

УДК 541.128.13 : 54-44 : 546.284 : 549.69 : 661.183.6; 661.184.23

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ

Розенгарт М. И., Вьюнова Г. М., Исагулянц Г. В.

Рассмотрено строение слоистых силикатов, в основном смектитов, и синтез подобных минералов, в том числе фиксированных глин с порами, превышающими по размеру входные окна цеолитов. Такие глины способны катализировать превращения даже больших молекул с кинетическим диаметром более 1,0 нм, которые не могут по стерическим условиям проникать в полости цеолитов. Рассмотрены некоторые реакции, протекающие в присутствии слоистых и фиксированных глинистых минералов.

Библиография — 184 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	204
II. Строение слоистых силикатов	205
III. Синтез слоистых силикатов	208
IV. Некоторые физико-химические свойства	211
V. Природа активной поверхности	212
VI. Катализ на слоистых силикатах	215

I. ВВЕДЕНИЕ

Глины, которые входят в группу природных слоистых алюмосиликатов, давно применяются для очистки и осветления нефтяных фракций благодаря своим адсорбционным свойствам. Значительно позже глины стали использовать как катализаторы органических реакций.

Успехи катализа на аморфных алюмосиликатах [1], а затем и на синтетических кристаллических алюмосиликатах — цеолитах [2–6] — отвлекли внимание от применения глин в качестве катализаторов и сильно ослабили интерес к исследованию в этом направлении. Однако за последнее десятилетие вновь появилось много работ по применению слоистых силикатов в качестве катализаторов органических реакций [7–11]. Этому способствовали блестящие успехи синтеза минералов, в том числе глинистых, и появление новых тонких методов установления их строения и свойств. В 70-е годы был создан новый тип катализаторов, которые называют «слоистыми силикатами с опорами» (pillared sheet silicates), а также поперечно-сшитыми (cross-linked) или фиксированными слоистыми силикатами. В отечественной литературе сведения о них практически отсутствуют. Появление фиксированных слоистых силикатов, в том числе глин, совпало с возникновением интереса к соединениям внедрения в слоистые вещества, такие как графит [8–12], глины [7–11], фосфаты и некоторые другие соединения четырехвалентных металлов [8].

Слоистые силикаты, включая глины, составляют 3/4 осадочных пород земной коры [15]. Их месторождения создаются в результате выветривания гипербаритов, базальтов, гранитов и особенно вулканических пеплов, стекол, туфов и пемз. Главными химическими компонентами слоистых силикатов являются SiO_2 (30–70%), Al_2O_3 (10–40%) и H_2O (5–10%). Среди глинистых минералов, составляющих основу глин, нашедших применение в качестве адсорбентов и катализаторов, следует назвать каолинит состава $[\text{Al}_4](\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ [9, 10]. Наиболее интересны различные смектиты, способные набухать, в том числе диоктаэдрические смектиты [9, 10] (см. далее рис. 2): монтмориллонит $\text{M}_{x/n}^{n+}[\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x](\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, бейделлит $\text{M}_{x/n}^{n+}[\text{Al}_4](\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, триоктаэдрические смектиты: гекторит $\text{M}_{x/n}^{n+}[\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x](\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$.

сапонит $M_{x/n}^{n+} [Mg_6] (Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$. К слоистым силикатам относятся вермикулиты, набухающие значительно труднее, а также слюды: мусковит $K_2[Al_4](Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$ и флогопит $K_2[Mg_6](Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$, где M — обменные катионы; в квадратных скобках — катионы в составе октаэдрического слоя (см. гл. II), в круглых скобках — катионы, входящие в состав тетраэдрического слоя (см. гл. II). В действительности состав реальных глинистых минералов может отличаться от приведенных выше идеализированных формул. Кроме того, в глинах обычно присутствуют различные примеси: карбонаты, гипс, окислы железа и др., а также растительные или животные остатки. Все важнейшие свойства глин и глинистых минералов зависят, главным образом, от их химического, минерального и гранулометрического состава.

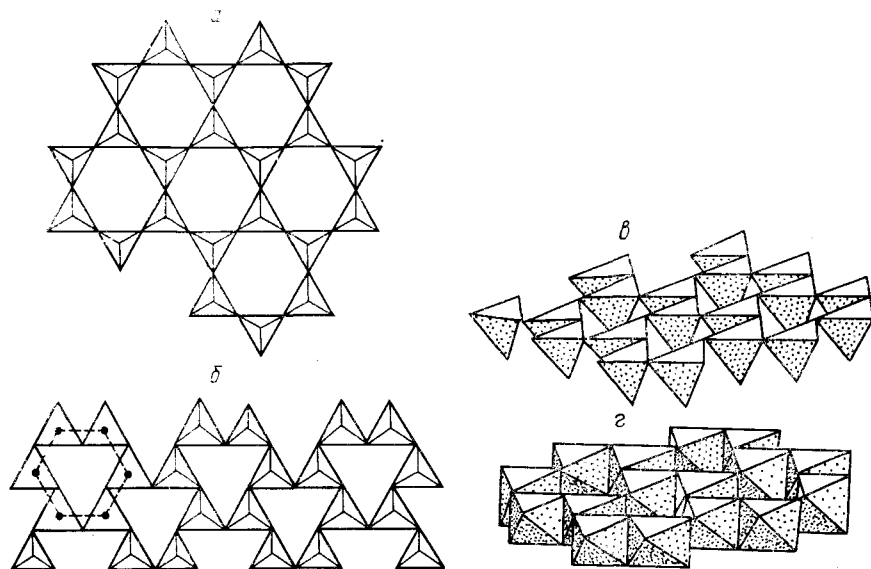


Рис. 1. Модели главных фрагментов структуры слоистых силикатов [7, 8, 17]: а, б — тетраэдрические кремнекислородные сетки (T -сетки) (в гексагональном мотиве на рис. 1, б точками показаны апикальные атомы кислорода тетраэдров, пунктирной линией обозначено их гексагональное расположение); в — T -сетка в оксонометрическом изображении; г — октаэдрическая сетка (O -сетка) в оксонометрическом изображении

В качестве сорбентов и катализаторов наибольшее практическое значение приобрели чистые монтмориллонитовые глины — бентониты, промышленные месторождения которых имеются в различных районах СССР. Основу нового типа фиксированных слоистых алюмосиликатных катализаторов составляют главным образом монтмориллониты и гекториты, как природные, так и синтетические.

II. СТРОЕНИЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Большинство слоистых силикатов построены в основном из двух структурных фрагментов [16—19]: сетки кремнекислородных тетраэдров SiO_4 (T -сетка) и сетки алюмокислородных октаэдров $Al(O, OH)_6$ (O -сетка). В идеальной модели принимается, что размеры тетраэдров и октаэдров соизмеримы, причем ионы Si^{4+} находятся в центре тетраэдров, в вершинах которых расположены ионы кислорода. Каждый ион O^{2-} , лежащий в базальной плоскости (плоскость кислородных триад, лежащих в основании тетраэдров) T -сетки, построенной по гексагональному мотиву, соединяет два тетраэдра (рис. 1, а, б, в). Октаэдры, в центрах которых расположены ионы Al или Mg , иногда заменяемые ионами других элементов, имеют общие ребра, на которых расположены два общих иона кислорода, и образуют O -сетку также по гексагональному мотиву (рис. 1, г). В зависимости от валентности катионов и степени

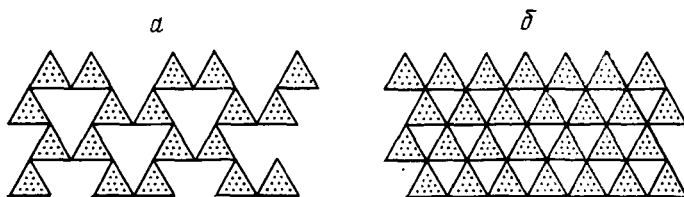


Рис. 2. Типы октаэдрических сеток [16, 17]: *a* — диоктаэдрическая, *б* — триоктаэдрическая (изображены только верхние грани октаэдров)

заполнения ими *O*-позиций возникают диоктаэдрические сетки (рис. 2). Октаэдры в диоктаэдрических сетках заселены в основном трехвалентными катионами (Al^{3+} , Fe^{3+}), по два таких октаэдра сходятся к общему боковому ребру; в триоктаэдрических сетках заключены преимущественно двухвалентные катионы и к общему боковому ребру сходятся по три октаэдра.

Катионы Si^{4+} в *T*-сетке могут быть изоморфно замещены на ионы Al^{3+} , Fe^{3+} и др., а катионы Al^{3+} в *O*-сетке — на ионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^{+} и др. Замещение катиона на ион меньшей валентности приводит к возникновению одного отрицательного заряда в слое, что создает условия для появления у глини кислотных свойств. В тех случаях, когда происходит скомпенсированное по зарядам замещение, например, замещение 2Al^{3+} на 3Mg^{2+} , заряд слоя не изменяется (см. [7, с. 538], а также [18]).

Через ионы O^{2-} *T*- и *O*-сетки сочленяются, образуя слои из двух, трех и более сеток (рис. 3, 4), составляющие основу различных глинистых минералов. При этом все вершины тетраэдров каждой *T*-сетки повернуты в сторону *O*-сетки. К структурам, составленным из двухсеточных слоев (1:1) и содержащим по одной *T*- и одной *O*-сетке, относится, например, каолинит. Сметиты (монтмориллониты, гекториты, гидрослюда), вермикулиты, а также слюды имеют структуру, в кото-

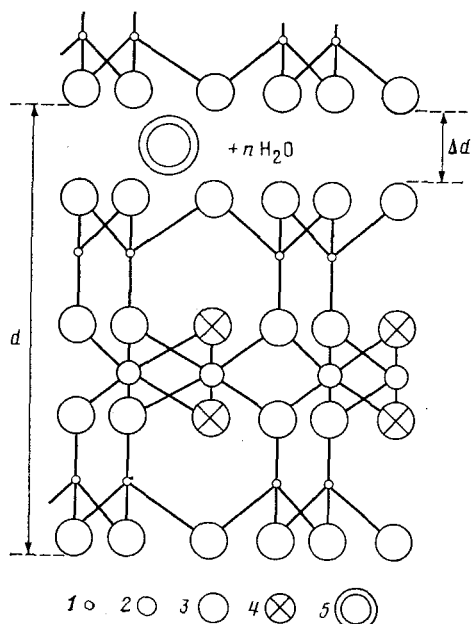


Рис. 3

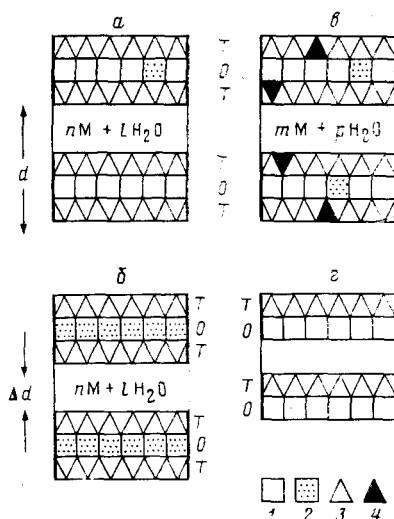


Рис. 4

Рис. 3. Схематическое изображение структуры монтмориллонита [7, 8]: 1 — Si, 2 — Al, 3 — O, 4 — OH, 5 — межслоевые катионы

Рис. 4. Схематическое изображение структур некоторых слоистых силикатов по [16]: *a* — монтмориллонит, *б* — гекторит, *в* — вермикулит, *г* — каолинит; 1 — алюмоокислородный октаэдр, 2 — магниокислородный октаэдр, 3 — кремнекислородный тетраэдр, 4 — алюмоокислородный тетраэдр; М — межслоевые катионы

рой две *T*-сетки сочленяются с лежащей между ними *O*-сеткой (2:1, *TOT*-минералы). Характерными для слоистых силикатов величинами являются *d* — расстояние от *T*-сетки одного слоя до таким же образом расположенной *T*-сетки смежного слоя и Δd — размер промежутка между слоями (рис. 3, 4).

