа Y. В [147] отношение интенсивностей сигналов  $J_{4,27}/J_{2,0}$  составляло 20–30.

Таким образом, на основании литературных данных можно сделать вывод о том, что при гидротермальном синтезе элементосиликатов в кремнекислородный каркас встраивается малая часть ионов  $Fe^{3+}$ ; большая их часть остается в составе фазы оксидов железа или в катионных позициях. Эти данные указывают на возможность образования в составе каркаса групп  $[Si(OF)_n]^{n-}Fe^{3+}$ . При декатионировании растворами кислот или  $NH_4OH$  возможно нарушение как связей  $Si-O-Fe-O-Si$ , так и  $Si-O-Al-O-Si$  за счет гидролиза.

Полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ППДП/2 рассчитано состояние  $Fe^{3+}$  в различных позициях кремнекислородного каркаса фожазита [148] при  $Si/Al=1$ . Авторы [148] пришли к выводу, что катионы  $Fe^{3+}$  должны быть связаны с атомами кислорода цеолитного каркаса сильной донорно-акцепторной связью, сравнимой по прочности с такой же связью с  $Al^{3+}$ . Сравнение зарядовой плотности и индексов Виберга кластеров  $FeSi_5O_6(OH)_{12}Na$  и  $AlSi_5O_6(OH)_{12}Na$ , образующихся при изоморфном замещении  $Si^{4+}$  ше-

стичленного кремнекислородного кольца, показало, что ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  одинаково влияют на свойства каркаса; связь  $\text{Fe}-\text{O}$  прочнее связи  $\text{Al}-\text{O}$ .

## 6. Состояние $\text{Be}^{2+}$

Изоморфное замещение атомов силикатного каркаса на ионы  $\text{Be}^{2+}$  обнаружено в природных минералах: гельвине  $\text{Mn}_4\text{Be}_3\text{O}_{12}\text{S}$ , который по структуре подобен содалиту  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$  с трехмерным каркасом, образованным соединением кремнекислородных тетраэдров; и таггипите [149], в котором изоморфное замещение осуществляется по типу  $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+}\text{Si}^{4+}$ . В [150, 151] бериллосиликаты со структурой анальцима синтезировали при  $150-400^\circ\text{C}$  в течение 1—3 недель из гелей состава  $\text{NaBe}_{1,5}\text{Si}_2\text{O}_6$  и  $\text{Na}_3\text{Be}_{1,5}\cdot\text{Si}_{4,5}\text{O}_{12}\cdot\text{NaCl}$ . Предполагаемая формула конечного продукта  $\text{Na}_{16}\text{Be}_8\text{Si}_{10}\text{O}_{96}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ . На его дериватограммах наблюдали экзотермический пик при  $150-500^\circ$ . Авторы связывали это явление с удалением цеолитной воды.

В [151] отмечено, что с ростом глубины изоморфного замещения  $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+}\text{Si}^{4+}$  наблюдается линейное уменьшение размеров элементарной ячейки и индекса рефракции получающегося продукта. Эти факты рассматривались как доказательство осуществления изоморфного замещения. Так, для синтезированного  $\text{Na}_3\text{Al}_{2x}\text{Be}_{1,5-x}\text{Si}_{5-x}\text{O}_{13(4-2x)}$  при  $0 \leq x \leq 1,5$  постоянная элементарной ячейки изменяется от 13,72 Å для цеолита, не содержащего катионов  $\text{Be}^{2+}$ , до 13,36 Å для бериллосиликата, а индекс рефракции — соответственно от 1,48 до 1,519.

Состояние катионов  $\text{Be}^{2+}$  в твердом теле может быть исследовано методом ЯМР. Интерпретация спектров ЯМР  $^9\text{Be}$  затруднена высокой чувствительностью спин-решеточной релаксации, требующей точного установления силы импульса для каждого анализируемого образца, и низкой интенсивностью получаемого сигнала. Ион  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  дает узкую резонансную линию при 50 и 1000 Гц, что свидетельствует о симметричном тетраэдрическом окружении при квадрупольном взаимодействии, близком к нулю.

В [152] сделан вывод, что ион  $\text{Be}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении дает сигнал ЯМР в более сильном поле, чем тот же ион в трехкоординированном состоянии. Ион  $\text{Be}^{2+}$  в трехчленном окружении дает сигнал ЯМР  $^9\text{Be}$  с химическим сдвигом ( $\delta$ ) по отношению к  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot (\text{NO}_3)_2$  от  $-21$  до  $-11$  м. д., а тот же ион в тетраэдрическом окружении — от  $-12$  до  $+1$  м. д. Замещение отрицательных ионов окружения на ионы с более высоким отрицательным зарядом приводит к смещению сигнала в слабое поле. Введение в окружение  $\text{Be}^{2+}$  сильных оснований смещает сигнал в сильное поле. Например, замещение  $\text{CH}_3^-$  на  $\text{Cl}^-$  в первой координационной сфере катионов  $\text{Be}^{2+}$  приводит к смещению линии спектра ЯМР от  $-4,2$  к  $-5,5$  м. д. Спектры ЯМР  $^9\text{Be}$  для  $\text{BeCl}_2$  в диметилсульфоксиде, диэтиловом эфире и аммиаке имеют значения  $\delta$   $-5,5$ ,  $-3,1$  и  $-1,7$  м. д. соответственно.

Исследование состояния  $\text{Be}^{2+}$  в бериллосиликатах со структурой цеолита ZSM методом ЯМР  $^9\text{Be}$  впервые было выполнено в [132, 133, 137]. Спектры состояли из одного сигнала, химический сдвиг которого по сравнению с сигналом  $^9\text{Be}$  в спектре бериллата натрия составлял  $-5,8$  м. д. (рис. 7, а). Спектр отличается по своему характеру и от спектра окиси бериллия. Интенсивность сигнала ЯМР  $^9\text{Be}$  пропорциональна количеству бериллия, определенному путем химического анализа. Сравнение интенсивности сигнала ЯМР  $^9\text{Be}$  и содержания  $\text{Be}^{2+}$ , определенного химическим анализом, показало, что большая часть ионов  $\text{Be}^{2+}$  в синтезированных силикатах фиксирована в кристаллическом кремнекислородном каркасе [153].

## 7. Состояние $\text{P}^{5+}$

Катион  $\text{P}^{5+}$  так же, как и  $\text{Si}^{4+}$ , может иметь тетраэдрическое кислородное окружение и образовывать трехмерный фосфорнокислородный каркас. Учитывая близость радиусов указанных катионов, можно ожи-

дать существования изоморфного замещения  $\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{SiO}_4^{4-}$ . В природе это явление обнаружено в минерале визенте, структурном аналоге анальцима [24].

В работе [154] синтезированы фосфорсодержащие кристаллические силикаты со структурой анальцима, шабазита, филлипсита-гармантома, цеолитов типа А, L, В(Р), содержащие 5–25%. Установлено, что постоянная решетки уменьшается по мере роста содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в цеолите типа А (так,  $a = 12,249 \text{ \AA}$  при 5,2%-ном содержании  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $a = 12,232 \text{ \AA}$  при 10%-ном). Уменьшение параметра ячейки вызвано тем,

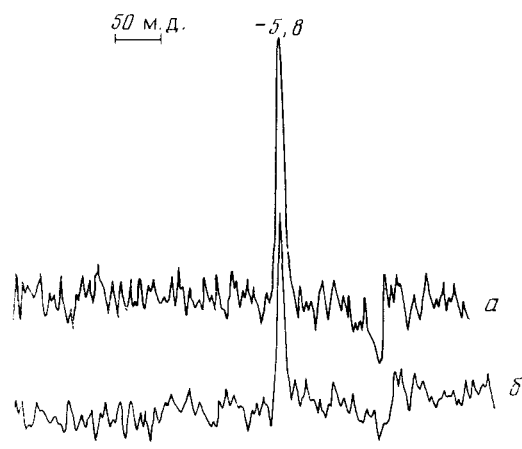
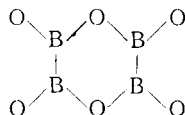


Рис. 7. Спектр ЯМР  $^{91}\text{Be}$  в кристаллических бериллосиликатах. В исходном гидрогеле отношение  $\text{SiO}_2/\text{BeO}$  равно 60 (а), 30 (б) [137]

что длина связи  $\text{P}-\text{O}$  ( $1,54 \text{ \AA}$ ) меньше длин связей  $\text{Si}-\text{O}$  ( $1,61 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Al}-\text{O}$  ( $1,75 \text{ \AA}$ ). По мере возрастания количества  $\text{P}_2\text{O}_5$  в цеолите типа А практически линейно изменяется и интенсивность рефракции. Эти данные позволили авторам [154] сделать вывод о наличии изоморфизма  $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{P}^{5+}$  в синтезированных цеолитах типа А.

