АКАДЕМИЯ НАУК СССР ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИЙ ИМЕНИ Н.Д. ЗЕЖНСКОГО

ГЛОНТИ Георгий Омарович

АДСОРБЦИОННЫЕ. КИСЛОТНЫЕ И КАТАЖТИЧЕСКЙЕ СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОШТОВ

02.00.15 - Химическая кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук старший научный сотрудник

А.Л.КЛЯЧКО

Москва - 1984

**Выражаю глубокую благодарность моему научному руководителю - доктору химических наук, старшему научному сотруднику Клячко Ариэлю Липовичу за постоянное внимание и ценные замечания к работе. С особой признательностью отмечаю помощь младших научных сотрудников к.х.н. Бруевой Т.Р., к.х.н. Мишина И.В. и к.^.н. Капустина Г,И., а также внимание и дружеское участие всего коллектива лаборатории исследования катализаторов ИОХ АН СССР, руководимой проф.Рубинштейном A.M.**

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

ВВЕДЕНИЕ 3

Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Краткая характеристика цеолитов 6

1.2. Синтез СВК цеолитов 8

1.3. Структурные свойства СВК цеолитов 18

1.3.1. Строение каркаса •. -. 18

1.3.2. Локализация катионов uat 25

1.3.3. Распределение алюминия.. 26

1.3.4. Стабильность СВК цеолитов 28

1.3.5. Модифицирование 30

1.4. Адсорбционные свойства СВК-цеолитов..... 36

1.4.1. Гидрофобность СВК цеолитов 36

1.4.2. Адсорбция органических молекул #0

1.4.3. Адсорбция простых неорганических молекул 48

1.5. Кислотные свойства СВК цеолитов 50

1.5.1. Образование кислотных центров 51

1.5.2. Природа, сила и распределение кислотных центров 55

1.6. Каталитические свойства СВК цеолитов.... 64

1.7. Заключение ...• 73

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы исследования 75

2.1.1. Адсорбционно-калориметрический метод.... 75

2.1.2. Весовая адсорбционная установка 85

2.1.3. Рентгенографический метод 86

2.2. Адсорбаты 87

2.3. Адсорбенты 88

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Результаты рентгенографических исследований 91

3.2. Исследование.адсорбционных свойств

СВК цеолитов 93

- 2

стр.

3.2.1. Aflcopdt^HH воды. Гидрофобность 94

3.2.2. Адсорбция бензола и н-гексана 100

3.2.3. Структурная характеристика цеолитов по изотермам адсорбции CgHg и н-CgH-|-^J^• 102

3.3. Адсорбция аммиака ...'. ПО

3.3.1. Изотермы адсорбции NHg ПО

3.3.2. Теплоты адсорбции NHg, при 30°С ИЗ

3.3.3. Теплоты адсорбции NHg при 800°С 125

8.3.4. Зависимость концентрации кислотных центров

в GBK цеолитах от содержания AI 131

3.3.5. Сравнение теплот адсорбциикНд.на цеолитах разных типов 135

3.3.6. Стабильность кислотных центров в СВК цеолитах 138

3.3.7. Изучение адсорбционных и кислотных свойств борсиликатов 148

3.4. Сопоставление кислотности СВК цеолитов с.

их каталитической активностью 146

3.4.1. Крекинг углеводородов 146

3.4.2. Изомеризация н-гексана........ 151

3.4.3. Изомеризация о-ксилола 156

ВЫВОДЫ...... 161

ЛИТЕРАТУРА. 163

**- 3 -ВВЕДЕНИЕ**

**Цеолиты в настоящее время широко применяются в качестве эффективных катализаторов различных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Особый интерес для использования в этой области представляют новые сверхвысококремнезем-ные (СВК) цеолиты, которые оказались весьма перспективными катализаторами процессов переработки нефти. Кроме того, ведутся исследования для создания высокоэффективных промышленных катализаторов на основе этих цеолитов по переработке ненефтяного сырья (уголь, природный газ, синтез газ и кислородсодержащие производные - спирты, эфиры и др.) с целью получения из него высокооктанового синтетического бензина и его компонентов\***

**Каталитические свойства цеолитов з значительной степени зависят от строения их пористой структуры, числа, силы и природы содержащихся в них активных центров. Поэтому всестороннее изучение физико-химических характеристик цеолитов нового класса имеет большое практическое значение. Своеобразное строение пористой структуры СВК цеолитов определяет их высокую селективность в различных реакциях превращения углеводородов, основанную на молеку-лярно-ситовом действии этих катализаторов. Поэтому необходимо детальное изучение адсорбционных и молекулярно-ситовых свойств СВК цеолитов.**

**Актуальной задачей является подробное изучение кислотных свойств СВК цеолитов. Их активность в реакциях, протекающих по карбониево-ионному механизму, обусловлена наличием бренстедов-ских и льюисовских кислотных центров. Существуют различные методы определения кислотности цеолитов, например, метод аминного титрования, термодесорбция аммиака, Ж-спектроскопия. Однако,**

**- 4 -**

**наиболее прямым методом изучения кислотных свойств цеолитов, по-видимому, является метод адсорбционной калориметрии, который наряду с измерением энергии взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента позволяет определять концентрацию кислотных центров в цеолитах.**

**Целью настоящей работы было изучение адсорбционных и кислотных свойств СВК цеолитов типа пенгасил, ЦВК, ЦВМ, ZSM-5 И др., синтезированных в присутствии различных органических соединений и без них, а также модифицированных разными способами, и изменений этих свойств в зависимости от химического состава. Бажной задачей было сопоставление кислотных свойств ОВК цеолитов с их каталитической активностью в некоторых реакциях превращения углеводородов.**