В реальных глинистых минералах основания тетраэдров не лежат в одной плоскости, катионы смещены к основанию тетраэдров и узор *T*-сетки отличается от идеального гексагонального мотива. Октаэдры часто сплюснуты в направлении, перпендикулярном к плоскостям сеток. У диоктаэдрических сеток отмечается разворот октаэдров в плоскости, копланарной базальной, что также искажает плоскую поверхность и ее гексагональный мотив [16]. Это оказывает сильное влияние на структуру слоистых силикатов: нарушается соразмерность тетраэдров и октаэдров, поверхности октаэдров становятся некопланарными, базальные поверхности слоев приобретают неправильное волнистое строение.

В слоистых силикатах *TOT*-структуры межслоевой промежуток образуется однотипными поверхностями *T*-сеток, которые удерживаются дисперсионными силами кремнекислородных тетраэдров и электростатическими силами, возникающими между отрицательными зарядами противоположащих слоев и размещенными между ними катионами (большей частью Na^+ , Ca^{2+}). Катионы в зависимости от размера полностью или частично «впрессовываются» в свободное пространство между тетраэдрами, создавая дополнительное стягивающее усилие между слоями. По этой способности ионы можно расположить в ряд: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Mg} < \text{Pb} < \text{NH}_4 < \text{Co} < \text{Al}$ [19, с. 179]. Однако этот порядок может частично нарушаться. Так, если размер катиона и окон в *T*-сетке близки, то такой катион будет удерживаться прочнее.

В межслоевом пространстве многих слоистых минералов *TOT*-структуры, таких как смектиты, вермикулиты и др., содержится некоторое количество молекул воды, участвовавшей в образовании минерала. Эти молекулы препятствуют коллапсу — полному слипанию — слоев. Так возникает слоистая и двухмерная первичная пористая структура (в литературе ее обозначают 2*D* или 2*d* в отличие от трехмерной пористой структуры цеолитов 3*D* или 3*d*).

На боковой поверхности кристаллов также расположены катионы, которые, как и межслоевые, легко обмениваются на самые разнообразные неорганические и органические катионы. Кроме того, на боковой поверхности в результате обрыва *T*- и *O*-сеток образуются валентно ненасыщенные атомы, способные адсорбировать разные ионы и молекулы. Предполагают, что до 80% обменных катионов находится в межслоевом пространстве и до 20% — на боковой поверхности [7, с. 537].

Кристаллы глинистых минералов соединяются в мелкие чешуйчатые, ленточные или трубчатые частицы, иногда коллоидного размера, склонные к агрегированию и создающие вторичную пористую структуру между частицами [8, 20, 21]. В табл. 1 приведены данные о форме и размерах частиц некоторых глинистых минералов.

Осуществлению реакций органических веществ в межслоевом пространстве смектитов при высоких температурах (выше 200°) препятствует дегидратация глин и вызванный этим коллапс слоев. Температур-

Таблица 1

Форма и размеры частиц некоторых слоистых силикатов [7, 9]

Название минерала	Форма частиц	Величина частиц, мкм
Каолинит	Гексагональные пластинки, часто хорошо образованные, иногда удлиненные	Ширина 100—4000; толщина 50—2000
Монтмориллонит	Плохо выраженные формы, редко гексагональные; характерна тенденция к образованию агрегатов частиц	Полосечник до 1000 и более; толщина 1—20
Гекторит	Тонкие удлиненные пластинки (лейсты)	Длина до 3000; ширина ~100; толщина 1—2 и более

ные ограничения, налагаемые коллапсом, могут быть преодолены путем внедрения в межслоевое пространство термически стабильных объемных катионов, которые действуют как своеобразные опоры и фиксируют слои на определенном расстоянии, не давая им слипаться при удалении воды или растворителя. Такой способ фиксирования слоев позволил создать новый тип алюмосиликатных катализаторов — слоистые силикаты с опорами.

III. СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Глинистые минералы постоянного состава, в минимальной степени загрязненные посторонними примесями (что особенно важно при разработке каталитических систем), можно получать синтетическим путем. Слоистые силикаты синтезируют в гидротермальных условиях (100–400°) или путем сплавления смесей исходных оксидов при 800–1500°.

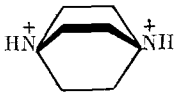
В обзоре [22] суммированы результаты работ по гидротермальному получению каолина, монтмориллонита, пиррофиллита и других глинистых минералов при повышенном давлении. В работе [23] рассмотрены условия образования монтмориллонита, описаны его свойства. Образование монтмориллонита протекает в щелочной среде, и на результаты синтеза значительное влияние оказывает Mg (в отличие от других катионов).

Установлено, что диоктаэдрический монтмориллонит образуется при относительно небольшом содержании MgO в смеси исходных оксидов. По мере увеличения содержания MgO в смеси образуется вначале небольшая примесь триоктаэдрического смектита, а затем значительные его количества. Для получения хорошо окристаллизованного продукта гидротермальную обработку проводят в течение нескольких (6–7) суток [31]. Уменьшение продолжительности гидротермальной обработки ведет к пропорциональному снижению обменной емкости минерала [31]. Подробно изучено влияние температуры и давления на образование монтмориллонита в системах $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ [29] и $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—H}_2\text{O}$ [30], и с помощью фазовых диаграмм описаны [30] области образования монтмориллонита и других минералов. В зависимости от pH смеси можно получать глинистый минерал TO- или TOT-структуры. Так, добавление к исходной смеси HCl приводит к образованию каолинита, добавка NaOH вызывает образование монтмориллонита [32].

Для получения ряда других глинистых минералов, например, каолинита, бейделлита, также были использованы гидротермальные условия [24–28]. Простой метод получения различных глинистых минералов из смеси натурального песка (или искусственно осажденной SiO_2) и гидроксида Al (или AlCl_3) описан в работе [32]. В последние годы интенсивно разрабатываются [33–36], особенно японскими исследователями, методы синтеза так называемых «фтортетракремнистых слюд», у которых часть или все гидроксильные группы замещены на атомы F. Фтортетракремнистые слюды составляют основу высоко термически-устойчивых катализаторов нового типа. Получающиеся при замене OH-групп на фтор фторгекториты стабильны до 800° [7, с. 469]. Замена OH-групп на атомы F удается и при гидротермальной обработке свежеприготовленного смектита раствором NH_4F или других растворимых в воде соединений фтора.

Большое внимание уделяется синтезу и исследованию каталитических свойств так называемой слюды-монтмориллонита [37–40], представляющей собой многослойный минерал со случайной упаковкой слоев слюды и монтмориллонита и общим содержанием слюды от 1/6 до 5/6. Этот минерал часто синтезируют так, что он содержит в октаэдрической сетке ионы переходных металлов [41–43], в основном никеля [41, 42]. Состав продукта, полученного по методике [41], отвечает химической формуле $(\text{Al}_{1,08}\text{Ni}_{4,38})(\text{Si}_{6,62}\text{Al}_{1,38})\text{O}_{20}(\text{OH})_{3,24}\text{F}_{0,76}(\text{NH}_4)_{1,38}$. Для предотвращения слипания слоев при повышении температуры, как было отмечено выше, осуществляют их фиксирование.

Соединения, применяемые для фиксирования глин

Названия	Формула	θ, °С *	Ссылки
Тетраалкиламмоний	Alk_4NH	<250	[7, 44]
Бициклические амины		<250	[45, 46]
Металлхелатные комплексы Fe(II) и Cu(II)	$[Fe(2,2'\text{-бипиридил})_3]^{2+}$; $[Cu(1,1'\text{-фенантролин})_3]^{2+}$	<450	[47, 48]
Олигокатионы Al	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$; $[Al_{26}O_8(OH)_{52}(H_2O)_{20}]^{10+}$	>500	[49]
Олигокатион Zr	$[Zr_4(ON)_{12}(H_2O)_{12}]^{4+}$	~800	[50—52]
Олигокатион Bi	$[Bi_6(OH)_{12}]$	>500	[13]
Олигокатион Cr	—	>500	[53, 54]
Полимеры SiO_2	—	>600	[55—58]
Комплексы Nb и Ta	$[M_6Cl_{12}]^{2+}$	>600	[59]

* Термостабильность фиксированных глин (природная глина стабильна до ~200° [7]).

Фиксирование, или закрепление, глин впервые предложено более 30 лет назад [44]. Для достижения постоянной пористости в глинах были использованы тетраалкиламмониевые ионы. Однако перспективы использования глинистых минералов для разработки катализаторов нового типа появились лишь тогда, когда фиксацию стали осуществлять с помощью неорганических соединений, а именно олигомерных гидроксокатионов Al, Zr, а затем Bi, Cr и др. (табл. 2). Внедрение олигокатиона в глинистые минералы протекает довольно легко в результате обмена с межслоевыми катионами. Вместе с тем при избытке олигокатиона Al_{13} количество связанного Al в расчете на элементарную ячейку изменяется в небольших пределах (2,78—3,07), не коррелирует с величиной заряда, определяющего обменную емкость глины, и не зависит от распределения заряда по слоям, которое в смектиках крайне неравномерно и может изменяться от слоя к слою в 2 раза [60, 61]. Это позволило предположить [62], что при адсорбции олигокатиона на поверхности глины образуется более или менее равномерный монослой полиоксокатионов. В этом случае расстояние между опорами определяется радиусом гидратированных катионов, чем и может объясняться равномерное распределение опор в межслоевом пространстве после дегидратации фиксированного смектита.

Внедрение олигокатионов Al и Zr приводит к образованию термически стабильных глин, обладающих молекулярно-ситовыми и каталитическими свойствами, с удельной поверхностью 200—500 м²/г и межслоевым промежутком Δd более 0,9 нм [49, 50, 63—68].

Как видно из табл. 2, фиксирование повышает верхнюю границу термостабильности с 200 до 550—800°. Фиксирование глинистых минералов олигомерными гидроксокатионами позволяет получать алюмосиликаты регулярной структуры, размеры полостей в которых существенно больше, чем в крупнопористых цеолитах, включая фожазиты. Это открыло возможность использования фиксированных глин для каталитических превращений крупных молекул, которым недоступна внутренняя поверхность цеолитов.

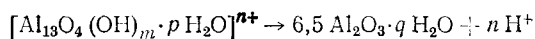
В качестве фиксирующего агента наиболее широко применяется и лучше других изучен олигокатион алюминия (в промышленности США носит название «хлоргидроль»). Его можно получать различными методами: растворением металлического Al в кипящем растворе $AlCl_3$ [69] или в растворе NH_4Cl [70], гидролизом $AlCl_3$, растворенного в воде, карбонатом натрия, твердым или его раствором при 90—100° [71]. Использование различных солей Al дает сходные результаты [62].