## 8. Состояние $\text{B}^{3+}$

Установлено, что катионы  $\text{B}^{3+}$  в тетраэдрической координации находятся в составе анионов  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BH}_4^-$ ,  $[\text{HB}(\text{OR})_3]^-$ ,  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ . В соединениях с кислородом бор образует или плоские структурные единицы  $\text{BO}_3^-$  с углами  $120^\circ$  между связями или борокислородные тетраэдры (в стеклах). В растворах наблюдается полимеризация  $\text{B}(\text{OH})_3$  с образованием циклических полимеров, присутствие которых установлено и в кристаллических боратах. Последние включают как группы  $\text{BO}_3^-$ , так и группы  $\text{BO}_4^-$ , и состоят из шестичленных колец вида:



Это было доказано методом ЯМР  $^{11}\text{B}$ .

Фосфат бора  $\text{BPO}_4$ , получаемый взаимодействием борной и фосфорной кислот, включает тетракоординированный атом бора; в фосфате имеются связи  $\text{B}-\text{O}-\text{P}$  [140].

Синтез боросиликатов и алюмоборатов со структурой цеолитов проводили во многих работах. В [155] не было установлено наличия замещения  $\text{Si}^{4+}$  на катионы  $\text{B}^{3+}$  в цеолитном каркасе. Высказано предположение [156], что катионы бора окклюдированы в полостях цеолита в составе соединений  $\text{NaBO}_2$  или  $\text{NaB}(\text{OH})_4$ . Эти выводы находятся в

Таблица 8

Значения параметров элементарной ячейки в зависимости от отношения  $B/(B + Si)$  в боросиликатах со структурой цеолитов [157]

$B/(B + Si)$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$	$v, \text{\AA}^3$
0	20,117	19,874	13,371	90,62	5345,5
0,007	20,087	19,852	13,364	90,46	5329,3
0,016	20,050	19,822	13,372	90,00	5314,3
0,022	20,022	19,816	13,340	90,00	5292,6
0,041	20,002	19,805	13,334	90,90	5282,1
0,049	19,974	19,774	13,306	90,90	5255,9
0,109	19,934	19,716	13,269	90,00	5215,0

Таблица 9

Влияние отношения  $OH/SiO_2$  в исходной смеси и длительности кристаллизации ( $\tau$ ) на содержание фазы боросиликата изоструктурной ZSM-11 (температура кристаллизации  $150^\circ C$ ,  $SiO_2/B_2O_3 = 60$ ) [135]

Образец	$OH/SiO_2$	$\tau, \text{ч}$	$[B_2O_3], \text{масс. \%}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	СФЦ, %	$J_{\text{отн}}$
NaB-0,1	0,1	48	1,6	570	90	1,0
	0,1	78	1,5	580	100	0,9
	0,1	120	1,4	530	95	0,8
	0,1	144	1,2	540	90	0,7
NaB-0,2	0,2	48	1,8	170	30	0,4
NaB-0,3	0,2	120	1,1	120	16	—
	0,3	48	2,1	180	20	0,2

Обозначения:  $[B_2O_3]$  — концентрация  $B_2O_3$  в силикате,  $J_{\text{отн}}$  — относительная интенсивность сигнала I в спектре ЯМР  $^{11}B$ .

противоречия с данными работы [157], согласно которым наблюдается практически линейное уменьшение всех параметров элементарной ячейки боросиликатов с ростом содержания в них  $B_2O_3$  (табл. 8). Содержание  $B_2O_3$  определяли по количеству углеводородсодержащих предшественников боросиликатов. Одновременно с ростом отношения  $B/(B+Si)$  наблюдался переход от моноклинной к орторомбической сингонии.

Систематическое исследование состояния ионов  $B^{3+}$  в силикатах, изоструктурных цеолитам ZSM-11, в зависимости от условий их синтеза выполнено в [132, 133, 135, 136]; элементосиликаты были синтезированы по методу [130]. В спектрах ЯМР  $^{11}B$  боросиликатов наблюдали две линии — симметричную узкую линию шириной  $\sim 1,7$  кГц с величиной химического сдвига  $-23,3$  м. д. (сигнал I), и широкую с  $\delta = -17 \div 64$  м. д. (сигнал II) [135].

В ЯМР-спектрах стекол обычно наблюдаются два типа линий от атомов бора в разном координационном окружении [158]. При частоте 30 МГц для атомов бора в тройной координации имеет место квадрупольное расщепление второго порядка величиной  $\sim 15$  кГц, что соответствует константе квадрупольного взаимодействия  $\sim 2$  МГц. Для тетракоординированных атомов бора константа квадрупольного взаимодействия значительно меньше. Последнее приводит к тому, что в спектре бора, находящегося в тетраэдрическом кислородном окружении, не наблюдается расщепления второго порядка даже при низких частотах; линия от атомов бора в тетраэдрическом окружении сравнительно узкая и симметричная. Вследствие этого узкую симметричную линию I, наблюдаемую в ЯМР-спектрах боросиликатов, можно отнести к атомам бора в тетраэдрическом кислородном окружении.

С ростом отношения  $OH/SiO_2$  в исходном боросиликазоле величина химического сдвига сигнала ЯМР  $^{11}B$  получаемых боросиликатов не

менялась, но интенсивность основной линии спектра с  $\delta = -23,3$  м. д. (сигнал I) [135] падала. В такой же последовательности уменьшалась степень кристалличности соответствующих боросиликатов ( $\text{NaB-0,1} > \text{NaB-0,2} > \text{NaB-0,3}$ ) при практически одинаковом общем содержании в них  $\text{B}_2\text{O}_3$  (табл. 9). Увеличение времени кристаллизации от 48 до 144 ч (образцы NaB-0,1) приводило к сравнительно небольшому уменьшению интенсивности сигнала I без изменения химического сдвига и ширины линии. Степень кристалличности соответствующих образцов (серия NaB-0,1) при этом почти не менялась, но содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  в них несколько уменьшалось. По мере уменьшения концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  в образцах (от 4 до 0,7%) интенсивность сигнала I в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  также падала.

Сопоставление всех данных позволило авторам работ [135, 137] предположить, что сигнал I с  $\delta = -23,3$  м. д. соответствует атомам бора, фиксированным в кристаллической части синтезированных боросиликатов в составе силикатного каркаса. Были обнаружены существенные различия в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  свежеприготовленных образцов и тех же образцов после испытания в каталитической реакции превращения метанола и после последующей регенерации путем отжига на воздухе при  $520^\circ$ . В спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  второго и третьего образцов интенсивность сигнала I резко уменьшается, а интенсивность широкой полосы возрастает. Вероятно, в процессе обработки боросиликатов при повышенных температурах в присутствии паров воды происходит гидролиз связей  $\text{Si-O-B}$ , сопровождающийся выходом катионов  $\text{B}^{3+}$  из позиций с тетраэдрическим кислородным окружением [137].

### 9. Состояние $\text{Ga}^{3+}$

Кислородсодержащие соединения  $\text{Ga}^{3+}$  по структуре и свойствам близки к окислам алюминия [140]. Трехокись галлия  $\varepsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , а также галлат-ионы содержат как тетра-, так и октакоординированный ион  $\text{Ga}^{3+}$ .

В [159] в присутствии катионов  $\text{Ga}^{3+}$  синтезированы шабазит и филлипсит, но доказательств изоморфного замещения  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Ga}^{3+}$  не приведено. В [160] в присутствии катионов  $\text{Ga}^{3+}$  синтезирован цеолит типа X. Наблюдалось изменение параметров элементарной ячейки. В [16] гидротермальным способом получены содалит с отношением  $\text{SiO}_2 / (\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 1,28$  и фожазиты  $\text{Na-GaX}$  (1,14),  $\text{Na-GaX}$  (1,42) и  $\text{Na-GaY}$  (2,17). Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в этих силикатах составляло  $\sim 1\%$  от количества введенного  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Состояние ионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  в цеолитах исследовали методами ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и  $^{71}\text{Ga}$  соответственно. Показано, что интенсивность сигнала ЯМР зависит от отношения  $\text{Si/Ga}_2\text{O}_3$ , которое определяли химическим анализом [160, 161].

Сравнение химических сдвигов сигналов ЯМР  $^{29}\text{Si}$  от цеолитов кремнекислородного состава и их галлиевых аналогов [160, 161] показало, что введение Ga вместо Al несколько уменьшает смещение пиков, соответствующих группировкам  $\text{Si-(OM)}_n$ , где  $\text{M} = \text{Ga, Al}$ . Интенсивность пиков, соответствующих группам  $\text{Si-OM}$  и  $\text{Si-(OM)}_2$  в случае Ga-содалита меньше, чем в случае Al-Ga-цеолитов.

Для галлийсодержащих цеолитов типа X и Y характерен сигнал ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , химический сдвиг которого также меньше, чем в случае алюминийсодержащих аналогов. Относительная интенсивность пиков в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  для Ga- и Al-фожазитов близка, что свидетельствует об одинаковом характере распределения соответствующих элементов в том и другом случае.