**Адсорбционные и молекулярно-ситовые свойства цеолитов изучались в вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми спиральными весами Шк-Бена. В качестве адсорбатов были выбраны вода, бензол и н-гексан, отличающиеся как по своей химической природе, так и по строению молекул. Это позволило выявить некоторые закономерности строения пористой структуры СВК цеолитов. Показано, например, что с помощью измерения объемов пор, заполняемых бензолом и н-гексаном,можно идентифицировать цеолиты со структурой ESM-5 среди цеолитов других типов.**

**Для исследования кислотных свойств СВК цеолитов методом адсорбционной калориметрии были измерены теплоты адсорбции аммиака в широком интервале температур 80-800°C. Получены данные о количестве кислотных центров и об их распределении по силе, а также проведено сопоставление количественных и качественных характеристик кислотности СВК цеолитов при разных температурах.**

**- 5 -**

**Изучение адсорбции аыииака показало, что в СВК цеолитах имеются достаточно сильные кислотные центры, которые образуются после разлогения аммонийных форм цеолитов. При ЗО^С аммиак на бренсте-довских центрах адсорбируется с большими теплотами, чем на льюисовских. С повышением температуры измерений до ЗОО^С NHQ диссоциативно хемосорбируется на льюисовских центрах с высокими теплотами 160-180 кДж/моль. Общее количество кислотных центров соответствует содержанию алюминия в образцах и увеличение отношения sl/AI приводит к уменьшению концентрации центров без изменения их силы.**

**Результаты, полученные при определении числа, силы и природы кислотных центров, позволяют лучше понять природу каталитической активности СВК цеолитов и имеют большое значение для разработки на этой основе высокоэффективных промышленных катализаторов. Показано, что в реакциях крекинга н-октана и изомеризации о-кси-лола центры разного типа в СВК цеолитах обшдают такой же удельной активностью, как и центры в морденитах; при этом проведено количественное сопоставление каталитической активности с содержанием кислотных центров. Кроме того, в работе, объясняются причины антибатной зависимости крекирующей и изомеризующей активности GBE цеолитов. Сопоставление данных о зависимости каталитической активности и кислотности от температуры активации, показало, что СВК цеолиты обладают более стабильными кислотными центрами, чем цеолиты других типов.**

**Таким образом, систематическое изучение адсорбционных и кислотных свойств СВК цеолитов позволяет болзе глубоко понять природу каталитической активности СВК цеолитов, что в свою очередь открывает новые пути целенаправленного использования этих катализаторов в промышленности.**

**выводы**

**Впервые проведено адсорбционное и калориметрическое изучение большой серии отечественных СВК цеолитов, полученных и модифицированных различными способами. На основании изучения адсорбции воды, бензола, н-гексана и аммиака сделаны следующие выводы,, имеющие важное значение для применения этих цеолитов в адсорбционных и каталитических процессах:**

**!• Все изученные СВК цеолиты, синтезированные в присутствии различных органических катионов и без таких катионов, являются структурными аналогами цеолита гзм-б.**

**2» Показано, что гидрофобность СВК цеолитов обусловлена не особенностями строения их каркаса, а дефицитом сильных адсорбционных центров, с которыми полярные молекулы воды взаимодействуют специфически. Количество молекул воды, адсорбированных при P/Ps =0,1, пропорционально содержанию AI в каркасах цеолитов.**

**3. Предложен адсорбционный критерий *oCsf,* равный соотношению об"вмов пор, заполняемых бензолом и н-гексаном при P/Ps=0.l, который характеризует строение пористой структуры цеолитов. Показано, что в цеолитах со структурой ZSM-5 н-гексан заполняет весь адсорбционный об"ем, тогда как бензол адсорбируется только в прямых эллиптических каналах. Для этих цеолитовс/^=0.бО±0.04, что позволяет идентифицировать их среди цеолитов других типов.**

**4. Впервые проведено систематическое изучение кислотных свойств декатионироваиных СВК цеолитов методом адсорбционной кало-риметрии в широком интервале температур 30-800° С. Показано, что:**

**- 162 -**

**- на бренстедовских кислотных центрах при 30°С ыНо адсорбируется с достаточно высокими теплотами до 130 кДж/моль, Повышение температуры до 300° приводит к росту теплот на 15-20 кДж/моль;**

**- на льюисовских центрах при 30°С ыНд адсорбируется с меньшими теплотами, чем на бренстедовских. При 300°С аммиак диссоциативно хемосорбируется на льюисовских центрах с высокими теплотами 160-180 кДж/моль;**

**- количество кислотных центров с теплотой адсорбции ыНд >80 кДж/моль равно содержанию AI в каркасах цеолитов. С увеличением отношения Зб/А1 концентрация центров уменьшается без изменения их силы;**

**- кислотные центры в СВК цеолитах значительно более стабильны, чем в других цеолитах.**

**5. На основании измерения теплот адсорбции uHg при 300°С впервые высказано предположение о двух возможных местах локализации катионов в структуре СВК цеолитов,**

**6. Получена хорошая корреляция между каталитической активностью СВК цеолитов в некоторых реакциях превращения углеводородов и числом кислотных центров. Впервые установлено, что кислотные центры разной природы и силы в СВК цеолитах обладают такой же удельной активностью в реакциях крекинга н-октана и изомеризации о-ксилола, как центры в морденитах.**