Предполагается, что основной частицей олигокатиона алюминия является так называемый катион Кеггина $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [69, 72], состоящий из центрального тетракоординированного иона Al^{3+} , окруженного двенадцатью октаэдрами AlO_4 , соединенными общими ребрами.

Для повышения молекулярной массы олигокатиона хлоргидроль подвергают старению, для чего кипятят раствор в течение 1—48 ч или обрабатывают его аммиаком, щелочью, металлическим Mg [66]. При этом олигокатион Al_{13} димеризуется с образованием катиона $[Al_{26}O_8(OH)_{52}(H_2O)_{20}]^{10+}$ [66].

Олигокатион циркония получают гидролизом цирконилхлорида $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в растворе карбоната натрия. После старения раствора в течение 24 ч получают олигомер с молекулярной массой ~ 1000 [66]. Методика фиксирования глины, описанная в [66], используется практически без изменения во многих работах.

Значительную термическую стабильность смектитов, фиксированных олигокатионами Al_{13} и особенно Zr_4 , приписывают образованию кластеров оксида металла в результате дегидроксилирования гидроксокатионов при повышенной температуре. В случае Al_{13} -монтмориллонита эта реакция может протекать по схеме [73]:



Однако о структуре кластера (так называемой опоры) и о расположении протонов в оксидном соединении сведений не имеется.

К числу металлов, способных образовывать олигокатионы, относится и Cr [53, 54]. Полученный из нитрата хрома и гидроксида аммония прозрачный раствор олигокатиона хрома имеет фиолетовый цвет. Фиксированный им бентонит имеет удельную поверхность $165 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$, d составляет $1,2\text{--}1,4 \text{ нм}$ (в исходной глине $0,96 \text{ нм}$).

Имеются сообщения [74—76] о синтезе Fe-фиксированных смектитов, приготовленных с использованием трехъядерного комплекса ацетатгидроксо-Fe^{III}-нитрата $[Fe_3(OAc)_7(OH)_2H_2O] \cdot NO_3$. После нагревания глины обменные комплексные катионы превращаются в оксиды, служащие опорами; d устанавливается равным $1,66 \text{ нм}$.

Хотя фиксирование с помощью полиядерных гидроксокатионов позволяет получать стабильные глины со значительным свободным пространством между слоями, число элементов, способных образовывать олигомеры, ограничено. Поэтому ищутся пути расширения числа фиксирующих агентов. Возможно, например, внедрить в монтмориллонит кремневую кислоту, получаемую при гидролизе катионов ацетил-ацетоната кремния в межслоевой области [56—57] или полихлорсилосанов [58]. В этих случаях глине дают обычно предварительно набухнуть в органическом растворителе (амине, спирте). После прокаливания внедренный SiO_2 способен удерживать слои на расстоянии $1,26 \text{ нм}$ друг от друга; удельная поверхность глины, фиксированной кремнеземом, измеренная по азоту, составляет $240 \text{ м}^2/\text{г}$.

Предложено использовать для фиксирования сополимеры Al и Zr, а также Al и Si [66]. Фиксированием глинистых минералов не всегда удается улучшить свойства катализаторов, приготовленных на их основе. Так, отмечается [77] снижение активности катализатора при использовании сополимера Al и Si в качестве фиксирующего агента. Гидролиз и окисление катионов $Nb_6Cl_{12}^{2+}$ и $Ta_6Cl_{12}^{2+}$ позволяет получать фиксированные глины с межслоевым пространством, равным $\Delta d > 1,0 \text{ нм}$. Эти глины стабильны до 400° [59].

Если фиксирование глинистых минералов определяет их первичную, межслоевую пористость, то вторичная пористость между частичками глины сильно зависит от режима сушки фиксированного минерала [62]. Так, сушка на воздухе дает продукт с размерами внешних вторичных пор $0,6\text{--}0,9 \text{ нм}$, а минерал, высушенный сублимацией воды из предварительно замороженного образца, способен адсорбировать молекулы с

кинетическим диаметром¹ более 1,0 нм. Предполагают, что при сушке на воздухе происходит послойное тесное прилегание частиц минерала, и объем вторичных пор становится небольшим. Сублимационная сушка способствует неупорядоченной агломерации частиц, что приводит к большому свободному объему пор между ними.

IV. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Наиболее характерным и важным свойством глинистых минералов, особенно монтмориллонитов и, в меньшей степени, гекторитов и вермикулитов, является их способность набухать как в воде и ее парах, так и в некоторых органических полярных жидкостях. Молекулы веществ, вызывающие набухание, внедряются в межслоевое пространство и раздвигают слои. Так например, при внедрении в монтмориллонит одного, двух или трех слоев молекул воды d возрастает от 0,95 до 1,24; 1,54 и 1,9 нм соответственно. Монтмориллонит, в котором межслоевые катионы обменены на Sr^{2+} , может давать несколько соединений внедрения с бутиролактоном (одно-, двух- и трехслойные), для которых d составляет 1,3; 1,8 и 2,3 нм соответственно [19].

Некоторые авторы считают, что парафиновые углеводороды не впитываются смектитами, содержащими межслоевые катионы малого размера [7, с. 434]. По другим данным [15], внедрение происходит, но чрезвычайно медленно, и для этого необходимо наличие следов влаги. По-видимому, наличие межслоевой воды приводит к делокализации щелочных катионов и усиливает их поляризующее действие на углеводороды. Природа межслоевого катиона, имеющая важное значение при адсорбции полярных соединений, не оказывает значительного влияния на внедрение n -алканов [78]. Очевидно, адсорбция насыщенных углеводородов обусловлена не ионным обменом; их внедрение в межслоевое пространство смектитов объясняют с позиций взаимодействий диполей молекул, индуцированных ионами минерала, с поверхностью глин [15, 78, 79]. Имеются сведения, что Са- и NH_4 -монтмориллониты не впитывают n -гексан [79]. Однако монтмориллонит с внедренными ионами CH_3NH_3^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ поглощает предельные углеводороды, а монтмориллонит, содержащий четвертичное аммонийное основание с длинной цепью, например, диметилдидодециламмоний-ион, селективно адсорбирует парафиновые и ароматические углеводороды, что используется в газожидкостной хроматографии [7].

На фиксированных глинах внедрение парафинов C_6 — C_{10} в межслоевое пространство протекает довольно легко [81], не зависит от температуры и числа углеродных атомов в молекуле и приводит к заполне-

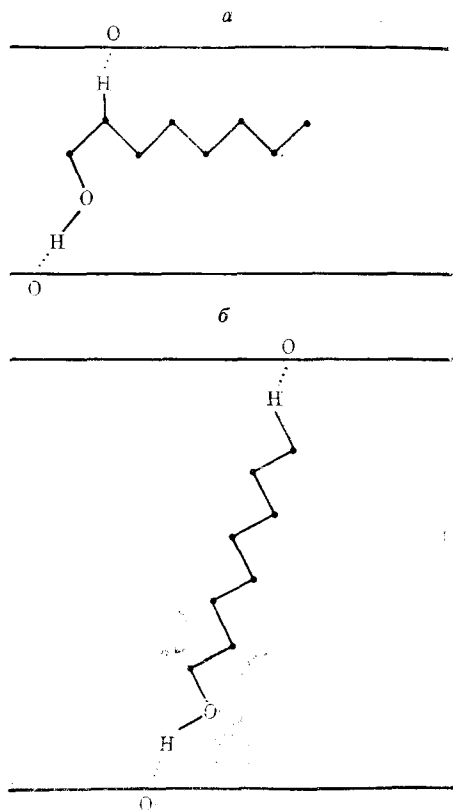


Рис. 5. Модели расположения n -спиртов в межслоевом пространстве [86]: а — при однослойном внедрении спирта, б — при максимальном внедрении

¹ Кинетический диаметр [62], или критический диаметр [7, с. 293] — это диаметр ван-дер-ваальсова сечения молекулы.

нию 50–60% объема пор. Теплоты сорбции у таких глин значительно ниже, чем у цеолитов, а скорость диффузии сорбатов в несколько раз выше.

Исследование адсорбции гексена-1 на Cg^{3+} -обменном монтмориллоните методом ИК-спектроскопии [82] показало, что в этом случае имеет место протонирование алкена, а образовавшийся 2-карбокатион связан с первичной координационной сферой межслоевого катиона. Некоторые из H-атомов молекул воды этой первичной сферы вовлекаются в образование сильных водородных связей с силикатными слоями, в то время как другие не образуют таких связей и направлены в межслоевое пространство. Именно эти атомы H лабильны и протонируют молекулу алкена.

Известно, что бензол, его замещенные, а также тетралин, нафталин, довольно легко внедряются в некоторые смектиты, образуя даже двойной слой [78, 83]. При взаимодействии бензола с Cu^{2+} -монтмориллонитом образуются окрашенные комплексы [84, 85]: в зеленом комплексе бензол сохраняет свой ароматический характер, а в красном — его ароматичность нарушается, так как π -электроны локализуются [84, 85].

Неполярные молекулы неароматического характера внедряются очень слабо или вообще не внедряются в слоистые силикаты, содержащие межслоевые катионы малого диаметра, например, Na^+ , Ca^{2+} . В присутствии же больших катионов, например, иона Cs^+ , внедрение происходит в значительной степени [7, с. 436]. Другой смектит, Са-монтмориллонит, хорошо набухает в насыщенных спиртах, гликолях, которые способны вытеснять из межслоевого пространства воду, в том числе гидратирующую катионы. При внедрении в смектит одного слоя молекул спирта состава C_4 – C_{18} углеводородный радикал располагается параллельно базальной плоскости (рис. 5, а). Водород гидроксильной группы связан с кислородом *T*-сетки водородной связью. Если же внедряется много молекул, они располагаются почти перпендикулярно базальной плоскости (рис. 5, б), причем атомы водорода не только гидроксильной, но и метильной группы на противоположном конце цепи образуют водородную связь с кислородом второй *T*-сетки. Поэтому с возрастанием длины углеродной цепи спирта расстояние между слоями увеличивается. Еще в большей степени раздвигаются слои при внедрении жирных кислот.

Удаление воды и внедренных органических веществ, например, при нагревании нефиксированных слоистых силикатов, приводит к сильному уменьшению межслоевого пространства (слои плотно примыкают друг к другу), что затрудняет последующее внедрение веществ, а иногда и полностью исключает его. Если же неорганические межслоевые катионы обменены на ионы четвертичных аммониевых оснований, то при удалении внедренных веществ, например, воды или спиртов, расстояние *d* остается таким же, каким оно было до набухания [7, с. 461]: объемистые ионы не дают слоям слипаться.

Большое значение для химии слоистых силикатов имеет способность межслоевых катионов к обмену, о чем уже упоминалось в гл. III. Обмен катионов большей частью проводят из водных растворов солей, но его можно осуществлять и из неводных растворов, например спиртовых. С увеличением температуры скорость обмена возрастает, но обменная емкость уменьшается, так как часть катионов-компенсаторов углубляется в сетки [21]. Особенно сильно уменьшается обменная емкость при нагревании образца выше 300–400°; после такого нагрева обменная емкость глин, как правило, не восстанавливается, так как происходит частичное разрушение минерала.