Сигнал ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  для цеолита Ga-Y, полученный в [161], широкий и его химический сдвиг по отношению к  $\text{Ga(NO}_3)_3$  равен  $-182,5$  м. д. Сигнал ЯМР  $^{29}\text{Si}$  с  $\delta = -75,5$  м. д. отнесен к  $\text{Si-(OGa)}_4$ , а с  $\delta = -81,5$  м. д. — к  $\text{Si-(OGa)}_3$ . Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в случае Ga-томсонита включает сигналы с  $\delta = -82,9$  и  $-83,5$  м. д. Для галлосиликата со структурой ZSM-11, полученного по методу [130], получен спектр MAS

ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  [132, 137], который содержал одну широкую полосу с величиной химического сдвига относительно  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ , равной 154–155 м. д. (рис. 8).

Совокупность данных, полученных методами ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и  $^{71}\text{Ga}$  дает основание считать, что степень изоморфного замещения и характер распределения ионов  $\text{Ga}^{3+}$  в кремнекислородном каркасе подобны соответствующим параметрам для  $\text{Al}^{3+}$ .

Таким образом, в зависимости от типа катиона, условий гидротермальной обработки исходного геля и термохимической обработки готового продукта модифицирующий элемент  $\text{M}^{n+}$  может быть фиксирован: 1) в составе отдельной (оксидной или гидроксидной) фазы внутри полостей или вне силикатных кристаллов с соответствующей октаэдрической (для катионов переходных элементов) и тройной (для бора) координацией; 2) в катионных позициях в качестве частицы, нейтрализующей отрицательный заряд каркаса; 3) в кремнекислородном каркасе с тетраэдрической симметрией

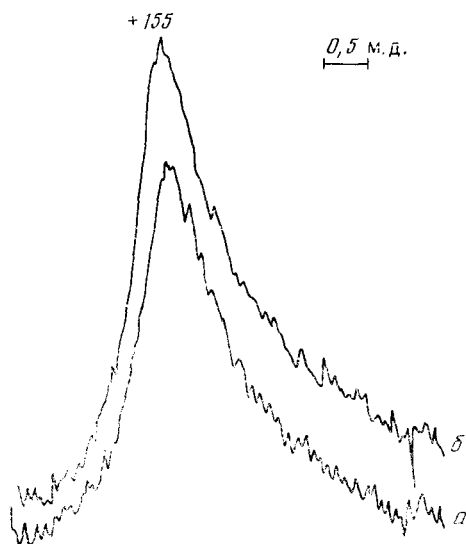
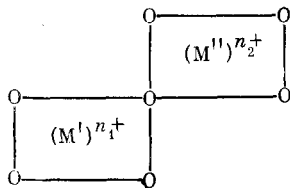


Рис. 8. Спектр  $^{71}\text{Ga}$  в кристаллических галлосиликатах со структурой ZSM-11; отношение  $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$  в исходном силиказоле равно: а — 60, б — 30 [137]

окружения атомами кислорода, в позициях, изоморфных катионам  $\text{Si}^{4+}$ . Каталитические свойства силикатов должны существенно зависеть от состояния и степени координации катионов  $\text{M}^{n+}$ . Так, в первом случае отдельная фаза в условиях реакции может вести себя как инертная добавка или проявлять каталитическую активность в реакциях окисления-восстановления. Превращение метанола на силикатах с такими добавками может идти с разложением до  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Катионы  $\text{M}^{n+}$ , фиксированные в силикатах по типу 2 и 3, должны влиять на кислотно-основные свойства последних.

## V. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

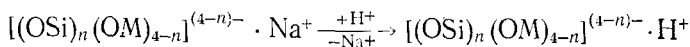
Кристаллические силикаты со структурой цеолитов (элементосиликаты), как и сами цеолиты,



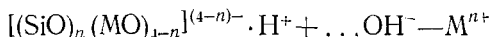
являются бинарными окисными системами. Согласно общим представлениям, развитым в [1, 2], кислотно-основные свойства бинарных окислов обусловлены неполной компенсацией зарядов ионов кислорода в полиэдрах, отличающихся зарядом своих катионов. Так, для двух полиэдров  $\text{M}'\text{O}_4$  и  $\text{M}''\text{O}_4$

$$Z = \frac{en_1}{c} + \frac{en_2}{c}$$

Образование протонодонорного центра на полиэдре с избыточным зарядом происходит: а) при замещении катиона, компенсирующего избыточный заряд полиэдра, на протон; например, для силикатов с тетраэдрической координацией катиона:



б) при гетеролитической диссоциации молекул воды в поле атомов кислорода полиэдра и катиона, компенсирующего заряд:



Энергия связи  $\text{>O} \dots \text{H}$  в группе  $\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{M} \\ \text{>} \end{smallmatrix} \text{O} \dots \text{H}$  должна уменьшаться в

ряду полиэдров с катионами  $\text{M}^+ > \text{M}^{2+} > \text{M}^{3+}$ , поскольку избыточный заряд на атомах кислорода уменьшается в той же последовательности. Поэтому, если за меру протонодонорной активности группы  $[(\text{SiO})_n(\text{MO})_{4-n}]^{(4-n)-} \cdot \text{H}^+$  принимать подвижность ее протона, то последняя должна уменьшаться в ряду  $\text{M}^{3+} > \text{M}^{2+} > \text{M}^+$ .

Таким образом, протонодонорная активность силикатов, включающих трехзарядные ионы в позициях, изоморфных  $\text{Si}^{4+}$ , должна быть выше, чем при наличии двух- и однозарядных катионов.

Очевидно, что сила кислотных центров силикатов, включающих катионы  $\text{M}^{n+}$  с одинаковой величиной заряда, должна зависеть от радиуса катионов. В [163] сила кислотных центров сопоставляется с разностью электростатических потенциалов ( $\Delta V$ ) полиэдров  $\text{BO}_x$  и  $\text{AO}_y$  в месте замещения  $\text{B} \rightarrow \text{A}$ :

$$\Delta V = \sum_i (q_i/r_i)_{\text{BO}} - \sum_i (q_i/r_i)_{\text{AO}}$$

где  $q_i$  — заряд иона на расстоянии  $r_i$  от места А в матрице  $\text{BO}_x \cdot n\text{AO}_y$ .

Если исходить из того, что величина поляризации связи  $\text{O}-\text{H}$  в группе  $[(\text{SiO})_n(\text{OM})_{4-n}]^{(4-n)-} \cdot \text{H}^+$  зависит от электростатического потенциала в поле катиона  $\text{M}(e/r)$ , и если длина связи  $\text{M}-\text{O}$  в силикате такая же, как и в оксиде  $\text{M}$ , то в силикатах, включающих трехзарядные катионы, кислотность  $\text{OH}$ -группы должна убывать в ряду  $\text{B}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{In}^{3+}$  по мере убывания величины  $e/r$  этих катионов. Однако такое приближение имеет малую предсказательную силу, поскольку допущение о равенстве длин связи  $\text{M}-\text{O}$  в силикате и оксиде не имеет экспериментального подтверждения.

До настоящего времени не опубликовано работ, в которых теоретически оценивалось бы изменение силы кислотных центров силикатов в зависимости от природы катиона  $\text{M}^{n+}$ , изоморфно замещающего  $\text{Si}^{4+}$  в силикатном каркасе. Работ, в которых силу кислотных центров таких систем определяли экспериментально, пока очень мало. Многостороннее их исследование только начинается. В [164] для сравнительного определения протонодонорной силы  $\text{OH}$ -групп в цеолитах ZSM-5 и боровосиликате (Н-боролите) применен метод ЯМР  $^1\text{H}$ . В своих выводах авторы основывались на предположении, что химический сдвиг сигнала ЯМР  $^1\text{H}$  отражает степень экранирования протонного ядерного спина электронами и может служить мерой кислотности. Авторы обнаружили в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  обоих образцов по два сигнала, с  $\delta=6$  и 2 м. д. (ZSM-5) и 3,5 и 2, м. д. (Н-боролит). Сигнал с  $\delta=2$  м. д. был отнесен к группам  $\text{Si}-\text{OH}$ , с  $\delta=3,5$  м. д. — к группам  $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ , сигнал с  $\delta=6$  м. д. — к группам  $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ . Авторы [164] сделали вывод о том, что кислотность  $\text{OH}$ -групп также возрастает в этом ряду.

Известно, что каталитическое действие твердой поверхности зависит не только от силы, но и от концентрации находящихся на ней ак-

тивных центров. В [165] по относительной интенсивности сигналов ЯМР  $^{11}\text{B}$  от катионов бора в тетраэдрической и тройной координации в боросиликатах со структурой цеолитов установлено, что в первом состоянии фиксируется только 5–10% всего количества  $\text{B}^{3+}$ , обнаруженного в образцах химическим анализом.

В [147] с помощью ЯМР  $^{11}\text{B}$  и  $^{71}\text{Ga}$  показано, что в цеолитах со структурой эрионита, синтезированных в присутствии катионов  $\text{B}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ , в тетраэдрическом кислородном окружении находится не более 10–20% всего количества этих элементов, которые определяли в продукте гидротермальной кристаллизации химическим анализом.

