ИНСТИТУТ ШЗШШСКОЙ и ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИГ#Ш

ИМ.П.Г.МЕЛИКИШВШШ АН ГССР

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им.М.ВДОМОНОСОВА

ЩНЩАЛАДЗЕ Георгий Петрович

УДК 541.183.5; 549.67;

547.313.4; 661.721.4

Ж-СПЕКТРЫ И КАТАЖТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОдаыХ

И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫС0К0КРЕ1^'1НЕЗЕМНЫХ ЩОЖТОВ

02.00.04 - физическая химия

Д И С С Е Р Т А Ц И Я

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научные рукоЕОдители:

академик АН ТССР Г.В.ЩВДИШИЖ

старший научный сотрудник,

кандидат хим.наук З.В.ГРЯЗНОВА

Тбилиси - 1984

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8

1.1. Сведения о структуре цеолитов типа:Ь ,шаба-

зита, эрионита, гейландита, клиноптилолита и

морденита 8

1.2. Идентификация структур цеолитов по ИК-спектрам 16

1.3. Исследование цеолитов методом ИК-спектроскопии 19

1.4. Превращение метанола на цеолитных катализаторах 30

1.5. Окислительное дегидрирование метанола на цеолитных

катализаторах 34

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОЛИКИ ЭКСПЕШМЕНТОВ... 42

11.1. Получение водородных и аммонийных форм изученных

высококремнеземных природных и синтетических

цеолитов 'Л .'...v^i» •: 42

11.2. Приготовление таблеток цеолитов для изучения

ИК-спектров 45

11.3. Схема ва^^^мной установки и регистрация ИК-спектров

46

11.4. Подготовка катализаторов и исходных веществ для

каталитических опытов 48

11.5. Описание установки и методики каталитического

эксперимента 48

11.6. Анализ продуктов реакции 49

ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ

ВЫС0К0КРИ/1НЕЗЕ1ШЫХ ЦЕОЛИТОВ МЕТОДОМ ИК-

СПЕКТРОСКОПИИ 52

111.1. ИК-спектры в области частот колебаний каркаса

цеолита 52

111.2. Зависимость частот ИК-полос от отношения

*Щ//}ег0з* 56

111.3. Влияние термообработки на ИК-спектры цеолитов

в области частот колебаний каркаса 60

111.4. Спектроскопическая оценка содержания цеолито-

вой фазы 72

111.5. Структурные изменения цеолитов при кислотной

обработке 75

ГЛАВА 1У. ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ И ШДРОКСИЛЬНОГО ПОКРОВА

В НЕКОТОРЫХ ИСХОдаЫХ ФОРМАХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ

ПРИРОДНЫХ и СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЖТАХ 83

1У.1. Состояние воды и гидроксильных групп в природном

клиноптилолите и гейландите 83

1У.2. Ж-спектры исходных форм природных и синтетического

морденита 94

1У.З. ИК-спектры синтетического и природного эрионита 99

1У.4. Ж-спектры природного шабаэита и синтетического

цеолита Е 102

1У.5. О присутствии ионов гидроксония в некоторых природных

и синтетических высококремнеземных цеолитах

102

ГЛАВА У. ИК-СПЕКТР0СК0ПИЧЕС1ЮЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АШОНИЕВЫХ И

ВОДОРОДНЫХ ФОРМ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ

ВЫСОКОКРЕШЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ 107

У.1. ИК-спектры аммониевых форм клиноптилолита, морде-

нитов,эрионитов,шабазита и цеолита типа L 107

у.1.1. ИК~спектры аммониевой формы клиноптилолита 107

У.1.2. ИК-спектры аммониевых форм синтетического и

природных морденитов Ш

У.1.3. ИК-спектры аммониевых форм эрионитов 115

У.1.4. ИК-спекгры аммониевых форм природного шабазита

и цеолита типа *L* 118

У.2. Ж-спектры водородных форм клиноптилолитов, полученных

после обработки соляной кислотой 121

ГЛАВА У1. ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНОЛА ДО ЛИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА

ВОДОРОДНЫХ ФОРМАХ ЭРИОНИТОВ,ШАБАЗИТА И КЛИНОПТИ--

ЛОЛИТА 127

ГЛАВА У Н . КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЫСОКОКРЕМНЕЗИШЫХ

ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

В РЕАКЦИИ ОКИСЖТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ

МЕТАНОЛА 136

У11.1. Влияние декатионирования и деалюминирования на

каталитические свойства клиноптилолитов в окислительном

дегидрировании метанола 136

УН.2. Активность водородных форм синтетических цеолитов,

эрионита,типа L и природных эрионита,

шабазита и морденита 144

УП.З. Обсуждение результатов 151

вывода 164

ЖТЕРАТУРА 167

ПРИЛОЖЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

-, Цеолиты в настоящее время широко используются в качестве адсорбентов

и катализаторов многих нефтехимических процессов. Применение

цеолитов в катализе оказалось весьма эффективным. Масштабы

производства и потребления цеолитных и цеолитсодержащих катализаторов

(свыше 100 тыс. тонн в год) и эфф>ект их внедрения в промышленность

очень велики /I/. Однако изучено и используется ограниченное

количество структурных типов цеолитов, расширение этого круга является

весьма перспективным. Особый интерес представляют высококремнеземные

цеолиты, которые пока недостаточно изучены /2/.

Выявление крупных ресурсов природных цеолитов определяет реальную

возможность значительного расширения сферы их промышленного

использования. Природные цеолиты дешевле чем синтетические. Факторами,

способствующими использованию природных цеолитов является их

распространенность, доступность для добычи, достаточная минеральная

чистота /з/. Несмотря на многочисленные публикации физико-химические

свойства природных цеолитов все еще не достаточно изучены.

Для использования в промышленности, цеолиты должны обладать

комплексом необходимых свойств. Это термостабильность и паро-термо

стабильность, стойкость в агрессивных средах, имеющая большое значение

для адсорбционной очистки растворов и газовых смесей кислотной

и щелочной природы, и достаточная механическая прочность,определяющая

способность их к многократной регенерации при применении

в качестве адсорбентов,катализаторов, ионообменников и др.Поэтому

исследование структуры,термостабильности, кислотоустойчивости,выявление

природы и количества кислотных центров цеолитов представляет

большой теоретический и практический интерес. Несмотря на то, что

высокая каталитическая активность и избирательность цеолитов во

многих химических реакциях явилась причиной интенсивного исследования

этих катализаторов, природа каталитического действия кристаллических

алюмосиликатов еще недостаточно изучена. Для этих целей

успешно применяется метод ИК-опектроскопии.

ИК-спектроскопия может дать полезную информацию о структуре

и других свойствах цеолитов, а также показать, каким образом они

изменяются в ходе реакции или при различных обработках. Кроме того

метод позволяет идентифицировать активные центры, на которых

происходит адсорбция, или каталитический процесс, изучить природу

этих центров и механизм каталитических реакций /4,5/.

Наметившийся в последнее время де{1)ицит и рост цен на углеводородное

сырье, послужил существенным фактором для развития исследований

в плане получения перспективных синтетических топлив, из

которых выделяются эфиры, например диметиловый эфир, являющийся

также ценным сырьем для получения диметилсульфата, синтетического

бензина, заменителя природного газа. Поэтому изучение каталитической

активности и избирательности цеолитных катализаторов в цромыш-

ленно важном процессе превращения метанола до диметилевого эфира и

формальдегида представляет значительный теоретический и практический

интерес.

Наряду с основным компонентом в составе современных катализаторов-

цеолитов типа фожазита, а также высококремнеземными синтетическими

цеолитами: морденитом, эрионитом и цеолитом типа Ь , в

настоящее время для исследователей, занимающихся промышленным катализом,

значительный интерес представляет использование наиболее

распространенных, высококремнеземных, природных цеолитов: мордени-

та, клиноптилолита, эрионита и шабазита.

Целью данной работы явилось получение различным путем водородных

форм некоторых природных и синтетических выоококремнеземных цеолитов

и изучение методом ИК-спектроскопии механизма их формирова-

ния, а также выявления ряда тонких структурных изменений, происходящих

при их термической и кислотной деструкции: исследование изученных

водородных форм цеолитов в качестве катализаторов в превращении

метилового спирта до диметилевого эфира и формальдегида в

окислительном и безкислородном режимах.