V. ПРИРОДА АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

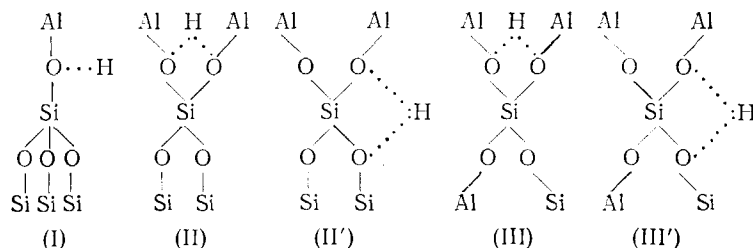
Как следует из данных, изложенных в главе II, активная поверхность слоистых силикатов крайне неоднородна. Основу ее составляет базальная поверхность *T*-сеток со встроенными в них и в *O*-сетки катионами меньшей валентности, что создает отрицательные заряды в

слое, которые нейтрализуются межслоевыми катионами. Эти *T*-сетки ограничивают как кристалл в целом (часть внешней поверхности), так и отдельные слои *TOT*-структуры (внутренняя поверхность). Другую часть внешней поверхности составляет боковая поверхность слоев, которая состоит из валентно ненасыщенных атомов *T*- и *O*-сеток. Хотя боковая поверхность сколотых слоев не превышает 20% от общей удельной поверхности слоистого силиката (см. гл. II), тем не менее она заметно влияет на характер адсорбции и каталитического действия слоистых силикатов.

Известно, что поверхность чистого кремнекислородного соединения, например, кварца или прокаленного силикагеля, имеет нейтральный характер. (Свежеприготовленный силикагель, прокаленный при температуре не выше 500°, обладает слабой кислотностью и катализирует реакции гексатрисенов, идущие по кислотному механизму [87, 88]). При изоморфном замещении иона Si^{4+} на Al^{3+} образующийся алюмосиликат приобретает кислотные свойства, природа которых одинакова для всех алюмосиликатов, включая цеолиты; на последних она более всего изучена.

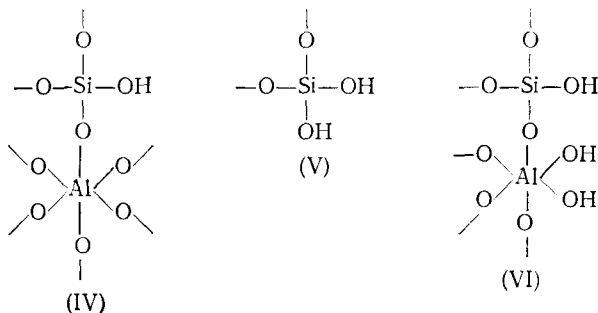
Атом Al, внедренный в гидроксильрованную кремнекислородную поверхность, в стремлении заполнить вакантную *p*-орбиталь оттягивает электроны в группировке $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ на себя, что приводит к поляризации связи $-\text{O}-\text{H}$ [4] и, в случае взаимодействия с молекулой воды, к образованию дополнительного протонного центра.

На основании квантовохимических расчетов кластерных моделей и рассмотрения ИК-спектров алюмосиликатов было высказано предположение [89, 90], что в алюмосиликатах, аморфных и кристаллических, имеется несколько типов кислотных центров:



Сильнокислотные центры связаны с терминальной силоксановой OH-группой. Кислотные функции мостиковых OH-групп центров типа (I) и особенно (II) и (III) несколько снижены. Кислотные центры типов (II) и (III) могут находиться в изомерных формах (II) и (II'), (III) и (III'). Следует ожидать, что в слоистых силикатах имеются такие же кислотные центры. Расстояние между ними в слоистых силикатах превышает обычно размер иона Al и даже радиус действия валентных связей.

На боковой поверхности слоев, особенно при сколе кристалла, образуются валентно ненасыщенные атомы, создающие одинарные (IV) и парные (V), (VI) бренстедовские кислотные центры, которые отличаются по своей силе:



Гидроксилы в (VI) могут в зависимости от pH среды становиться то катионообменными, то анионообменными [91, с. 25]. Кроме того, в

монтмориллоните, как на боковой поверхности кристалла, так и на базальных поверхностях, имеются льюисовские кислотные центры.

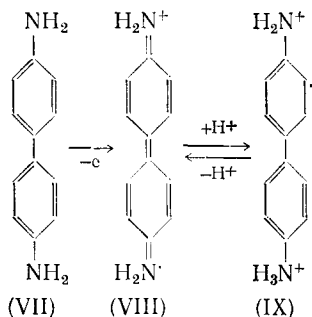
В слоистых силикатах кислотные центры возникают также в результате взаимодействия воды с межслоевыми, особенно трехвалентными, катионами:



Степень диссоциации растет с увеличением поляризующей силы катиона в ряду: $K < Na < Mg < Al$ [93, 94]. В присутствии большого количества воды поляризационный эффект, возникающий при воздействии катиона на воду ослабевает, так как влияние катиона рассредоточивается среди большого числа молекул, и pH среды приближается к величине, характерной для иона в растворе. Однако представление о столь значительной роли обменных катионов в создании кислотности слоистых силикатов подвергают сомнению [18, с. 33]. Гидроксильные группы минералов также могут служить центрами адсорбции полярных органических соединений. Бренстедовская кислотность преобладает на глинах, содержащих 0,5—1,0% воды. При более низком уровне гидратации сила кислотных центров увеличивается и глина ведет себя скорее как льюисовская кислота [95, 96].

Исследование взаимодействия глин с различными аминами позволило выявить природу каталитической активности слоистых силикатов. При адсорбции на глинах некоторых аминов происходят кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию окрашенных катион-радикалов [97]. Кислотно-основной механизм особенно характерен для глин, промытых кислотой. Эти глины действуют как доноры протонов, поскольку их активность сильно подавляется обработкой основаниями, например аммиаком. Окислительно-восстановительные реакции относительно нечувствительны к кислотной и основной обработке, однако значительное влияние на них оказывает присутствие восстановительных агентов, таких как $SnCl_2$.

Исследование различных видов обработки показало, что цветные реакции глин с ароматическими аминами протекают с участием льюисовских и бренстедовских кислотных центров. Наиболее изучена реакция бензидина со слоистыми силикатами [86, 92]:

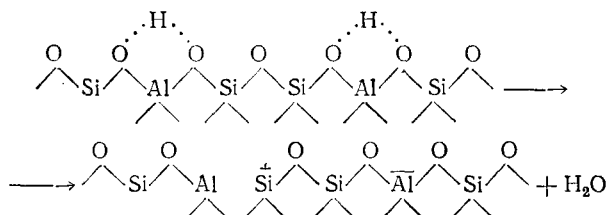


Предложенная схема реакции включает перенос электрона от исходного диамина (VII) (т. е. его окисление) к минералу с образованием голубого катион-радикала (VIII) (семихинона). Устойчивость окраски объясняется конъюгацией неспаренного $2p_z$ -электрона атома азота с π -электронной системой ароматического кольца, усиленной резонансом обоих колец. Голубая окраска наблюдается только при pH 2,5—6. При pH < 2 катион-радикал присоединяет протон к неподеленной электронной паре атома азота, давая желтый бикатион-радикал (IX).

Адсорбция полифосфата натрия или восстановительная обработка глины лишь частично тормозят цветную реакцию. Полное ингибирование ее происходит только при одновременном воздействии этих факторов. На основании этого было высказано [86, 92] предположение, что окисление диамина протекает на валентно ненасыщенных атомах Al бо-

ковой поверхности, причем этот процесс специфически ингибируется полифосфатами, и на ионах Fe^{3+} , расположенных в октаэдрической сетке и реагирующих с диамином в межслоевом пространстве через *T*-сетку.

Близость химической природы слоистых силикатов и других алюмосиликатов позволяет предполагать наличие во всех них однотипных активных центров, причем не только кислотной природы. Так, на боковой поверхности слоистых силикатов, особенно в результате механического скола слоев или топохимических реакций, протекающих при нагревании смектитов, и вызванного этим напряжения связей Si—O—Si и Si—O—Al должны возникать сильные акцепторные центры, образуемые трехзарядными ионами Si^{3+} и Al^{3+} дефектных структур, как это было показано на двумерной схеме для цеолитов и алюмосиликатов [98, 99]:



Действительно, методом ЭПР с применением в качестве зондов дифениламина, антрацена, хлоранила было установлено наличие на поверхности монтмориллонита окислительно-восстановительных центров, число которых растет с повышением температуры прогрева минерала [90, с. 55]. Присутствие их в слоистых силикатах предполагали, как отмечено выше, на основании изучения цветных реакций.

VI. КАТАЛИЗ НА СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

В последние годы возродился интерес к глинам как катализаторам различных процессов, и к настоящему времени известно большое число каталитических превращений с их участием. Некоторые примеры каталитических реакций, осуществленных в присутствии слоистых силикатов, а также специфические реакции с участием больших молекул на фиксированных глинистых минералах приведены в табл. 3. Большинство из этих реакций не изучены в присутствии других алюмосиликатов, включая цеолиты.

Глины, действующие в основном как кислотные катализаторы, инициируют разнообразные реакции углеводородов, такие как крекинг, β -элиминирование, сдвиг метильной группы и другие. Каталитические свойства глин изучали также в связи с выяснением генезиса нефти. Так например, изучено превращение *n*-октакозана $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ в присутствии монтмориллонита [102]. Нагревание при 375° приводило к образованию алканов и олефинов меньшего размера, причем с увеличением продолжительности нагревания выход *n*-алканов возрастал, а выход разветвленных и циклических алканов и ароматических углеводородов снижался. Олефины, образующиеся при крекинге, подвергались изомеризации, перегруппировке, циклизации.

Гипотеза о том, что жирные кислоты являются предшественниками *n*-парафинов нефти, стимулировала исследования каталитического разложения жирных кислот. Так, разложением бегеновой кислоты $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{COOH}$ [103] на бентоните в присутствии и в отсутствие воды при 200° получены углеводороды C_3 — C_5 . Общее количество насыщенных углеводородов увеличивалось с ростом продолжительности нагрева (90—760 ч), в то время как выход олефинов снижался. По мнению авторов [103], реакции декарбоксилирования катализируются льюисовскими центрами, расположенными на боковых поверхностях монтмориллонита, а крекинг связан с бренстедовской кислотностью.