Таким образом, действительная концентрация катионов, изоморфно замещающих атомы кремния в кремнекислородном каркасе, а следовательно, и количество каталитически активных центров, может быть много ниже общего содержания данного элемента в силикате. Последнее затрудняет установление корреляций между природой катионов  $\text{M}^{n+}$ , фиксированных в изоморфных позициях, и каталитическими свойствами силикатов. Тем не менее, рассмотренные выше данные показывают, что гидротермальная обработка источников  $\text{SiO}_2$  в присутствии источников полизарядных катионов  $\text{M}^{n+}$  приводит к получению силикатов со структурой цеолитов, которые по своим каталитическим свойствам отличаются от цеолитов алюмосиликатов.

## 1. Германийсодержащие элементосиликаты

В [166] исследованы каталитические свойства фожазита  $\text{NaGe-X}$ , синтезированного из  $\text{Al-Ge-геля}$  и имеющего состав  $\text{Na}_{75,8}(\text{NH}_4)_{20,2}(\text{AlO}_2)_{96}(\text{GeO}_2)_{96}$ , в реакции изомеризации *n*-бутиленов при 150–350°С. Сопоставление свойств фожазитов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  ( $\text{HX}$  и  $\text{HY}$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$  ( $\text{HGeX}$ ) показало следующее.

1. При высоких степенях ионного обмена наблюдается существенное разрушение кристаллической решетки германосиликата вследствие того, что германоокислородный цеолитный каркас менее устойчив, чем кремнекислородный с аналогичной структурой.

2. На образцах  $\text{HGeX}$  изомеризация *n*-бутиленов протекает в соответствии с уравнением первого порядка без изменения кинетических параметров в течение 3,5 ч, в то время как на  $\text{HX}$  и  $\text{HY}$  первый порядок реакции сохраняется только в первые 6 мин после начала эксперимента. Каталитическая активность цеолита  $\text{HY}$  в течение 1,5 ч падает в 7 раз, тогда как активность  $\text{HGeX}$  за это время не изменяется.

3. Энергия активации и селективность процесса при проведении реакции на  $\text{HGeX}$  близки к наблюдаемым в случае  $\text{HX}$  и  $\text{HY}$ .

4. Скорость реакции, отнесенная к единичному активному центру, и средняя кислотность  $\text{OH-групп}$  уменьшаются с увеличением отношения  $\text{Si, Ge/Al}$  в цеолите  $\text{HGeX}$ . Процесс идет, как и в случае катализаторов  $\text{HY}$  и  $\text{HX}$ , с участием брэнстедовских кислотных центров.

## 2. Борсодержащие элементосиликаты

Борсодержащие фожазиты исследованы в реакции крекинга кумола [39]. Показано, что по своим каталитическим свойствам они подобны  $\text{Al, Si-фожазитам}$ .

Большой интерес представляют данные работ [55, 58] о каталитических свойствах борсодержащих силикатов (боролитов) в синтезе метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) из метанола и изобутилена. Показано, что при 150–170° удается достичь высокой степени превращения исходных реагентов, при этом выход МТБЭ на боролитах типов В, С и D равен 96–99,3% от теоретического. Боролиты оказались высокоселективными и стабильными катализаторами разложения МТБЭ до изобутилена и метанола в широком диапазоне температур; они обеспечивают селективность 99,8% и не вызывают последующего превращения изобутилена и метанола. В отличие от этого на алюмосиликатных

Глубина превращения метанола и состав продуктов реакции на борсодержащих силикатах \* со структурой ZSM-11 [36]

Силикат	Химический состав силиката			$\alpha^{**}$ , %	Состав углеродсодержащих продуктов реакции, %				
	[NaOH, масс. %]	SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ДМЭ ***	олефины C <sub>2</sub> —C <sub>7</sub>	ароматические углеводороды	фракция C <sub>8</sub> и выше	фракция C <sub>7</sub> —C <sub>4</sub>
Боралюмосиликат-1	0,08	37	126	100	Следы	—	27,4	57,0	43,0
Боралюмосиликат-2	0,12	102	220	100	10,2	—	16,2	61,6	28,2
Боросиликат № 3	0,03	25	1000	76	54,3	32,5	1,2	10,4	2,8
Боросиликат № 4	0,05	46	1000	69	79,1	15,6	1,6	4,3	1,0
Боросиликат № 5	0,05	135	1000	42	100,0	0	0	0	0
Силикат	0,05	—	1500	1—2	100	0	0	0	0

\* Температура реакции 380°, время контакта (газовая фаза) 20—30 с, содержание метанола в смеси 20 об.%, давление 1 атм.

\*\* Степень превращения метанола.

\*\*\* Диметиловый эфир.

цеолитах может протекать дегидратация метанола и последующие реакции перераспределения водорода в получающихся олефинах. Боролит типа С при 450°, объемной скорости 4 ч<sup>-1</sup> и отношении бензол/этилен = 5 действует как катализатор алкилирования бензола этиленом [69, 70].

По данным [71], в синтезе углеводородов из метанола боролиты каталитически неактивны. К противоположному выводу пришли авторы работы [67], установившие, что боролиты со структурой цеолитов обладают в этой реакции высокой активностью и селективностью. В [129—137] каталитические свойства боросиликатов в синтезе углеводородов из метанола исследованы в зависимости от состояния атомов бора в силикатном каркасе и от содержания в них примеси Al<sup>3+</sup>. При одних и тех же условиях наибольшая глубина превращения достигалась на борсодержащих алюмосиликатах с отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равным 126 и 220 (табл. 10, образцы № 1 и 2). Каталитические свойства этих образцов типичны для цеолитов типа ZSM с таким же отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 380° степень превращения метанола близка к 100%, доля фракций углеводородов C<sub>5</sub> и выше составляет 57—60% всех углеводородных продуктов реакции и включает 16—27% ароматических соединений [136].

Боросиликаты, в которых содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> очень мало (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1000), а отношение SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равно 25 и 46, резко отличаются по каталитическим свойствам от алюмосиликатов (табл. 10): при 380° основным продуктом реакции является диметиловый эфир и олефины C<sub>2</sub>—C<sub>7</sub>. Содержание ароматических углеводородов в продуктах реакции составляет менее 2% [135]. С ростом температуры реакции от 380 до 500° содержание диметилового эфира в продуктах реакции падает (от 54 до 5,6% для образцов с SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30), а ароматических и алифатических углеводородов резко возрастает (от 1,2 до 13,6 и от 32,5 до 67,8% соответственно). Однако после цикла реакция — регенерация селективность действия катализаторов изменяется: по высшим углеводородам селективность уменьшается, а по диметиловому эфиру — увеличивается.

Для образцов с SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=135 и силиката циклические соединения в продуктах реакции не обнаружены (табл. 10). Эти результаты указывают на то, что наблюдавшаяся в некоторых работах высокая каталитическая активность борсодержащих цеолитов в процессах синтеза алифатических и ароматических углеводородов из метанола обусловлена примесями алюминия. Тем не менее имеется зависимость между содержанием B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в боросиликатах и глубиной превращения метанола, что говорит в пользу предположения о вхождении катионов B<sup>3+</sup> в состав активных центров. Но, как показано выше, значительная часть катио-

нов бора при декатионировании и в циклах реакция — регенерация выходит из силикатного каркаса. Атомы бора, остающиеся в тетраэдрической координации в изоморфных атомах кремния (или алюминия) позициях, составляют, по-видимому, незначительную часть всего введенного  $B_2O_3$ .

В ряде работ [167—171] установлено, что боросиликаты со структурой цеолитов типа ZSM являются высокоселективными катализаторами синтеза олефинов из метанола. В [168] при  $500^\circ$  и степени превращения метанола 100% содержание ароматических углеводородов в продуктах реакции, полученных на боросиликатах, составило 5,4—13,8%, а селективность по сумме олефинов  $C_2-C_4$  составила 56—70,9%. После обработки боросиликата с отношением  $SiO_2/B_2O_3=35$  хлористоводородной и фтористоводородной кислотами его селективность по олефинам увеличилась до 78,9%. Такой же результат получен в [169, 170] при температуре реакции  $550^\circ$ . Известно, что на алюмосиликатных цеолитах с тем же типом структуры (пентасил) и при тех же условиях содержание олефинов в продуктах составляет не более 20—30%, а содержание ароматических углеводородов во фракциях  $C_3$  и выше — до 60—80%.

Значительно более низкую каталитическую активность боросиликатов по сравнению с алюмосиликатами, содержащими приблизительно такое же количество  $B_2O_3$ , авторы работ [135, 137, 171] связывают с двумя причинами: 1) каталитическая активность групп  $Si-(OB)_n$  силикатного каркаса в реакциях, идущих по кислотно-основному механизму, значительно ниже, чем групп  $Si-(OAl)_n$ ; 2) фактическое содержание катионов бора в кремнекислородном каркасе в изоморфно замещаемых позициях является чрезвычайно низким.