В Ы В О Д Ы

1. Методом Ж-спектроскопии проведено систематическое исследование

природных цеолитов-клиноптилолита, гейландита, мор-

денита, эрионита и шабазита, некоторых синтетических их аналогов

и типа *L* , а также водородных форм указанных цеолитов полученных

в цроцессе их деамонирования или обработки соляной кислотой.

2. Установлено, что исходные природные цеолиты в условиях

термовакуумной обработки удерживают небольшие количества воды до

температуры около 350°С, тогда как синтетические образцы теряют

её практически уже при 260°С. Исходные цеолиты при температурной

обработке более прочно удерживают воду, чем их аммонийные формы.

На примере клиноптилолита показана возможность расчета по ИК-

спектрам содержания молекулярно сорбированной воды.

3. Предложен ИК-спектросконический метод оценки сохранности

кристаллической структуры цеолитов после их термической и

кислотной обработки и определено относительное содержание цеоли-

товой фазы изученных образцов на различных стадиях обработки.

4. Получена линейная зависимость частоты антисимметричных

валентных колебаний связей *Si* -О- 5 *i* (AI) с максимумом 100°

-II00 см'"-'- от модуля цеолита. Показано, что под влиянием термической

и кислотной обработки в изученных цеолитах ионы алюминия

выходят из структуры каркаса (деалюминирование) и занимают

позиции катионов.

5. Впервые показано присутствие гидроксильных групп в исходном

клиноптилолите и обнаружены ионы гидроксония в исходных

и аммонийных формах эрионитов, клиноптилолита и гейландита.

165

На основании полученных ИК~спектров аммонийных форм эриони-

тов, морденитов, щабазита, клиноптилолита, цеолита типа в широком

температурном интервале вакуумирования, сделан вывод о

том, что деаммонирование и дегидроксилирование изученных образцов

протекает при различных температурах и оцределяется особенностями

их структуры. Показано, что изученные цеолиты характерна

зуются набором гидроксильных групп, однако все они содержат один

и тот же тип этих групп, регистрируемый в ИК-спектре около 3615

см"-\*-.

6. Впервые методом ИК-спектроскопии обнаружены различия

в характере гидроксильных групп водородных форм клиноптилолитов,

полученных из аммонийной формы и при обработке соляной кислотой.

Установлено, что водородные формы клиноптилолита полученного

при обработке его соляной кислотой или разложением аммонийной

формы, проявляют различную селективность в окислительном превращении

метанола.

Аммонийная форма клиноптилолита проявляет максимальную активность

в полной конверсии метанола, причем превращение метанола

проис25одит в основном в направлении образования дметилового эфира,

т.е. превалирует процесс дегидратации спирта. На всех образцах

клиноптилолита, обработанных кислотой по сравнению с водородным

клиноптилолитом из аммонийной формы выход диметилового эфира

уменьшается и увеличивается выход формальдегида.

7. Показана высокая активность исследованных цеолитов в

превращении метанола до диметилового эфира. На основании корреляции

между каталитической активностью и относительной концентрацией

ОН-групп, характеризующих бренстедовскую кислотность образцов,

сделан вывод о протекании процесса дегидратации на бренсте-

доБСКих кислотных центрах. Выявлена тесная связь специфики строе-

166

ния кристаллической решетки изученных цеолитов с э^ективностью

цроцессов их дегидроксилирования и дегидратации на них метанола.

8. Превращение метанола на водородных формах синтетических

цеолитов эрионита типа *L* и природных цеолитов-эрионита, ша-

базита, клиноптилолита и морденита в присутствии кислорода осуществляется

с образованием диметилового эфира, формальдегида и

оксидов углерода. Указанные процессы протекают последовательно и

на различных кислотных центрах. На основании данных по катализу

и ИК-спектроскопии сделан вывод об узастии в процессе дегидратации

главным образом, бренстедовских кислотных центров. В окислительном

дегидрировании ведущая роль принадлежит полизярядным

катионам.\_\_