Способность глинистых минералов осуществлять крекинг нефтяных фракций хорошо известна [105]. Однако разработка методов фиксации глин открыла новые возможности создания катализаторов для

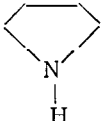
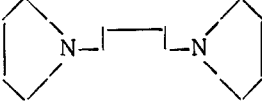
Каталитические реакции на глинах

Область применения	Примеры		Катализатор	Ссылки
	исходные вещества	продукты		
Исследование генезиса нефти.	кероген	—	Монтмориллонит	[100, 101]
Пиролиз				
То же	высшие парафины	—	Глинистые породы	[102]
»	высшие жирные кислоты	углеводороды	Бентонит	[103]
Крекинг нефтяных фракций	дистилляты, газойли	—	Бентонитовые глины	[104, 105]
То же	различные нефтяные фракции	—	(0,5—4%) Al_2O_3 бентонит, активированный HNO_3	[106]
»	высшие парафины	—	Ni-слюда-монтмориллонит	[107—109]
»	газойли, высокомолекулярные соединения нефтяных остатков	—	Al, Al—Zr, Zr, Al—Si, Si-фиксированный монтмориллонит	[53, 55—57, 63—68, 110—115]
Гидроизомеризация углеводородов	n-пентан	изопентан	0,2% Pd/слюда-монтмориллонит	[70, 116—118]
То же	n-пентан	»	Бейделлит	[28]
»	бутен-1	изобутены	Al(Ti, Zr, Ho)-фиксированный монтмориллонит	[119]
Гидрокрекинг	высшие парафины	—	Ni-слюда-монтмориллонит	[67]
То же	n-декан	—	Al(Ti, Zr, Ho)-фиксированный монтмориллонит	[119]
»	газойль	—	Al(Zr, Si)-фиксированный монтмориллонит	[115]
Гидроочистка	нефтяное сырье	—	Ni-слюда-монтмориллонит	[120, 121]
То же	бензин-лигроиновая фракция	—	Ni-Mo/бентонит	[122]
»	ароматическое сырье	—	1% Al_2O_3 /монтмориллонит	[123]
»	мазут	—	Бентонит, активированный HNO_3	[124]
»	дибензотиофен	бифенил	Mo-монтмориллонит	[125]
Алкилирование ароматических соединений	бензол и толуол в жидкой фазе	алкилбензолы	Бентонит	[126]
То же	бензол (спиртами и олефинами)	то же	Модифицированный гумбрин	[127]
»	бензол (этиленом)	этилбензол	Силанизированный Al-фиксированный монтмориллонит	[128]
»	бензол (пропиленом)	кумол	Al-фиксированная слюда-монтмориллонит	[129]
»	бензол (олефинами $C_8—C_{18}$)	алкилбензолы $C_{14}—C_{21}$	$Al^{3+}(In^{3+}, Cr^{3+})$ -обменный монтмориллонит	[130]
»	бензол (хлористым бензолом)	дифенилметан	Вермикулит	[131]
»	фенол (2-хлорок-таном)	октилфенол	Бентонит	[132]
Деалкилирование	изопропилнафталин	нафталин	Al-фиксированный монтмориллонит	[62]
Переалкилирование	бензол + диизопропилбензол	кумол	Бентонит, активированный H_2SO_4 ; фиксированные смектиты	[133]
Диспропорционирование	1, 2, 4-триметилбензол	дурол + o-ксилол	Al-фиксированный монтмориллонит	[134]
То же	олеиновая кислота	диеновая + стеариновая кислоты	Ni-обменный монтмориллонит	[135]
Восстановление	гексен-1	гексан	Rh-фосфин/Na-гекторит	[136]
То же	SO_2 (реакция с природным газом)	элементарная сера	Боксит/бентонит	[137, 138]
»	CO	$CO_2 + CH_4$	$Ru(NH_3)_6^{3+}$ /Al-фиксированный смектит	[139]

Таблица 3 (продолжение)

Область применения	Примеры		Катализатор	Ссылки
	исходные вещества	продукты		
»	СО	низшие углеводороды, преимущественно метан	$\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ /монтмориллонит	[140]
»	окись бифенила	бензол	глина	[141]
Дегидрирование	бутен	бутадиен	$\text{Fe}^{3+}(\text{Sn}^{4+})$ -фтортетракремнистая слюда	[142, 143]
Межмолекулярный перенос водорода	9, 10-дигидроантрацен + 1, 1-дифенилэтилен	антрацен + 1, 1-дифенилэтан	Синтетический фторгекторит	[144]
То же	дигидроантрацен + стильбен	антрацен + 1, 2-дифенилэтан	Al^{3+} -обменный монтмориллонит	[144]
Окисление	1, 1-дифенилэтилен	1, 1-дифенилэтан + бензофенон	Синтетический фторгекторит	[8]
То же	лейкооснования (в цветных копировальных бумагах)	красители	Глины	[145]
Гидратация	этилен	этанол	$\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{H}^+)$ -обменный монтмориллонит	[146]
Дегидратация	этанол	этилен	Природный монтмориллонит	[147]
Ди- и тримеризация	гексен	метилундецины	Cu^{2+} -обменный монтмориллонит	[148]
То же	1, 1-дифенилэтилен	1-метил-1, 3, 3-трифенил-индан	Cu^{2+} -обменный монтмориллонит	[149]
»	<i>транс</i> -стильбен	9, 10-дифенил-9, 10-дигидроантрацен	Cu^{2+} -обменный монтмориллонит	[8]
»	инден	димеры и тримеры	Cu^{2+} -обменный монтмориллонит	[8]
»	олеиновая кислота	ди- и трикарбоновые кислоты	Монтмориллонит	[135]
»	жирные кислоты таллового масла	димеры с м. в. 560—590	Бентонит, активированный H_2SO_4	[150]
<i>цис-транс</i> -Изомеризация	олеиновая кислота		Cr^{3+} -обменный монтмориллонит	[135]
Олигомеризация	циклогексен	жидкие продукты	CH_3NH_4^+ -обменный монтмориллонит	[151]
То же	пропилен	»	Al -фиксированный монтмориллонит	[152]
»	пропилен	»	H^+ -обменный монтмориллонит	[153]
»	олефины	»	0,2% Pd /слюда-монтмориллонит	[154]
»	бутены	бензин	Монтмориллонит/каолин	[155]
»	изобутилен	димер 18%, тример 56%, тетрамер 17%	Кислая глина	[156]
Полимеризация	пропилен	—	Бентонит	[157]
То же	стирол	—	Монтмориллонит, промытый кислотой	[158—160]
»	метилметакрилат	—	H -бентонит	[161]
»	фенол	—	$\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+})$ -обменный монтмориллонит	[162]
»	бензиловый спирт	полифенилен	Cu^{2+} -обменный монтмориллонит	[163]
Получение простых эфиров	олефины (с участием межслоевой воды минерала)	метилен	Cu^{2+} -обменный монтмориллонит	[164, 165]

Таблица 3 (окончание)

Область применения	Примеры		Катализатор	Ссылки
	исходные вещества	продукты		
То же	олефин + первичный спирт	—	Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[165]
»	первичные спирты	—	Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[163, 165]
»	первичные диолы	диоксан + триэтиленгликоль	Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[165]
»	окись этилена	диоксан	Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[165]
»	фенол + изобутилен	<i>n</i> -трет-бутилфенол	Активированная глина	[166]
»	метанол + изобутилен	метилтрет-бутиловый эфир	Al ³⁺ (Fe ³⁺ , Cr ³⁺)-обменный монтмориллонит	[167]
Конденсация	фенол + бензиловый спирт	бензилфенолят	Фтортетракремнистая слюда	[168]
Получение сложных эфиров	карбоновые кислоты + олефины	—	Al ³⁺ (H ⁺ , Cr ³⁺)-обменный монтмориллонит	[148, 169]
Превращение меркаптанов в тиоэфиры	алкантиол	диалкилсульфид	Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[170]
То же	бензолтиол	дифенилсульфид	Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[170]
»	толуолтиол	полифениленметилен	Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[170]
Лактонизация	циклооктенкарбоновая кислота	1, 3- + 1, 4-циклооктанкарбон-лактон	Al ³⁺ (Co ²⁺)-обменный монтмориллонит	[171]
Превращение аминов	алкиламины RCH ₂ NH ₂	RCH ₂ NHCH ₂ R	Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[172]
То же	первичные циклоалкиламины C ₆ H ₁₁ NH ₂	C ₆ H ₁₁ NHC ₆ H ₁₁	Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[172]
»	вторичные циклоалкиламины		Al ³⁺ -обменный монтмориллонит	[172]
				
Циклоаммонолиз	ацетилен	пиридин	Бентонит, активированный H ₂ SO ₄	[173]
Конверсия метанола	MeOH	олефины C ₁ —C ₆ , преимущественно C ₂ —C ₄	Ti-обменный монтмориллонит	[174, 175]
То же		то же	SiO ₂ -фиксированный монтмориллонит	[58]
»		»	Zr-фиксированный монтмориллонит	[176]
»		CO + H ₂	Pd (Ru, Ni, Rh)/фтортетракремнистая слюда	[177]
Конверсия синтез-газа	CO + H ₂	низшие олефины	Fe-фиксированный монтмориллонит	[75]

превращения высокомолекулярных соединений с кинетическим диаметром $>0,9$ нм [110], которые присутствуют в тяжелых нефтяных фракциях. Активный катализатор крекинга тяжелого сырья (нефтяных остатков, продуктов ожигения угля, каменноугольной смолы) должен иметь поры размером $>0,8$ нм и большую внутреннюю поверхность

[111]. Преимущества фиксированных слоистых минералов проявляются именно при крекинге крупных молекул. Так, цеолит Y в Се-форме и фиксированный Се-монтмориллонит оба сорбируют алкилбензолы с кинетическим диаметром $< 0,9$ нм (в том числе кумол 0,68, *трет*-бутил-бензол — 0,68, *м*-диизопропилбензол — 0,79, трициклодекан — 0,81 нм), и больших различий в активности обоих катализаторов не наблюдается [110]. В то же время степень крекинга додекагидронафталина (кинетический диаметр 1,15 нм) на фиксированном Се-монтмориллоните (размер входных окон и пор 1,6—1,9 нм) на несколько порядков выше, чем на цеолите Се-Y (размер входных окон 0,9 нм), на котором сорбция этого соединения стерически затруднена.

С уменьшением степени сшивки от 2,0 до 1,6 ммоль Al/г Се-монтмориллонита активность фиксированной глины еще более возрастает [112]. Это объясняется тем, что при неполном обмене остается больше свободного пространства между слоями для проникновения реагентов в межслоевой промежуток и, вместе с тем, сохраняется некоторое количество катионов, которые поляризуют молекулы остаточной воды с образованием протонов. В таком сшитом монтмориллоните расстояние между опорами составляет 1,1—1,9 нм в зависимости от степени сшивки (расстояния определены по адсорбции плоских конденсированных ароматических соединений), а между слоями расстояние равно 0,8—1,0 нм. Дальнейшее уменьшение степени сшивки до 1,25 нм снижает термостабильность катализатора и приводит к уменьшению общего объема пор и потере каталитической активности.

Проводятся широкие исследования [113] по применению в процессах нефтепереработки монтмориллонитов, фиксированных олигокатионами Al и Zr. Однако фиксированный олигокатионом Al_{13} монтмориллонит при проведении крекинга газойля быстро теряет свою активность вследствие не только закоксовывания, но и разрушения структуры. При увеличении температуры от 560 до 760° удельная поверхность фиксированной олигокатионом Al_{13} глины постепенно уменьшалась от 200—300 до 55 м²/г [114]. Дезактивации, обусловленной образованием кокса, можно избежать, вводя в катализатор малые (0,05%) добавки Pd и проводя реакцию в токе H₂ [134]. Судя по данным работ [134, 178], меняя условия приготовления образцов, особенно из синтетического гектора, можно значительно повысить стабильность катализатора. В оптимальных условиях можно получить катализатор, удельная поверхность которого останется достаточно высокой (130 м²/г) даже при 800° [178]. Следует, однако, отметить, что о термостабильности катализаторов нового типа — фиксированных глинистых минералов — имеется мало сведений.