### 3. Элементосиликаты с катионами переходных элементов

В [82] исследовали каталитические свойства силикатов, перед гидротермальным синтезом которых в исходную смесь вводили катионы  $Cr^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Zn^{2+}$ , в реакции диспропорционирования толуола. Диспропорционирование вели в атмосфере водорода при давлении 400 Н/см<sup>2</sup>, отношении  $H_2$ /углеводороды=2 и температуре 455—593°. Степень превращения толуола достигала 14—31,8%. Эти же катализаторы были испытаны в процессе гидрокрекинга нефтяной фракции с  $T_{нк}=107-185^\circ$  при давлении 70 Н/см<sup>2</sup>, отношении  $H_2$ /углеводороды=3 и температуре 480—540° [106].

В [172] силикаты со структурой ZSM-5, синтезированные в присутствии  $Cr^{3+}$ , исследованы в реакции алкилирования толуола метанолом. Установлено, что хромосиликаты ( $Cr-ZSM$ ) с отношением  $SiO_2/Cr_2O_3$ , равным 107 и 38,5 отличаются по селективности действия от алюмосиликатов с тем же типом кристаллической структуры ( $Al-ZSM$ ). При степени конверсии метанола 21—23% на хромосиликатах селективность по сумме ксилолов составила 94—99,2%. При этом содержание *n*-ксилола среди всех изомеров ксилола достигало 90,9—58,2%, что значительно выше равновесного (25%). Для хромосиликата, пропитанного борной кислотой, при  $450^\circ$  и степени превращения толуола 20,13%, содержание ксилолов в продуктах реакции составило 86,28%, в том числе содержание *n*-ксилола среди всех ксилолов равнялось 74,55%. При  $500^\circ$  и степени превращения толуола 24,1% эти величины равны соответственно 92,36 и 72,7%. Авторы [172] предполагают, что высокая *пара*-селективность хромосиликатов обусловлена несколькими причинами: влиянием диффузионных ограничений, более низкой, чем в алюмосиликатах, концентрацией сильных кислотных центров, и т. д. Ферросиликаты с кристаллической структурой цеолитов группы пентасилов испытаны в качестве катализаторов изомеризации ксилолов [173]. В смеси ароматических углеводородов, содержащих ксилолы и этилбензол, за счет реакций изомеризации на ферросиликатах при  $340^\circ$  и атмосферном давлении количество *n*-ксилола возрастало от 7,4 до

14,5% (на алюмосиликате — до 14,4%), содержание *m*-ксилола уменьшалось от 55 до 40,1%.

На фосфорсодержащем силикате со структурой ZSM исследовано превращение метанола [82]. Реакцию проводили в атмосфере  $H_2$  при давлении 3,5 атм, отношении  $H_2$ /углеводороды=2 и температурах 372 и 400°. По приведенным в [82] данным трудно судить о специфичности действия этого катализатора в сравнении с алюмосиликатными цеолитами, поскольку не указано содержание алюминия в каждом образце. Это не позволяет оценить влияние модифицирующего элемента на каталитические свойства синтезированных силикатов.

В [151] синтезированы алюмосиликатные цеолиты со структурой шабазита и эрионита-оффретита из гелей, содержащих источники бора, титана, галлия и циркония. Каталитические данные приведены для La-содержащих шабазита и эрионита. Селективность синтеза олефинов из метанола оказалась на них на 1—2% выше (82—83%), чем на H-форме шабазита, не содержащего La (81%). Там же показано, что селективность действия цеолитов типа ZSM-5, синтезированных в присутствии источников  $Zr^{4+}$  и  $Ti^{4+}$ , при получении олефинов из метанола на 8—9% выше (64—65%), чем у обычного ZSM-5 (56%). Однако в работе не приведены данные о содержании  $Al_2O_3$  в исследованных образцах и о состоянии катионов титана и циркония.

Выполнено подробное исследование каталитических свойств силикатов со структурой цеолитов ZSM, синтезированных в присутствии катионов переходных металлов, но без добавления источников алюминия, в отношении реакции синтеза углеводородов из метанола [129—137]. Каталитические свойства синтезированных силикатов сравнивали со свойствами кристаллического оксида кремния, со структурой цеолита ZSM-11 (силикалита) состава  $0,02 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1000 SiO_2$ , полученного по методу, аналогичному [130]. При 380° на силикалите метанол превращался не более чем на 50%, основным продуктом реакции являлся диметилловый эфир (88—99%), образовывались также углеводороды в следовых количествах. Активность силикалита объясняли присутствием примеси  $Al^{3+}$  в позициях, изоморфных катиону  $Si^{4+}$ . Столь же низкую активность и селективность в отношении углеводородов  $C_2$ — $C_{10}$  и высокую селективность по диметилловому эфиру обнаружили силикаты, содержащие катионы  $V^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$  и  $In^{3+}$ .

По данным [134], степень превращения метанола на марганецсодержащих силикатах составляла 2—5%, основным продуктом реакции являлся диметилловый эфир. При этом низкая каталитическая активность наблюдалась как для образца, где 90% марганца (по данным ЭПР) находилось в состоянии  $Mn^{2+}$ , так и для образца, в котором 90% введенного марганца методом ЭПР не обнаруживалось.

Силикаты трехзарядных ионов  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , а также силикат бериллия проявляли большую каталитическую активность в реакции превращения метанола в углеводороды [132, 133]. Селективность по  $C_2$ — $C_{10}$  при 410—450°С составляла 60—98% (табл. 11). На цеолитах типа ZSM-5 и ZSM-11 глубина превращения метанола в указанных условиях составила не менее 95—98%. В продуктах реакции содержалось 22—38% легких углеводородов  $C_1$ — $C_4$  и 60—70% жидких углеводородов. Во фракции  $C_1$ — $C_4$  обнаружены преимущественно пропан и бутан, во фракции  $C_5$  и выше — алифатические и алкилароматические соединения. Общий состав продуктов в целом совпадал с приведенным в обзоре [26]. Количество ароматических углеводородов в продуктах реакции увеличивалось с уменьшением отношения  $SiO_2/Al_2O_3$  в катализаторе. Так, при  $SiO_2/Al_2O_3 = 38$  оно составило 46%, а при  $SiO_2/Al_2O_3 = 280$  всего 22% [137].

Выполнен ряд работ, в которых достигнуто комбинированное замещение катионов  $Si^{4+}$  атомами алюминия и другим катионом (Cu — Al, Al — Fe и др.) [174]. Введение в алюмосиликаты ионов меди или железа на стадии гидротермального синтеза приводило к изменению селективности их действия. Так, при одном и том же содержании  $Al_2O_3$  количество ароматических углеводородов в продуктах реакции, полученных из

Каталитические свойства силикатов, со структурой цеолитов, содержащих элементы I—VIII групп, в реакциях превращения метанола

Модифицирующий элемент	SiO <sub>2</sub> /M <sub>n</sub> O <sub>m</sub>	α, %	Продукты, масс. %			α, %	Продукты, масс. %		
			CO, CH <sub>4</sub>	ДМЭ	углеводороды C <sub>2</sub> —C <sub>10</sub>		CO, CH <sub>4</sub>	ДМЭ	углеводороды C <sub>2</sub> —C <sub>10</sub>
Температура реакции 380° С									
—	1000	2,5	0,4	99,6	—	69,4	2,4	88,1	9,5
Pb	443	41,0	0,2	99,8	—	41,2	3,2	96,8	—
Se	1000	66,0	0,3	99,7	—	76,0	1,7	97,9	0,4
Te	335	6,0	3,0	97,0	—	40,0	0,5	97,5	2,0
Sn	280	25,3	12,3	87,3	—	31,9	21,3	78,7	—
Sb	535	18,0	18,4	81,6	—	29,0	51,2	48,8	—
Eu	1000	25,0	21,5	78,5	—	37,0	46,5	51,2	2,3
Zn	78	5,8	58,3	41,7	—	39,0	80,0	20,0	—
Mn	77	2—5	—	100,0	—	—	—	—	—
Ti	367	2—5	—	100,0	—	29,0	51,2	48,8	—
In	663	29,0	—	100,0	—	57,0	0,4	99,2	0,4
V	480	45,0	—	100,0	—	43,0	—	100,0	—
Cr	112	45,6	7,3	92,4	0,3	61,0	23,0	75,2	1,8
Nd	700	39,0	1,2	97,7	1,1	45,0	1,7	96,6	1,7
Be	91	82,5	0,4	81,0	18,6	87,2	1,1	50,3	48,6
B	46	69,6	1,1	79,0	19,9	74,0	5,3	24,9	69,7
Ga	210	93,5	0,7	6,4	92,9	97,0	0,9	1,0	98,1
Al	58	96,0	0,5	—	99,5	99,6	1,2	—	98,8
Fe	57	84,0	2,0	12,7	85,3	96,5	2,5	2,5	95,0
Fe	109	86,0	0,7	37,4	61,9	92,5	1,2	7,4	91,4
Температура реакции 410° С									

метанола, было меньше на алюможелезо- и алюмомедьсиликатах и больше на алюмосиликатах. Резкое изменение селективности действия силиката достигнуто при полной замене в нем Al<sup>3+</sup> на Fe<sup>3+</sup>. Так, на силикатах железа, содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в которых находится на уровне примесей (менее 0,1%), а содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет не менее 1,5%, количество ароматических продуктов реакции не превышало 10%. В целом доля

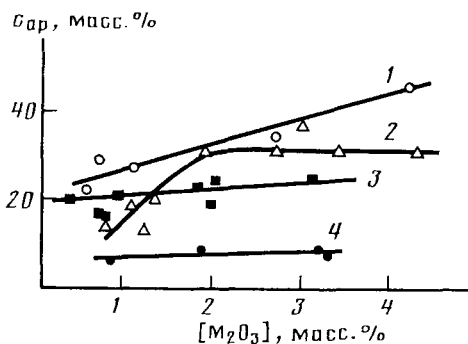


Рис. 9. Содержание ароматических соединений ( $C_{ар}$ ) в углеводородных продуктах превращения метанола в зависимости от содержания  $M_2O_3$  в кристаллическом силикате со структурой ZSM-11 (при реакции 380° С). Скорость подачи жидкого метанола 1 ч<sup>-1</sup>. Состав силиката: 1 — SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 — SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CuO, 3 — SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 — SiO<sub>2</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [174]

ароматических соединений в продуктах, полученных в одних и тех же условиях на катализаторах с одинаковым содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 9), уменьшалась в ряду SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—CuO > SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, при одном и том же содержании  $M_2O_3$  в силикате реакции ароматизации протекают с наименьшей скоростью на железо-содержащих силикатах и с наибольшей скоростью — на алюмосиликатах. Анализ алифатической части образующихся углеводородов показал, что в таком же порядке убывает и доля углеводородов с длиной цепи C<sub>3</sub> и выше за счет возрастания доли легких парафинов C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>, а в случае системы SiO<sub>2</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — и олефинов C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> [174].

В [137] установлена зависимость константы скорости превращения метанола ( $k$ ), отнесенной к одному молю  $M_2O_3$  в силикате с трехзарядными катионами, от величины  $e/r$ , где  $e$  — формальный заряд и  $r$  — ра-

днус катиона (рис. 10). Характер изменения  $\lg k$  в зависимости от  $e/r$  с ростом температуры реакции от 380 до 450° не меняется: в обоих случаях кривая проходит через максимум. При 380° точка максимума соответствует силикату галлия, при 450°—силикату алюминия (цеолиту). Наименьшие значения  $\lg k$  получены для силикатов индия и бора. Максимальное содержание углеводов  $C_2$ — $C_{10}$ , в том числе олефинов и

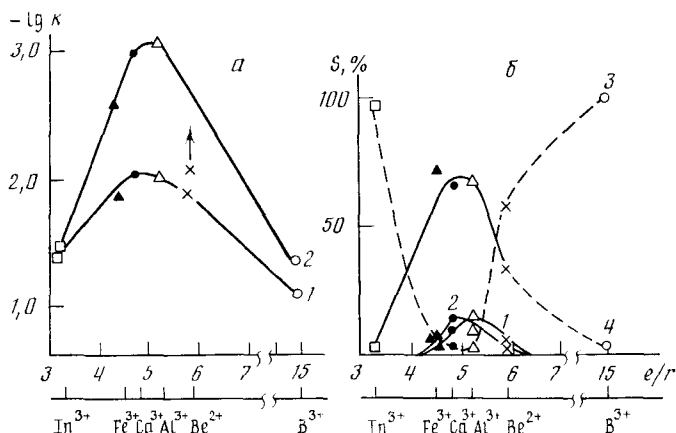


Рис. 10. а — Зависимость относительной скорости превращения метанола на различных силикатах от  $e/r$  при 380° (1) и 450° (2); б — зависимость селективности (S) образования различных продуктов превращения метанола на силикатах от  $e/r$  при 380°: 1 — ароматические углеводороды, 2 — изопарафины, 3 — диметилловый эфир, 4 — олефины  $C_2$ — $C_7$  [137]

ароматических соединений, в продуктах реакции наблюдалось для силикатов алюминия и галлия; наибольший выход диметилового эфира отмечен в тех случаях, когда количество углеводов в продуктах реакции было наименьшим.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, представленные в настоящем обзоре, указывают на то, что силикаты со структурой цеолитов, содержащие только один тип катионов ( $Si^{4+}$ ), не обладают каталитической активностью в реакциях, идущих по кислотно-основному механизму. Так, на силикатите углеводов из метанола не образуются. Силикаты со структурой цеолитов, поллизарядные катионы в которых фиксированы преимущественно в октаэдрическом окружении ( $V^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) и, следовательно, не входят в состав кремнекислородного каркаса, по селективности действия в отношении алифатических продуктов реакции не отличаются от силиката. При температурах 450° и более на этих силикатах протекают реакции разложения метанола с образованием преимущественно CO и  $CH_4$  (до 60—90% всех продуктов реакции), что может быть связано с каталитическим действием фазы окислов соответствующих катионов.

Образование ароматических углеводов, парафинов и олефинов из метанола происходит на силикатах, в которых хотя бы часть катионов  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Be^{2+}$  или  $B^{3+}$  находится в тетраэдрическом кислородном окружении. Данные ЭПР и ЯМР позволяют предполагать, что введение этих катионов в исходный гель перед гидротермальным синтезом приводит к образованию в конечном продукте активных центров состава  $[Si(OM)_n(SiO)_{4-n}]^{(4-n)-}$ .

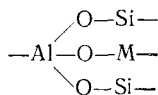
Зависимость активности и селективности этих силикатов от величины  $e/r$  введенных катионов носит не линейный, а экстремальный характер. Характер каталитического действия обусловлен тем, что от природы катиона в кремнекислородном каркасе зависит не только сила, но и концентрация активных центров. Если длина связи  $M—O$  отличается в ту или иную сторону от длины связи  $Si—O$ , то должны иметь место боль-

шие структурные искажения кремнекислородного каркаса. Поскольку длина связей изменяется в последовательности  $\text{B—O} < \text{Be—O} < \text{Si—O} < \text{Al—O} < \text{Ga—O} < \text{Fe—O} < \text{In—O}$ , то наибольших искажений в каркасе следует ожидать в случае В-, In- и Fe-содержащих силикатов.

Концентрация катионов  $\text{M}^{n+}$  в кремнекислородном каркасе силикатов должна зависеть от термодинамической вероятности его фиксации в тетраэдрическом кислородном окружении по сравнению с другой, более высокой или более низкой, координацией. Энергия стабилизации ионов  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической координации очень велика, факт вхождения этих катионов в каркас силиката в тетраэдрическом кислородном окружении не установлен. Катионы  $\text{V}^{3+}$  с высокой вероятностью могут фиксироваться в тройной координации.

Тот факт, что на силикатах, содержащих катионы  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , из метанола преимущественно образуются олефины или диметиловый эфир, говорит о медленном протекании дальнейшего превращения этих продуктов в ароматические углеводороды и парафины. Следовательно, центры состава  $[\text{Si}(\text{OM})_n(\text{SiO})_{4-n}]^{(4-n)-}$ , где  $\text{M} \neq \text{Al}$  в отношении реакций перераспределения водорода в ненасыщенных соединениях значительно менее активны, чем группы  $[\text{Si}(\text{OAl})(\text{SiO})_{4-n}]^{(4-n)-}$ .

При синтезе цеолитов-алюмосиликатов в присутствии полизарядных катионов  $\text{M}^{n+}$ , введенных в исходный кремнеалюмогель, возможно образование связей вида:



При одном и том же содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  силикаты без добавок имеют более высокую концентрацию центров  $[\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{SiO})_{4-n}]^{(4-n)-}$  с большими значениями  $n$ , чем силикаты, включающие катионы  $\text{M}^{n+}$ .