Стабильность монтмориллонитового катализатора крекинга повышает также добавление к нему 30% цеолита HY [115]. В качестве компонента катализатора крекинга предложено использовать рассмотренную выше слюду-монтмориллонит [109, 119]. Имеются сведения о применении глин, в том числе фиксированных, для гидрокрекинга парафиновых углеводородов от C₁₀ и выше и гидронизомеризации углеводородов C₄—C₅ [67, 115, 119, 171, 175], а также в качестве носителей катализаторов гидроочистки тяжелого нефтяного сырья [125]. Молибденовые катализаторы, нанесенные на бентонит, проявили значительно более высокую активность в гидрокрекинге дифенилметана и гидродесульфировании дибензотиофена, чем нанесенные на Al₂O₃. Однако при гидрировании 1-метилнафталина активность катализатора Mo/Al₂O₃ была значительно выше.

Слоистые силикаты применяли для алкилирования ароматических соединений [126—132]. Общие закономерности процесса алкилирования на глинах и на цеолитах одинаковы. Обычно [159] реакцию проводят при температуре до 400° и давлении от 20 до 50 атм для поддержания реакционной смеси в жидкой фазе. Мольное отношение ароматический углеводород : олефин в разных работах колеблется от 2 : 1 до 15 : 1 [127, 129]. Для алкилирования фенола требуется несколько меньшая темпе-

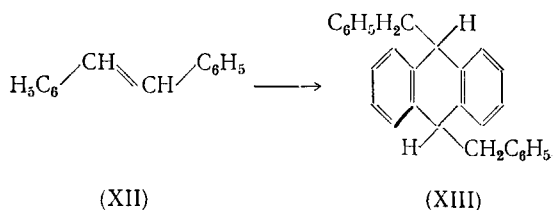
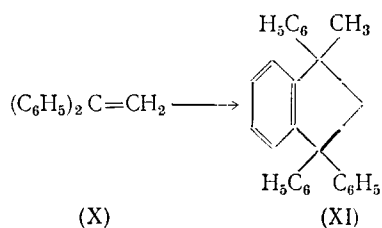
ратура — в интервале 100—200° [129, 132], однако в каждом конкретном случае условия проведения реакции зависят от использованного катализатора и типа алкилирующего агента. При алкилировании бензола этиленом в проточных условиях на Al_3 -фиксированном монтмориллоните (384°, время контакта 10 с, мольное отношение бензол:этилен 7:4), конверсия этилена в алкилбензолы (диэтилбензол и этилбензол в соотношении 16:1) составила 25,4% [159]. На монтмориллоните в Н-форме, обработанном тетраэтоксисиланом, в статической системе (40 атм, 200°, 2,5 ч) образовывался этилбензол с выходом 13% [128].

Природные смектитовые глины (гекторит, сапонит) в катионообменной форме применяют для алкилирования бензола высшими олефинами [130]. В оптимальных условиях выход соответствующих алкилбензолов (по олефину) достигает 50%. Наиболее активны глины, содержащие катион с наибольшей электроотрицательностью по Полингу: Al^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} . Минералы, в которых катион обладает электроотрицательностью ниже 1, неактивны в реакции алкилирования. При алкилировании фенола хлороктаном (150—155°, 20 ч) в присутствии природного бентонита выход октилфенола (по алкану) достигает 92% [132]. В целом, как показали сравнительные испытания цеолитных катализаторов H-ZSM и фиксированного бентонита [179], последний наиболее пригоден для использования в качестве катализатора алкилирования бензола олефинами.

Деалкилирование изопропилнафталина [62] изучено на Al-фиксированном монтмориллоните, обезвоженном сублимацией в вакууме замороженного образца или высушиванием образца на воздухе при комнатной температуре. Реакцию проводили в проточном реакторе при 300—400° и времени контакта 0,6—3,6 с. Первоначальная активность обоих образцов была близкой (конверсия 90—100%), но катализатор, высушенный сублимацией, оказался намного стабильнее. Образец, высушенный на воздухе, быстро терял активность вследствие закоксовывания.

На бентоните, активированном H_2SO_4 , и на фиксированных смектитах проводили реакции переалкилирования [124, 163] и диспропорционирования [125, 134] ароматических углеводородов. Известен и ряд других каталитических реакций углеводородов в присутствии глины: гидрирование [136], дегидрирование [142, 143], гидратация олефинов [146], окисление [8, 45] и др.

Представляют интерес исследования димеризации, олигомеризации и полимеризации олефинов на слоистых силикатах. Как и в случае крекинга, в этих реакциях использование слоистых, особенно фиксированных силикатов позволяет вводить в реакцию или получать молекулы больших размеров [8, 149]:



После присоединения молекулы пропилена к этому карбоний-иону начинается рост цепи.

Причину активности глин в реакциях полимеризации [157—160] могло объяснить исследование взаимодействия лейкооснований с глинистыми минералами [92]. Результатом этого исследования стала разработка донорно-акцепторного механизма взаимодействия органических соединений с глинами [86, 92, 180], один из примеров которого приведен в гл. V.

Активность монтмориллонита в реакции полимеризации стирола значительно подавляется после обработки полифосфатом [160], что, как и в случае цветных реакций (см. гл. V), объясняют присутствием на боковой поверхности электроноакцепторных (лыонсовских) центров, представляющих собой атомы Al в октаэдрической координации. Так как реакция полимеризации имеет особенности, характерные одновременно для свободнорадикального и ионного механизмов, было высказано предположение [160], что в результате переноса электрона от адсорбированного стирола к Al появляется катион-радикал, который быстро образует димер. И катион-радикал, и его димер инициируют процесс, однако сама полимеризация протекает по катионному механизму. Спирты и амины ингибируют полимеризацию: будучи более сильными лыонсовскими основаниями, они адсорбируются предпочтительно [158].

С другой стороны, было высказано предположение [181], что за инициирование полимеризации ответственна не лыонсовская, а бренстедовская кислотность. Однако в то время как щелочная обработка подавляет полимеризацию полностью, адсорбция трифенилметилхлорида на лыонсовских центрах боковой поверхности лишь снижает выход полимера. Поэтому было бы упрощением связывать активность монтмориллонита только с его лыонсовской или только бренстедовской кислотностью.

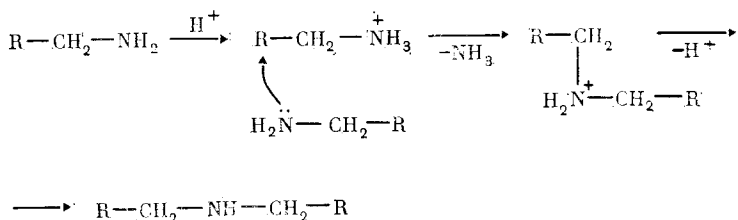
Недавно изучены различные превращения олефинов, спиртов, тиолов, аминов на слоистых силикатах при невысоких температурах [182]. При взаимодействии олефинов с водой и спиртами образуются простые эфиры, с карбоновыми кислотами — сложные эфиры, с тиолами — тиоэфиры (сульфиды). Реакция олефинов с аминами на слоистых силикатах не протекает.

Следует отметить, что для образования эфира из олефина и воды требуется промежуточная стадия образования спирта [164]. Эта реакция протекает с участием межслоевой воды, по израсходовании которой реакция прекращается; регенерировать катализатор не удается. Наивысшей активностью обладают смектиты, содержащие обменный катион с наибольшим поляризующим эффектом: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Однако самая высокая селективность образования эфира достигается на Si^{2+} -обменных монтмориллонитах. Для каждого катиона имеется оптимальное содержание межслоевой воды, при котором выход эфира максимален. Для Si^{2+} -монтмориллонита оптимальное соотношение $Si:H_2O$ составляет 1:12 [171].

Превращения спиртов на слоистых силикатах, протекающие по кислотному механизму, ведут к образованию простых эфиров, алкенов и димеров алкенов [163]. При этом первичные спирты дают преимущественно простые эфиры, вторичные — в основном алкены, третичные — исключительно алкены и их олигомеры. Фиксирование монтмориллонита и бейделлита олигокатионом Al_{13} (при этом d увеличивается до 1,8 нм) приводит к резкому падению его каталитической активности в реакции образования простых эфиров из спиртов и сложных эфиров из олефина и карбоновой кислоты [27].

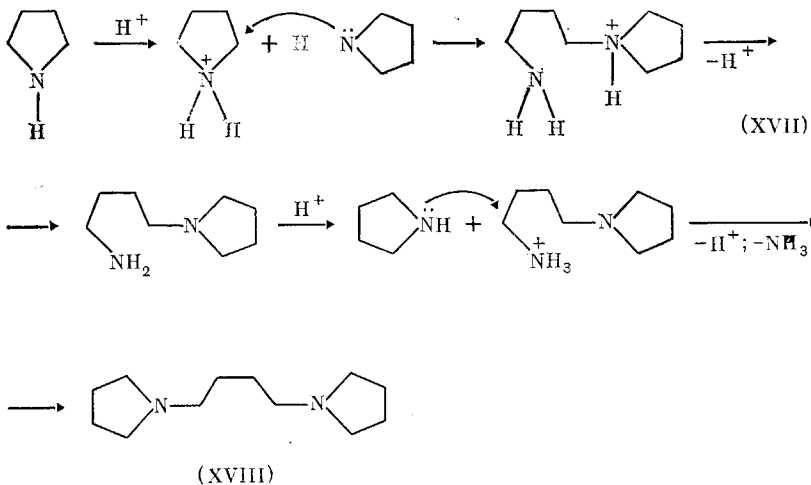
Интересно протекает превращение бензилового спирта на Si^{2+} -монтмориллоните [62, 163]: образуются полифениленметилены, содержащие от 10 до 100 фениленметиленовых фрагментов. По этому же типу протекает превращение ароматического тиола [170]. Димеризация окиси этилена на Si^{2+} -монтмориллоните приводит к образованию циклического эфира — диоксана [109, 182].

Реакцию образования вторичных аминов из первичных на Cu^{2+} - или Al^{3+} -монтмориллоните [172] рассматривают также с позиций протонного механизма:



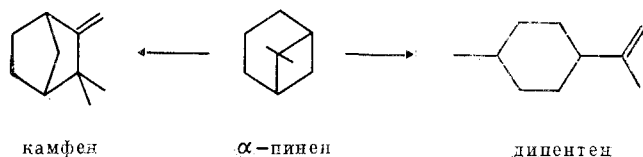
Образования алкенов из аминов при этом не наблюдалось.

Скорость превращения алкил-2-аминов и циклоаминов выше, чем алкил-1-аминов (анилин, как известно, образует комплексы с глинами [172], однако реакция пуклофильного замещения не идет). Циклические вторичные амины, например пирролидин, в присутствии Sr^{3+} -обменного монтмориллонита также отщепляют аммиак, однако в этом случае в реакцию вовлекаются три молекулы амина [172]:



С увеличением продолжительности реакции выход соединения (XVIII) растет, а выход (XVII) падает, что указывает на промежуточный характер последнего. На бентоните, активированном H_2SO_4 , наблюдалось образование пиперидина и пиридина из ацетилен и аммиака [173].

Следует отметить, что некоторые соединения на слоистых силикатах реагируют не так, как на цеолитах. Так например, на слоистых силикатах α -пинен дает до 20% камфена и большое число полимеров, на глинах, обработанных кислотой, в заводских условиях получали 50—62% камфена, а на синтетическом цеолите основным продуктом является динентен [183].