Поэтому введение полизарядных катионов, способных к изоморфному замещению катионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , в алюмосиликаты — цеолиты, должно приводить к уменьшению числа атомов алюминия в одном активном центре, а следовательно, и к уменьшению способности последнего ускорять реакции перераспределения водорода в ненасыщенных соединениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полинг Г. Природа химической связи. М.: Изд-во химической литературы, 1947, с. 149.
2. Tanabe K. Solid Acid and Base Catalysts. Catalysis, Science and Technology, 1981, v. 2, p. 232.
3. Kokotailo G. T., Chy P., Lawton S. L., Meier W. Nature, 1978, v. 275, p. 119.
4. Уорд Дж. В сб.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах, т. 1/Под ред. Рабо Дж., М.: Мир, 1980, с. 147.
5. Smith J. V. Proc. II Int. Symp. on Molecular Zeolites, Worchester, 1970, p. 401.
6. Ануфриев Д. М., Мастихин В. М., Ионе К. Г., Лапина О. Б. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 945.
7. Ионе К. Г., Паукитис Е. А., Мастихин В. М., Степанов В. Г., Нефедов Б. К., Юрченко Э. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1717.
8. Lippmaa E., Magi M., Samoson A., Engelhardt G., Crimmer A. R. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4889.
9. Engelhard G., Lippmaa E., Magi M. Chem. Commun., 1981, p. 712.
10. Маги М. Я., Самосон А. В., Тармак М. Х., Энгельгардт Г., Липпмаа Э. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 1169.
11. Mikovski R. J., Marshall J. F. J. Catal., 1976, v. 44, p. 170.
12. Ione K. G., Echevskii G. V., Nosyreva G. N. Ibid., 1984, v. 85, p. 284.
13. Ионе К. Г. Вестн. АН СССР, 1983, № 6, с. 75.
14. Степанов В. Г., Мастихин В. М., Ионе К. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 619.
15. Ione K. G., Stepanov V. G., Echevskii G. V., Shubin A. A., Paukshtis E. Zeolites, 1984, v. 4, p. 114.
16. Степанов В. Г., Шубин А. А., Ионе К. Г., Мастихин В. М., Некипелов В. М., Замараев К. И. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 1225.
17. Scherzer J. In: Catalytic Materials. Relationship between Structure and Reactivity, ACS Symp. Ser., 1984, v. 248, p. 157.
18. Freude D., Behrens H. J. Cryst. Res. Technol., 1981, v. 16, p. 36.

19. *Klinowski J., Anderson M. W., Thomas J. M.* Chem. Commun., 1983, № 9, p. 525.
20. *Klinowski J., Thomas J. M., Anderson M. W., Fyfe C. A., Gobbi G. C.* Zeolites, 1983, v. 3, p. 5.
21. *Freude D., Fröhlich T., Pfeifer H., Scheler C.* Ibid., 1983, v. 3, p. 171.
22. *Klinowski J., Thomas J. M., Fyfe C. A., Gobbi G. C.* Nature, 1982, v. 296, p. 533.
23. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
24. Рабо Дж. В сб.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах, Т. 2/Под ред. Рабо Дж., 1980, с. 115.
25. Миначев Х. М., Исаков Я. Н. Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1980.
26. *Chang L. J.* Catal. Rev. Sci. Eng., 1983, v. 25, p. 1.
27. *Weiz P. B.* Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 2091.
28. *Taramasso M., Perego G., Notari B.* Proc. Int. Conf. on Zeolites, Napoli, 1980, p. 40.
29. *Flanigen E. M., Grose R. W.* Molecular Sieve Zeolite, Washington: Amer. Chem. Soc., 1971, v. 101, p. 76.
30. *Selbin J., Mason R. B. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 20, p. 222.
31. *Barry T. J., Lay L. A. J.* Phys. Chem. Solids, 1968, v. 29, p. 1395.
32. *Nicola A., Stanires D., Turkevich J. J.* Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3684.
33. Михайкин И. Д., Печерская Ю. Н., Казинский В. Б. Изв. отд. хим. наук. Болг. АН, 1973, т. 6, с. 361.
34. Ионе К. Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982, с. 98.
35. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат, 1973, с. 286.
36. Ферсман А. Е. Геохимия. Избранные труды, т. III—IV. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
37. Поваренных А. С. В кн.: Кристаллохимическая классификация минеральных видов: Киев: Наук. Думка, 1966, с. 47.
38. Урусов В. С. В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М.: Наука, 1971, с. 48.
39. *Wassastjerna I. A.* Soc. Sci. Fenn. Comment Phys. Math., 1948, p. 17.
40. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов: Изд. Львовского гос. ун-та, 1949.
41. *Marjunn A. S., Bershov L. V., Meilman M. L., Michoulier J.* Schweiz. Mineral und Petrograf. Mitt., 1967, B. 12, № 47, S. 138.
42. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: МГУ, 1960.
43. Справочник химика. М.—Л.: Изд-во химич. литературы, 1962.
44. Айлер Р. К. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982.
45. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. В кн.: Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979, с. 84.
46. *Basolo F., Pearson R. G.* In: Mechanism of Inorganic Reaction, 1967, p. 112.
47. *Silen L. G.* Acta Chem. Scand., 1961, v. 15, p. 1347.
48. *Вассерман И. М.* Химическое осаждение из растворов: Л.: Химия, 1980.
49. *Vail J. G. J.* Amer. Chem. Soc., Monogr. Ser., 1952, v. 1, p. 154.
50. Заявка ФРГ 2325229 (1974); РЖХим., 1975, 13Л1215.
51. Заявка ФРГ 2353921 (1975); РЖХим., 1976, 5Л292.
52. Заявка ФРГ 2334920 (1975); РЖХим., 1975, 23Л234.
53. Заявка ФРГ 2429182 (1976); РЖХим., 1976, 23Л196.
54. Неймарк И. Н., Пионтовская М. А., Растрененко А. М., Шамеко Г. С., Ильин В. Г., Еременко А. М., Антоновская С. Н. В сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.—Л.: Наука, 1965, с. 146.
55. Заявка ФРГ 2924915 (1980); РЖХим., 1981, 5Л184.
56. Франц. заявка 2479950 (1980); РЖХим., 1981, 4Л198.
57. *Barrer R. M., Freund E. F. J.* Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 1049.
58. Заявка ФРГ 1667543 (1973); РЖХим., 1974, 3Л259.
59. Англ. пат. 1237551 (1971); РЖХим., 1971, 24Л217.
60. Брит. пат. 1237551 (1971); РЖХим., 1971, 24Л217.
61. Пат. США 3586479 (1971); РЖХим., 1972, 9Л241.
62. Бельг. пат. 721439 (1972); РЖХим., 1973, 6Л213.
63. Заявка ФРГ 2830787 (1980); РЖХим., 1981, 3Л204.
64. Заявка ФРГ 3006471 (1981); РЖХим., 1982, 14Н204.
65. Яп. заявка 57—7817 (1982); РЖХим., 1983, 4Л196.
66. Пат. США 4292457 (1981); РЖХим., 1982, 17Н129.
67. Брагин О. В., Васина Т. В., Нефедов Б. К., Луговина В. Н., Алексеева Т. В., Миначев Х. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1179.
68. Заявка ФРГ 2909929 (1980); РЖХим., 1981, 18Л210.
69. Пат. США 4285919 (1981); ВНИИПИ, 1981, т. 1009, № 4.
70. Пат. США 4269813 (1981); РЖХим., 1982, 5Л277.
71. Пат. США 4269812 (1981); ВНИИПИ, 1981, т. 1006, № 3.
72. Брит. пат. 2077709 (1981); РЖХим., 1982, 17Л294.
73. Европ. пат. 42226 (1981); С. А., 1981, v. 96, 169538.
74. Франц. заявка 2367701 (1978); РЖХим., 1979, 1Л213.
75. Брит. пат. 2062603 (1981).
76. Заявка ФРГ 3031557 (1982); РЖХим., 1983, 2Л206.
77. Франц. заявка 3140895 (1983); РЖХим., 1984, 3Л217.
78. Заявка ФРГ 2310062 (1983); РЖХим., 1984, 14Л219.