В последнее десятилетие почти во всех странах приобрела большое значение в научных исследованиях и для практики «химия соединений C_4 », в основе которой лежат превращения метанола и синтез-газа. Поэтому неоднократно изучалась возможность применения в этой области слоистых силикатов в качестве катализаторов. Так, например, на монт-

мориллонитах, как содержащих различные обменные катионы, так и фиксированных, из метанола получают с высоким выходом олефины, преимущественно состава C_2-C_4 [174—177]. И в этой реакции активность катализаторов связана с их кислотностью. Предварительная обработка глины, усиливающая ее кислотные свойства, как, например, обмен катионов Na^+ и Ca^{2+} на ионы Ti^{4+} , значительно увеличивает конверсию метанола [174]. В работе [184] детально рассмотрены некоторые вопросы механизма образования высших олефинов из метанола на цеолитах. Близость природы активных центров цеолитов и слоистых силикатов (см. гл. V) позволяет предполагать, что и на последних эти реакции идут по тем же механизмам.

* *
*

Приведенные в обзоре материалы свидетельствуют, что наметившиеся в последние годы пути использования слоистых силикатов, в частности глин, для приготовления катализаторов существенно расширяют возможности катализа, главным образом кислотно-основного. Это обусловлено доступностью и дешевизной широко распространенного природного сырья, термостабильностью фиксированных глин, возможностью с их помощью значительно ускорить превращения больших молекул. Последнее особенно важно на современном этапе развития химической, нефте- и углехимической промышленности, когда требуется создание безотходного экологически чистого производства и, следовательно, разработка процессов для использования тяжелых остатков от переработки различного органического сырья, в которых содержатся молекулы больших размеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов В. А. Алумосиликатные катализаторы. М.—Л.: Гостоптехиздат, 1952. 97 с.
2. Миначев Х. М., Исаков Я. И. // Успехи химии. 1966. Т. 35. С. 2151.
3. Миначев Х. М., Исаков Я. И. // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1985. С. 137.
4. Ионе К. Г. // Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. С. 18, 21, 23.
5. Высоцкий А. В., Сергеева О. Р., Латышева Л. Е. и др. Цеолитные катализаторы химических процессов. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1983. 110 с.
6. Мирский Я. В., Митрофанов М. Г., Дорожичинский А. З. Новые адсорбенты — молекулярные сита. Грозный, 1964. 108 с.
7. Barrer R. M. // Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. L.: Acad. Press, 1978. 497 p.
8. Thomas J. M. // Intercalation Chemistry. L.—N. Y.: Acad. Press, 1982. P. 55.
9. Brown G. // Phil. Trans. Roy. Soc. (London). Ser. A. 1984. V. 311. P. 221.
10. Jones W., Thomas J. M., Ballantine J. M. et al. // Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Ser. 1983. V. 92. P. 27.
11. Thomas J. M. // NATO—ASI. Ser. C. 1984. V. 130. P. 528; C. A. 1985. V. 102. 104956.
12. Вольпин М. Е. // Вестн. АН СССР. 1980. № 3. С. 21.
13. Alberti G. // Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 163.
14. Alberti G., Constantio U. // J. Molec. Catal. 1984. V. 27. P. 235.
15. Арипов З. А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. Ташкент: Фан 1970. 251 с.
16. Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло З. А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов. Л.: Недра, 1983. 151 с.
17. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 282 с.
18. Осипов В. И. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. М.: Изд-во МГУ, 1979. 232 с.
19. Грим Р. Е. // Минералогия глин. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. С. 75.
20. Тарасевич Ю. Н., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 351 с.
21. Тарасевич Ю. Н., Овчаренко Ф. Д. // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978. С. 138.
22. Noll W. // Min. Petr. Mitt. 1936. B. 48. S. 211.
23. Noll W. // Chem. Erde. 1936. B. 10. S. 129.

24. *Ewell R. H., Insley H. J.*//Res. Natl. Bur. Stand. 1935. V. 15. P. 353.
25. *Koizumi M., Roy R.*//Amer. Mineralogist. 1959. V. 44. P. 788.
26. *Harward M. E., Brindley G. W.*//Clays and Clay Minerals. 1965. V. 13. P. 209.
27. *Diddams P. A., Thomas J. M., Jones W. et al.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1340.
28. *Heinerman J. J. S., Freriks I. L. C., Gaaf J. et al.*//J. Catal. 1984. V. 86. P. 1.
29. *Roy R., Osborn E.*//Amer. Mineralogist. 1954. V. 39. P. 853.
30. *Roy D. M., Roy R.*//Ibid. 1955. V. 40. P. 147.
31. *Luptakova V., Mazur J.*//Acta Fac. Rerum. Univ. Natur. Comenianae chimia. 1982. V. 30. P. 81.
32. *Osaka J., Kato T.*//Kenkyo Hokoku Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai. 1984. V. 45. P. 23; C. A. 1985. V. 102. 152300.
33. *Kitajama K.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. P. 1325.
34. Заявка 58194736 Япония//C. A. 1984. V. 100. 70753.
35. Заявка 5921517 Япония//C. A. 1984. V. 100. 194495.
36. *Barrer R. M., Jones D. L.*//J. Chem. Soc. A. 1970. P. 1531.
37. *Granquist W. T., Township M.* Пат. 635482 Бельгия//C. A. 1960. V. 61. 11649.
38. *Granquist W. T.* Пат. 2312743 ФРГ//C. A. 1974. V. 80. 74652.
39. *Granquist W. T.* Пат. 3929622 США//C. A. 1975. V. 84. 182335.
40. *Granquist W. T.* Пат. 2319199 ФРГ//C. A. 1974. V. 80. 85268.
41. *Heinerman J. S.* Пат. 92858 Европа//C. A. 1984. V. 100. 24264.
42. *Heinerman J. S., Freriks J. L., Gaaf J. et al.*//J. Catal. 1983. V. 80. P. 145.
43. *Black E. R., Montagna A. A., Swift H. E.* Пат. 3966642 США//C. A. 1976. V. 85. 195144.
44. *Barrer R. M., MacLeod D. M.*//Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 1290.
45. *Mortland M. M., Berkheiser V. E.*//Clays and Clay Minerals. 1976. V. 24. P. 60.
46. *Shabtai J. S., Fridman N., Lazar R.*//Proc. VI Int. Congr. on Catalysis. L. 1976. V. 2. P. 660.
47. *Knudson M. I., McAtee J. L.*//Clays and Clay Minerals. 1973. V. 21. P. 19.
48. *Traynor M. F., Mortland M. M., Pinnavaia T. J.*//Ibid. 1978. V. 26. P. 319.
49. *Brindley G. W., Sempels R. E.*//Clay Minerals. 1977. V. 12. P. 229.
50. *Yamanaka S., Brindley G. W.*//Clays and Clay Minerals. 1978. V. 27. P. 119.
51. *Bartley G. J. J., Burch R.*//Appl. Catal. 1985. V. 19. P. 175.
52. *Burch R., Warburton C. I.*//J. Catal. 1986. V. 97. P. 503.
53. *Shabtai J.*//J. Chim. Ind. (Paris). 1979. V. 61. P. 734.
54. *Hopkins P. D., Meyers B. L., Van Duch D. M.* Пат. 4452910 США//C. A. 1984. V. 101. 60983.
55. *Endo T., Mortland M. M., Pinnavaia T. J.*//Clays and Clay Minerals. 1980. V. 28. P. 105.
56. *Endo T., Mortland M. M., Pinnavaia T. J.*//Ibid. 1981. V. 29. P. 153.
57. *Lewis R. M., Ott K. C., Van Santen R. A.* Пат. 4510257 США//C. A. 1985. V. 103. 8781.
58. Заявка 5867340 Япония//C. A. 1983. V. 99. 94450.
59. *Cristiano S. P., Wang J., Pinnavaia T. J.*//Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 1922.
60. *Stul M. S., Mortier W. J.*//Clays and Clay Minerals. 1974. V. 22. P. 391.
61. *Peigneur P., Maes A.*//Ibid. 1975. V. 23. P. 71.
62. *Pinnavaia T. J., Tzow M. S., Landau S. D., Raythatha R.*//J. Molec. Catal. 1984. V. 27. P. 195.
63. *Lahav N., Shani V., Shabtai J.*//Clays and Clay Minerals. 1978. V. 26. P. 107.
64. *Shabtai J., Lahav N.* Пат. 4216188 США//C. A. 1980. V. 92. 96301.
65. *Shabtai J.* Пат. 4238364 США//C. A. 1981. V. 94. 91152.
66. *Vaughan D. E. W., Lussier R. J., Magee J. S.* Пат. 4248739 США//C. A. 1981. V. 94. 159127.
67. *Vaughan D. E. W., Lussier R. J., Magee J. S.* Пат. 4176090 США//C. A. 1979. V. 90. 207009.
68. *Vaughan D. E. W., Lussier R. J., Magee J. S.* Пат. 4271043 США//C. A. 1981. V. 95. 100012.
69. *Akitt J. W., Farthing A.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. P. 1606, 1624.
70. *Gaaf J., Van Santen R. A., Rutger A.* Пат. 90442 Европа//C. A. 1983. V. 99. 201207.
71. *Akitt J. W., Farthing A.*//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. P. 1617.
72. *Johansson G.*//Acta Chem. Scand. 1960. V. 14. P. 769.
73. *Pinnavaia T. J.*//Science. 1983. V. 220. P. 365.
74. Заявка 5855332 Япония//C. A. 1983. V. 99. 77622.
75. Заявка 59216631 Япония//C. A. 1985. V. 102. 155653.
76. *Yamanaka S., Doi T., Sako S., Hattori M.*//Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 161.
77. *Gaaf J., Van Santen R., Knoester A., Van Wingerden B.*//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 655.
78. *Eltantawy I. M., Arnold P. M.*//Nature. Phys. Sci. 1972. V. 237. P. 123.
79. *Theng B. K. G.*//The Chemistry of Clay Organic Reactions. L.: A. Hilger. 1974. P. 128, 129.
80. *Арипов Э. А., Муминов С. З., Агзамходжаев А. А.*//Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978. С. 141.
81. *Ocelli M. L., Parulekar V. K., Hightower J. W.* Proc. VIII Int. Congr. on Catalysis. West Berlin, 1984. V. 4. P. 725.
82. *Adams J. M., Clapp T. V.*//Clays and Clay Minerals. 1985. V. 33. P. 15.
83. *McEwan D. M.*//Trans. Faraday Soc. 1944. V. 44. P. 349.

84. Doner H. E., Mortland M. M.//Science. 1969. V. 166. P. 1406.
85. Pinnavaia T. J., Mortland M. M.//J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3957.
86. Theng B. K. G.//The Chemistry of Clay Organic Reactions. L.: A. Hilger, 1974. Ch. 7.
87. Казанский Б. А., Розенгарт М. И., Полинин В. Л. и др.//Всесоюз. конф. по механизмам гетерогенно-каталитических реакций. М., 1974. Препринт № 12.
88. Казанский Б. А., Розенгарт М. И., Полинин В. Л. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 8. С. 1788.
89. Казанский В. Б.//Там же. 1984. С. 40.
90. Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 1334.
91. Арипов З. А., Азамходжаев А. А.//Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: Фан. 1983. 163 с.
92. Solomon D. H., Loft B. C., Swift J. D.//Clay Minerals. 1968. V. 7. P. 387, 398.
93. Fripiat J. J.//Clays and Clay Minerals. 1964. V. 12. P. 327.
94. Mortland M. M.//Trans. IX Int. Congr. Soil Science. Adelaide, 1968. V. 1. P. 691; C. A. 1969. V. 71, 129117.
95. Mortland M. M., Raman K. W.//Clays and Clay Minerals. 1968. V. 16. P. 393.
96. Solomon D. H., Swift J. D., Murphy A. J.//J. Macromol. Sci. Chem. 1971. V. 5. P. 587.
97. Weil-Malherbe H., Weiss J.//J. Chem. Soc. 1948. V. 21. P. 2164.
98. Локтев М. И., Слинкин А. А.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1594.
99. Кучеров А. В., Слинкин А. А., Мишин И. В., Клячко А. Л.//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 208.
100. Гаврилов Б. Г.//Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. С. 1200.
101. Tappenberg E., Kaplan I. R.//Nature. 1985. V. 317. P. 708.
102. Henderson W., Eglinton G., Simmonds A., Lovelock J.//Ibid. 1968. V. 219. P. 1012.
103. Jurg J. W., Eisma E.//Science. 1964. V. 144. P. 1451.
104. Райленд Л. Б., Темеле М. В., Уилсон Д. Н.//Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Гостоптехиздат, 1963. Кн. 3. С. 13.
105. Robertson R. H. S.//Clay Miner. Bull. 1948. V. 2. P. 47.
106. Круглицкий Н. Н., Старченко М. В., Агабальянц Э. Г., Васильев Н. Г.//А. с. 413983 СССР//Б. И. 1974. № 4. С. 175.
107. Cappel R. G., Granquist W. T., Township M. Пат. 3252889 США//С. А. 1966. V. 65, 5284.
108. Granquist W. T. Пат. 2312743 ФРГ//С. А. 1974. V. 80, 74652.
109. Secor R. B., Van Nordstrand R. A., Pegg D. R. Пат. 4010116 США//С. А. 1977. V. 86, 128103.
110. McCauley J. R. Report 1983, DOE/PC/30241-T1 N°DE 85007146, 115 p.; C. A. 1985. V. 103, 73498.
111. Wen Wen Yang.//J. Chim. Inst. Chem. Eng. 1983. V. 14. P. 275; C. A. 1983. V. 99, 107837.
112. Shabtai J., Masoth F. E., Tokarz M. et al. Proc. VIII Int. Congr. on Catalysis. West Berlin, 1984. V. 4. P. 735.
113. Occelli M. L., Lester J. E.//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1985. V. 24. P. 27.
114. Occelli M. L., Tindwa R. M.//Clays and Clay Minerals. 1983. V. 31. P. 22.
115. Occelli M. L., Rennard R. J.//Prepr. Pap. Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. 1984. V. 29. P. 30; C. A. 1984. V. 101, 133523.
116. Mulaskey B. F. Пат. 3682811 США//С. А. 1972. V. 77, 128699.
117. Csicsery S. M., Mulaskey B. F. Пат. 3655798 США//С. А. 1972. V. 76, 156482.
118. Heinerman J. J. L., Post M. F. M. Пат. 79091 Европа//С. А. 1983. V. 99, 125386.
119. Jacobs P., Poncelet G., Schütz A. Пат. 4436832 США//С. А. 1983. V. 98, 222658.
120. Swift H. E., Vogel R. F. Пат. 4065380 США//С. А. 1978. V. 88, 139123.
121. Swift H. E., Vogel R. F. Пат. 4138326 США//С. А. 1979. V. 91, 76696.
122. Абдурахманов М., Султанов А. С., Черенкова Т. С. и др. А. с. 259832 СССР//Б. И. 1970. № 3. С. 24.
123. Митяева З. А., Липкинд Б. А., Алексеева Р. В. и др. А. с. 468652 СССР//Б. И. 1975. № 16. С. 11.
124. Cir J., Cirova A., Schoengut J. A. с. 211488, 211489 ЧССР//С. А. 1985. V. 102, 9507, 9508.
125. Schultz G. W., Shimada H., Yoshimura Y. et al.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. P. 1077.
126. Gosseleck J., Lotz W. W.//Z. Naturforsch. B.: Anorg. Chem. Org. Chem. 1978. B. 33. S. 346.
127. Арешидзе Х. И., Чивадзе Г. О. Сообщ. АН ГССР, 1983. Т. 109. С. 553.
128. Atkins M. Р. Международ. заявка 03016//С. А. 1985. V. 103, 144595.
129. Gregory R., Westlake D. L. Пат. 83970 Европа//С. А. 1983. V. 99, 141928.
130. Stridge G. E. Пат. 3965043 США//С. А. 1976. V. 85, 94020.
131. Михеев Е. П., Федорова Л. П., Сахиев А. С. и др. А. с. 791409 СССР//Б. И. 1980. № 48. С. 29.
132. Walts J. M., Schenck J. M. Пат. 3360573 США//С. А. 1968. V. 69, 10229.
133. Gregory R., Westlake D. J. Пат. 110628 Европа//С. А. 1985. V. 103, 78536.
134. Kikuchi E., Matsuda T., Fujiki H., Morita H.//Appl. Catal. 1984. V. 11. P. 331.
135. Weiss A.//Angew. Chem. Int. Ed. 1981. V. 20. P. 850.
136. Raythatha R., Pinnavaia T. J.//J. Catal. 1983. V. 80. P. 47.
137. Шахтагинский Г. Б., Ахмедов М. М., Агаев А. И., Асланов В. Ш. А. с. 856537 СССР//Б. И. 1981. № 31. С. 24.
138. Шахтагинский Г. Б., Аскеров Г. Р., Гулиев А. И. и др.//Азерб. хим. журн. 1983. С. 139.

139. Challal D., Bergaya F., Van Damme H.//Bull. Soc. Chim. France. 1985. P. 396.
140. Enomoto T., Iemoto M., Okuhara T., Misono M.//Nippon Kagaku Kaishi. 1985. P. 1097.
141. Robertson R. H. S.//Clay Miner. Bull. 1948. V. 1. P. 38.
142. Morikawa Y., Yasuda A., Moro-oka J., Ikawa T.//Chem. Lett. 1983. P. 1911.
143. Заявка 60100529 Япония//С. А. 1985. 103, 143209.
144. Adams J. M., Davies S. E., Graham S. H., Thomas J. M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 527.
145. Barret K., Green B. K., Sandberg R. W. Пат. 2448364 США, 2550364 США//С. А. 1951. V. 45, 5845, 5846.
146. Atkins M. P., Smith D. J. H., Westlake D. J.//Clay Minerals. 1983. V. 18. P. 425.
147. Dutta R., Gupta V. K., Jakhar R. P. S.//Proc. Calsympo 89. V. Natl. Catal. Symp. 1980 (Pub. 1983). P. 255; С. А. 1983. V. 99, 11557.
148. Ballantine J. A., Davies M., O'Neil R. M. et al.//J. Molec. Catal. 1984. V. 26. P. 57.
149. Adams J. M., Graham S. H., Reid P. I., Thomas J. M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. P. 67.
150. Куприна Л. Б., Нестерова Е. Г., Голодцова Г. М.//Гидролиз. лесохим. пром. 1983. № 3. С. 24.
151. Barrer R. M., Perry G. S.//J. Chem. Soc. 1961. P. 842.
152. Occelli M. L., Hsu J. T., Galya J. G.//J. Molec. Catal. 1985. V. 33. P. 371.
153. Gregory R., Westlake D. J. Пат. 116469 Европа//С. А. 1984. V. 101. 174402.
154. Bercik P. G., Swift H. E., Metzger K. J. Пат. 4153638 США//С. А. 1979. V. 91, 125901.
155. Заявка 58147496 Япония//С. А. 1984. V. 100, 71053.
156. Заявка 57149232 Япония//С. А. 1983. V. 98, 72905.
157. Gayer F. H.//Ind. Eng. Chem. 1933. V. 25. P. 1122.
158. Bittles J. A., Chaudhuri A. K., Benson S. W.//J. Polymer. Sci. 1964. V. 2. P. 1221.
159. Куницина Т. А., Островская И. К.//Высокомолекуляр. соединения. 1967. Т. 9. С. 2510.
160. Solomon D. H., Rosser M. J.//J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. P. 1261.
161. Talapatra S., Saha S. K., Chacravarti S. K., Guhaniyogi S. C.//Polym. Bull. (Berlin). 1983. B. 10. S. 21.
162. Sowhney B. L.//Clays and Clay Minerals. 1985. V. 33. P. 123.
163. Ballantine J. A., Davies M. E., Purnell J. H. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 427.
164. Adams J. M., Ballantine J. A., Graham S. H. et al.//J. Catal. 1979. V. 58. P. 238.
165. Ballantine J. A., Davies M., Patel I. et al.//J. Molec. Catal. 1984. V. 26. P. 37.
166. Заявка 5852234 Япония//С. А. 1983. V. 99, 38190.
167. Adams J. M., Clement D. E., Graham S. H.//Clays and Clay Minerals. 1982. V. 30. P. 129.
168. Заявка 6075333 Япония//С. А. 1985. V. 103, 106622.
169. Ballantine J. A., Davies M. E., Purnell J. H. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 8.
170. Ballantine J. A., Galvin R. P., O'Neil R. M. et al.//Ibid. 1981. P. 695.
171. Adams J. M., Davies S. E., Graham S. H., Thomas J. M.//J. Catal. 1982. V. 78. P. 197.
172. Ballantine J. A., Furnell J. H., Rijanakorn M. et al.//J. Molec. Catal. 1985. V. 30. P. 373.
173. Юсупов Д., Ахмеров К. М., Качкаров А. Б. и др.//А. с. 388778 СССР//Б. И. 1973. № 29. С. 23.
174. Morikawa J., Wang F., Moro-oka Y., Ikawa T.//Chem. Lett. 1983. P. 965.
175. Заявка 58154517 Япония//С. А. 1984. V. 100, 87655.
176. Заявка 57190650 Япония//С. А. 1983. V. 98, 145432.
177. Ikawa N. Заявка 58156504 Япония//С. А. 1984. V. 100, 13272.
178. Tichit D., Fajuda F., Figueres F.//Stud. Surf. Sci. Catal. 1985. V. 20 (Catal. Acids Bases). P. 351.
179. Occelli M. L., Innes R. A., Hsu F. S. S., Hightower J. W.//Appl. Catal. 1985. V. 14. P. 69.
180. Solomon D. H.//Clays and Clay Minerals. 1968. V. 16. P. 31.
181. Matsumoto T., Sakai I., Arikawa M.//Chem. High Polymers (Japan). 1963. V. 26. P. 378.
182. Ballantine J. A., Purnell J. H., Thomas J. M.//J. Molec. Catal. 1984. V. 27. P. 157.
183. Батталова Ш. Б.//Физико-химические и каталитические свойства вермикулита. Алма-Ата: Наука, 1982. С. 102.
184. Исагулянц Г. В., Розенгарт М. И., Дубинский Ю. Г.//Каталитическая ароматизация алифатических углеводов. М.: Наука, 1983. С. 157.

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