79. *Barrer R. M., Marshall D. J.* J. Chem. Soc., 1965, p. 6616.
80. *Barrer R. M., Marshall D. J.* Ibid., 1965, p. 6621.
81. Франц. пат. 2491051 (1981); Bull. Off. Industr., 1981, № 26.
82. *Vedrine J. C., Auroux A., Deiaise P. J.* Catal., 1982, v. 73, p. 147.
83. Пат. США 3976548 (1976); РЖХим., 1977, 13Л199.
84. Пат. США 3981970 (1976); РЖХим., 1977, 13Л198.
85. Заявка ФРГ 2830830 (1980); РЖХим., 1981, 4Л172.
86. Европ. пат. 134727 (1981); С. А., 1981, v. 95, p. 139468.
87. Пат. США 3941871 (1976); РЖХим., 1976, 23Л167.
88. Франц. заявка 2440914 (1980); РЖХим., 1981, 21Л252.
89. Заявка ФРГ 2226531 (1973); РЖХим., 1974, 23Л230.
90. *Barrer R. M., Baynham J. W., Bultitude F. W., Meier W. M.* J. Chem. Soc., 1959, p. 195.
91. *Selbin J., Mason R. B. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1969, v. 20, p. 222.
92. *Пономарева Т. М.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Институт химии УНЦ АН СССР, 1977.
93. Пат. США 3431219 (1969); РЖХим., 1970, 11Л119.
94. Брит. заявка 2102779 (1983); РЖХим., 1983, 23Л225.
95. А. с. СССР 819059 (1981); Б. И., 1981, № 13.
96. *Пионтовская М. А., Шамеко Г. С., Неймарк И. Е.* Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1970, т. 6, с. 764.
97. *Пионтовская М. А., Шамеко Г. С., Неймарк И. Е.* Там же, 1970, т. 6, с. 115.
98. Франц. заявка 2243155 (1975); РЖХим., 1976, 17Л324.
99. *Lerot L., Poncelent G., Fripiat J. J.* J. Solid State Chem., 1975, v. 12, № 3/4, p. 283.
100. *Lerot L., Poncelent G., Durbu M. L., Fripiat J. J.* J. Catal., 1975, v. 37, p. 396.
101. Бельг. пат. 793818 (1973); РЖХим., 1983, 17Л192.
102. *Robson G.* Chem. Technol., 1978, v. 8, № 3, p. 176.
103. Пат. США 3709979 (1973); РЖХим., 1983, 23Л222.
104. Франц. заявка 2477950 (1980); РЖХим., 1982, 12Л229.
105. Пат. США 3329481 (1967); РЖХим., 1968, 21Л249.
106. Пат. США 3329480 (1967); РЖХим., 1968, 18Л184.
107. Пат. США 4091079 (1978); РЖХим., 1979, 6Л182.
108. Заявка ФРГ 2831631 (1980); РЖХим., 1982, 3Л212.
109. Заявка ФРГ 2831630 (1980); РЖХим., 1982, 3Л213.
110. Пат. США 4211760 (1980); РЖХим., 1982, 5Л189.
111. Пат. США 4299808 (1981); РЖХим., 1982, 15Л169.
112. Брит. пат. 2056961 (1981); ВНИИПИ, 1981, № 4805.
113. Франц. заявка 2463746 (1981); ВНИИПИ, 1981, № 14.
114. Пат. США 4363718 (1982); РЖХим., 1984, 3Л222.
115. Франц. заявка 2359073 (1978); РЖХим., 1979, 8Л230.
116. Яп. заявка 4824957 (1973); РЖХим., 1974, 8Л156.
117. Пат. США 4232178 (1980); РЖХим., 1981, 15Л1413.
118. Пат. США 4244807 (1981); С. А., 1981, v. 95, 139468.
119. Пат. США 4208305 (1980).
120. Заявка ФРГ 2831611 (1980); РЖХим., 1981, 3Л214.
121. Заявка ФРГ 2909928 (1980); РЖХим., 1981, 18Л210.
122. Европ. пат. 10572 (1980); С. А., 1980, v. 92, 217558.
123. Заявка ФРГ 3031557 (1982); РЖХим., 1984, 2Л206.
124. Европ. пат. 27736 (1981); РЖХим., 1981, 24Л223.
125. Пат. США 4259306 (1981); РЖХим., 1981, 24Л221.
126. Пат. США 4100262 (1978); РЖХим., 1979, 9Л283.
127. Заявка ФРГ 3141285 (1983); РЖХим., 1984, 3Л224.
128. Пат. ГДР 110835 (1975); РЖХим., 1976, 103Л183.
129. А. с. СССР 1092144 (1984); Б. И., 1984, № 18.
130. *Ионе К. Г., Вострикова Л. А., Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н., Степанов В. Г.* Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 1160.
131. *Vostrikova L. A., Maksimov N. G., Ione K. G.* React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 17, № 3—4, p. 397.
132. *Ione K. G., Vostrikova L. A., Petrova A. V., Mastichin B. M.* Proc. VIII Int. Cong. on Catalysis. West Berlin, 1984, v. 4, p. 519.
133. *Ione K. G., Vostrikova L. A., Mastichin V. M.* Int. Conf. on Zeolites, Praga, 1984, p. 151.
134. *Vostrikova L. A., Ermolaev V. K., Ione K. G.* React. Kinet. Catal. Letters, 1984, v. 26, № 3—4, p. 259.
135. *Vostrikova L. A., Petrova A. V., Mastichin V. M., Ione K. G.* Ibid. 1984, v. 26, № 3—4, p. 291.
136. *Ione K. G., Nguen D. T., Klueva N. V., Vostrikova L. A.* Proc. VII National Symp. on Catalysis. Baroda, Pune (India), 1985, p. 201.
137. *Vostrikova L. A., Ione K. G., Mastichin V. M.* J. Molec. Catal., 1985, v. 31, p. 355.
138. *Tichomirova N. N., Nikolaeva J. V.* J. Catal., 1975, v. 40, p. 135.
139. *Anufrienko V. F., Poluboyarov V. G., Vostrikova L. A., Ione K. G.* React. Kinet. Catal. Letters, 1984, v. 25, № 1—2, p. 39.
140. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969.
141. *Singer L. S., Stamires L.-N.* J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3299.
142. *McNicol B. D., Pott G. T.* J. Catal., 1972, v. 25, p. 223.
143. *Derouane E. G., Mestdagh M., Vielvoe L.* Ibid., 1974, v. 33, p. 169.

144. *Wichterlova B., Juri P.* React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 13, p. 197.
145. *Derouane E. G., Mestdagh M., Vielvoe L.* Proc. III Int. Conf. on Molecule Sieve Zeolites. Zurich, 1973, p. 337.
146. *Iton L. E., Beal R. B., Hodul D. T. J.* Molec. Catal., 1983, v. 21, p. 151.
147. *Klueva N. V., Nguen D. T., Ione K. G.* Proc. Int. Symp. on Zeolites Catalysis. Siofok (Hungary), 1985, p. 525.
148. *Beran S., Juri P., Wichterlova B.* Zeolites, 1982, v. 2, № 4, p. 252.
149. *Dano M.* Acta Cryst., 1966, v. 20, p. 812.
150. *Weda S., Koizumi M.* Proc. II Int. Conf. on Molecular Sieve Zeolites. Worchester, 1970, p. 316.
151. *Weda S., Koizumi M.* Proc. III Int. Conf. on Molecular Sieve Zeolites. Zurich, 1973, p. 117.
152. *Kovaz R. A., Morgan G. I. J.* Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5067.
153. *Romannikov V. N., Chymachenko L. C., Mastichin V. M., Ione K. G. J.* Catal., 1985, v. 94, p. 332.
154. *Flanigen E. M., Grose R. W.* Proc. II Int. Conf. on Molecular Sieve Zeolites. Worchester, 1970, p. 71.
155. *Barrer R. M., Marchilly C. J.* Chem. Soc., 1970, p. 2735.
156. *Barrer R. M., Robinson D. I., Z.* Kristallogr., 1972, B. 155, S. 374.
157. *Taramasso M., Perego G., Natali B.* Proc. V Int. Conf. on Molecular Sieve Zeolites, Naples (Italy), 1980, p. 153.
158. *Kuhl G. H. J.* Inorg. Nucl. Chem., 1971, v. 33, p. 3261.
159. *Лионтьковская М. А., Шамеко Г. С., Неймарк И. Е.* Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1970, с. 794, 1151.
160. *Vaughan D. E. W., Melchior M. T., Jacobson A. J.* In: Intrazeolite Chemistry/Ed. by Stucky G. D., Dwyer F. G. ACS Symp. Ser., 1983, v. 218, p. 231.
161. *Thomas J. M., Klinowski J., Ramadas S., Anderson M. W., Fyfe A., Gobbi G. C.* Ibid., p. 159.
162. *Жермен Дж.* Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972.
163. *Kung H. H. J.* Solid State Chem., 1984, v. 52, p. 191.
164. *Scholle K. F. M. G. J., Kentgens A. P. M., Vesman W. S., Franken P., van der Vel-den G. P. M. J.* Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 5.
165. *Gabelica Z., Derbas G., Nagy J. B.* In: Surface Science and Catalysis, Catalysis on the Energy Science, 1984, v. 19, p. 113.
166. *Poncelet G., Dubru M. L.* In: Molecular Sieves-II/Ed. by Katzer J. B., Washington: ACS Symp. Ser., 1977, p. 606.
167. *Marosi L.* Proc. II National Symp. on Recent Advances in Catalysis. Baroda, Pune (India), 1984, p. 5.
168. *Holderich W., Eichorn H., Lehnert R., Marosi L., Mross W., Lenke R., Ruppel W., Schlimper H.* Proc. VI Int. Zeolite Conference. Reno (USA), 1983, p. 545.
169. *Чандвадкар А. Д., Кулькарми С. Б., Кумар Р., Балакришнан М., Ратнасами П.* I Советско-индийский семинар по катализу. Новосибирск, 1984, с. 121.
170. *Hedqe S. G., Chandwadkar A. D.* Proc. VII National Symp. on Catalysis, Baroda Pune (India), 1985, p. 163.
171. *Романников В. Н., Чумаченко Л. С., Ионе К. Г.* I Советско-индийский семинар по катализу. Новосибирск, 1984, с. 121.
172. *Borade R. B., Halgeri A. B., Prasada T. S. R. Rao.* Proc. VII National Symp. on Catalysis. Baroda, Pune (India), 1985, p. 12.
173. *Ratnasamy P., Borade R. B., Sivasanker S., Shiralkar V. P.* Proc. Int. Symp. on Zeolites Catalysis, Siofok (Hungary), 1985, p. 137.
174. *Вострикова Л. А., Ечевский Г. В., Ионе К. Г., Носырева Г. Н.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 610.

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск