Мишин Игорь Владимирович. Регулирование структурных, адсорбционных и каталитических свойств цеолитов путем изменения состава каркаса : Дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.15 Москва, 1995 375 с. РГБ ОД, 71:96-2/13-9

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ

ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИМ.Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО

МИШИН Игорь Владимирович

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ,

АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ

ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА КАРКАСА

02.00.15 - Химическая кинетика и катализ 02.00.04 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

**Ш**

**ПРЕЗИДИУМ ВАН СО**

***IM—^^&r.* протокол Г ^Дг**

присудил учену\* с.\*?,внь

***Нач. сплелш ВАК* С'"''^**

Москва - 1995 г,

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

**стр.**

**ВВЕДЕНИЕ б**

**ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАРКАСА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И**

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)** 14

1.1. Особенности структуры фожазита и морденита 15

1.2. Методы увеличения отношения S1/A1 в каркасе цеолитов . 23

1.3. Физические методы определения состава каркаса 36

1.4. Состав каркаса и структурные свойства цеолитов 45

1 .5. Влияние состава каркаса на пористую структуру

и адсорбционные свойства цеолитов 61

1.6. Кислотные свойства высококремнеземных фожазитов и морденитов 64

1.7. Связь кислотности с распределением алшлиния 71

1.8. Каталитические свойства высококремнеземных фожазитов

и морденитов 75

**ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ** 83

2.1. Приготовление образцов цеолитов 83

2.2. Методы определения структурных свойств цеолитов 85

2.3. Методы исследования адсорбционных свойств цеолитов ... 88

2.4. Исследования каталитических свойств цеолитов 91

2.4.1. Крекинг октанов 91

2.4.2. Изомеризация о-ксилола 92

2.4.3. Диспропорционирование этилбензола 93

2.4.4. Аминирование бутанола 94

2.4.5. Дегидратация З-метилбутанола-2 94

**3**

**ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА РЕНТГЕН0ГРАФ1!ЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

**СОСТАВА КАРКАСА** 96

3.1. Определение состава каркаса фожазитов

по кристаллографическим параметрам 98

3.2. Определение состава каркаса морденитов

по кристаллографическим параметрам 101

3.3. Определение состава каркаса без расчета параметров элементарной ячейки 109

**ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ПРЕПАРАТИВНЫХ МЕТОДОВ ИЗМЕНЕНИЯ**

**СОСТАВА КАРКАСА** 127

4.1. Методы изменения состава каркаса цеолитов Y 130

4.1.1. Взаимодействие цеолитов Y с ЭДТА 130

4.1.2. Взаимодействие цеолитов Y с парами S1C1- 133

4.1.3. Взаимодействие цеолитов LlNaY с S1G1. 136

4.2. Методы изменения состава каркаса морденитов 138

4.2.1. Гидротермальный синтез высококремнеземных

морденитов 139

4.2.2. Деалюминирование путем обработки морденитов

растворами неорганических кислот 142

4.2.2.1. Влияние концентрации НС1 на степень

деалюмишфования 144

4.2.2.2. Влияние продолжительности кислотной обработки на

степень деалшинирования 146

4.2.2.3. Деалюминирование морденитов с различным составом

каркаса 154

4.2.2.4. Деалюминирование морденитов с различным размером

кристаллитов 158

**4**

**ГЛАВА 5. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АЛЮМИНИЯ**

**В ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ФОЖАЗИТАХ И МОРДЕНИТАХ** 165

5.1. Распределение алюминия в цеолитах Y 167

5.1.1. Деалюминированные цеолиты Y 167

5.1.2. Изменение состояния алюминия при термической

обработке цеолитов ШД 171

5.2. Распределение алюминия в морденитах 176

5.2.1. Состояние алюминия в декатионированных морденитах,

прошедших термическую обработку 176

5.2.2. Распределение алюминия в деалюминированных

морденитах 183

5.2.3. Состояние алюминия и каталитическая активность

деалюминированных морденитов 186

5.3. Распределение алюминия по глубине кристаллов 188

5.3.1. Деалнминированные цеолиты Y 189

5.3.2. Деалюминированные мордениты 191

**ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАРКАСА НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ**

**ЦЕОЛИТОВ** 194

6.1. Термостабильность каркаса фожазитов и морденитов 195

6.2. Термостабильность гидроксильного покрова цеолитов

с различным составом каркаса 203

6.3. Термостабильность протонных центров 211

6.4. Термостабильность активных центров 216

6.5. Связь между устойчивостью каркаса и

термостабильностью активных центров 229

**5**

**ГЛАВА 7. ПОРИСТОСТЬ И ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ**

**ФОЖАЗИТОВ И МОРДЕНИТОВ** 234

7.1. Изменение пористой структуры при деалюминировании ... 238

7.2. Влияние состава каркаса на кислотность цеолитов 249

7.3. Содержание алюминия и гидрофобные свойства цеолитов.. 272

**ГЛАВА 8. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНБЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ** 282

с

8.1. Влияние состава каркаса на каталитическую активность цеолитов Y и морденитов 287

8.2. Состав каркаса и селективность превращения углеводородов на морденитах 331

8.3. Деалюминирование и скорость дезактивации морденитных катализаторов 338

« 4. Новые молекулярно-ситовые эффекты на деалюминированных

морденитах 345

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ** 353

**ШВОДЫ** 355

**ЛИТЕРАТУРА** 358

о

**ВВЕ2ЮШЕ**

**Первые работы по использованию цеолитов в качестве катализаторов изомеризации парафинов и крекинга нефтяного сырья были опубликованы в 1960 г. [13. Открытие уникальных каталитических свойств кристаллических алюмосиликатов вызвало развитие новой области гетерогенного катализа - катализа на цеолитах. Внедрение цеолитов в нефтепереработку и нефтехимию продолжается уже более 30 лет. За это время они стали важнейшей составной частью цеожтсодержащих катализаторов крекинга, с помощью которых ежедневно в мире перерабатывается около/5/?/^млн. тонн сырой нефти. Ежегодное потребление цеолитов на установках каталитического крекинга достигает 350 000 т.**

**Синтез высококремнеземных цеолитов семейства ZSM-5 в 70-х годах существенно расширил сферу применения цеолитов и включил в нее крупные влноготоннажные процессы изомеризации ксилолов, диспропорционирования толуола, синтеза этилбензола, п-этилтолуола, ароматизации низших парафинов и производства синтетических моторных топлив из метанола и олефинов [2].**

**Практическое значение цеолитов продолжает непрерывно возрастать. Многочисленные работы, выполненные за последние два десятилетия, дают основание утверждать, что в ближайшее время к традиционным областям применения цеолитов в качестве катализаторов превращения углеводородов, осушителей и компонентов моющих средств добавятся новые направления: тонкий органический синтез и синтез на основе углеводородов C^-Cg, разделение близкокипящих веществ, концентрирование радионуклидов, пролонгация действия минеральных удобрений, удаление вредных примесей из промышленных и бытовых**

**стоков и т.д. [33. Таким образом, цеолиты могут сыграть важную роль в разрешении трех важных проблем, стоящих перед человечеством: развитии эффективных энергосберегающих процессов, увеличении продуктивности сельскохозяйственного производства и устранении экологического ущерба, нанесенного бурным развитием промышленности и урбанизацией.**

**Анализ опубликованной литературы показывает, что масштаб использования цеолитов в промышленности не соответствует потенциальным возможностям этих унжальных неорганических материалов. Так, не нашли выход в практику способность многих цеолитов алкилировать изопарафины олефинами с образованием компонентов высокооктанового бензина, йе вышли за рамки лабораторных исследований цеолитные катализаторы, очень эффективно восстанавливающие оксиды азота и другие экологически вредные примеси. Многие интересные катализаторы на основе цеолитов не отвечают жестким технологическим требованиям современных процессов и не обеспечивают сочетания стабильной во времени активности с высокой селективностью.**

**Дальнейший прогресс в практическом использовании цеолитов во многом зависит от успехов в поиске путей создания систем с нужной концентрацией активных центров определенной силы. Такие системы могут обеспечить длительный период эксплуатации катализаторов и минимальный выход побочных продуктов. Известно, что многообразный спектр действия цеолитов связан с комбинацией тонких пор, образующих внутрикристаллическое пространство, и сильных электростатических полей, существующих в порах благодаря взаимодействию зарядов каркаса и компенсируюощх катионов. Поэтому одной из важнейших задач при разработке катализаторов кислотного типа является регулирование состава каркаса и формирование в порах**

**8**

**цеолитов набора кислотных центров, способных селективно проводить определенную химическую реакцию.**

**До последнего времени исследования каталитических свойств цеолитов обычно проводились на образцах, полученных прямой кристаллизацией и переведенных затем в ту или иную катионную форму ионным обменом. Однако особенности формирования каркасных структур при гидротермальном синтезе накладывают жесткие ограничения на химический состав образующихся продуктов. В результате большинство широкопористых и среднепористых цеолитов содержит довольно много алюминия в каркасе, а в соответствующих водородных формах присутствует большое число разных по силе кислотных центров.**

**Значительно более широкие изменения состава цеолитов дает удаление части алюминия из каркаса готовых кристаллических продуктов с помощью термических или химических обработок, объединенных термином "деалюминирование'\*. Подобный вид модифицирования является в настоящее время единственным способом целенаправленного изменения состава каркаса при сохранении его топологии. Он позволяет получать непре1й1юный ряд составов: от активных в катализе гидрофильных образцов до каталитически инертных пористых кремнеземов. Таким образом удается регулировать каталитические, кислотные и ионообменные свойства цеолитов, не затрагивая их главных молекулярно-ситовых характеристик.**

**Значение освоения методов изменения состава каркаса при разработке эффективных катализаторов было выяснено еще в начале 70-х годов, когда сотрудникам компании "Mobil" удалось путем термообработки Ш.-форм цеолитов У увеличить отношение S1/A1 в каркасе фожазитов и за счет этого увеличить активность цеолитсодержащих катализаторов крекинга, а также улучшить их селективность в отношении выхода бензинов и олефинов [41.**

**Впоследствии в компании "Union Carbide" было разработано и внедрено новое поколение цеолитсодержащих катализаторов крекинга на основе цеолитов Y, деалшинированных с помощью гексафторсиликата алюминия.**

**Широкие возможности использования деалюминированных цеолитов Y, морденитов, эрионитов и цеолитов L в катализе были продемонстрированы отечественными научными коллективами. возглавляемыми акад. Х.М.Миначевым, проф. К.В.Топчиевой, проф. С.П.Ждановым, акад. АН Гр.ССР Г.В. Цицишвиж, акад. АН Белоруссии Н.С.Козловым, проф. Н.Р.Бурсиан и проф. К.Г.Ионе.**

**Несмотря на отдельные интересные работы по изменению состава каркаса это важное научное направление пока не оформилось в качестве самостоятельного раздела науки о цеолитах. Целый ряд вопросов теории и практики деалюминирования оставался нерешенным. До сих пор не разработаны научные основы термических. термохимических и химических методов приготовления цеолитов с заданным отношением S1/A1. Не выяснены экспериментальные условия, которые можно использовать для регулирования содержания А1 в каркасе различных цеожтов. Нет простых препаративных методов. позволяющих с хорошей воспроизводимостью изменять состав каркаса. Отсутствуют надежные способы определения состава каркаса и оценки состояния алюминия в модифицированных цеолитах. Нет достоверных данных о термической стабильности продуктов деалюминирования. Не выяснен характер зависимости структурных, кислотных, адсорбционных и каталитических свойств цеолитов от содержания А1 в каркасе. Многочисленные работы по изучению влияния отношения S1/A1 на свойства цеолитов касались лишь узкого интервала составов. Решение вопросов, входящих в круг проблемы направленного изменения состава каркаса кристаллических алюмосиликатов, является поэтому очень**

**10**

**актуальным для разработки методов создания катализаторов, адсорбентов и ионообменников с заранее заданными свойствами.**

**Исходя из этого, автор поставил задачу разработать новое научное направление в модифицировании кристаллических алюмосиликатов, основанное на применении химических и термохимических методов изменения состава каркаса цеолитов для получения микропористых материалов с различным отношением S1/A1 без разрушения кристаллической структуры. Он также сделал попытку показать перспективы направленного изменения содержания А1 в каркасе как способа регулирования структурных, адсорбционных и каталитических свойств фожазитов и морденитов.**

**Около 20 лет назад в Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского под руководством академиков Х.М.Миначева и В.Б.Казанского, а также проф. A.M.Рубинштейна были развернуты работы по комплексному исследованию цеолитного катализа. Одним из главных направлений в этих работах стало изучение влияния состава каркаса на кислотные и катажтические свойства цеолитов различных типов. В то время была известна только принципиальная возможность изменения катажтических свойств кристаллических алюмосиликатов путем увеличения отношения S1/A1 в каркасе. Поэтому для решения основной задачи было необходимо разработать способы получения высококремнеземных цеожтов с различной топологией каркаса, а также развить методы определения состава каркаса. Эти вопросы определиж тематику исследований автора данной работы.**

**Для выполнения поставленных задач было необходимо найти основные факторы регулирования глубины деалюминирования цеолитов, разработать новые методы анажза состава каркаса, опредежть структурные параметры продуктов химического модифицирования, их термостабильность, кислотность и исследовать каталитические**

**11**

**свойства цеолитов с различным составом каркаса.**

**В результате выполненных исследований были предложены новые методы получения кристаллических микропористых материалов с заданным отношением S1/A1 на основе синтетических цеолитов типа Y и морденита. Впервые удалось разработать рентгенографический метод определения концентрации А1 в каркасе цеолитов с более низкой симметрией, чем кубическая. Получены надежные данные о вжянии состава каркаса на термостабильность кристаллической решетки. гидроксильного покрова и активных центров водородных форм цеолитов *Y* и морденита. Построенные по калориметрическим данным спектры кислотности даж достоверную информацию о числе и силе кислотных центров, которую невозможно получить другими методами.**

**Показано, что во многих реакциях превращения углеводородов наибольшей активностью обладают цеожты, содержащие только "изолированные\*' атомы А1. Продемонстрирована возможность использования промежуточной термообработки между операциями ионного обмена и деалюминирования для приготовления высокоактивных водородных форм цеожтов. Предложен новый подход к выбору температуры активации декатионированных образцов, основанный на совмещении зависимостей кристалличности и каталитической активности от температуры прогревания. Сделан вывод, что основной вклад в каталитическую активность в реакциях крекинга углеводородов и диспропорционировании этилбензола вносят бренстедовские кислотные центры умеренной термостабильности.**

**Результаты проведенных исследований пополниж арсенал новых методов направленного изменения состава цеожтных каркасов, которые постепенно превращаются в новую область препаративной неорганической химии, получившей название вторичного цеожтного синтеза. Наиболее существенные достижения в этой области и**

**12**

**наиболее интересные примеры, иллюстрирующие структурные, адсорбционные и каталитические свойства продуктов вторичного синтеза, составляют основу настоящей работы и будут приведены в последующих главах. Большая часть исследований, результаты которых будут изложены ниже, была проведена на цеолитах Y и морденитах. Однако есть все основания предположить, что сделанные выводы можно распространить и на цеолиты других структурных типов.**

**При выполнении данной работы автор опирался, главным образом, на экспериментальную базу лаборатории синтеза и исследований полифункциональных катализаторов ИОХ РАН. руководимой проф. А.А.Слинкиным. Непосредственное участие в этой работе принимали проф. А.Л.Клячко и старшие научные сотрудники, кандидаты хим. наук Т.Р.Бруева и Г.И.Капустин. Ряд важных результатов был получен в ходе совместных исследований с д.х.н. В.Ю.Боровковым и д.х.н. Л.М.Кустовым (лаб. акад. В.Б.Казанского). а также ст.н.сотр. группы акад. Х.М.Миначева к.х.н. А.А.Дергачевым и В.П.Калининым, и ст.н.сотр., к.х.н. Р.В.Дмитриевым (лаб. проф. Е.С.Шпиро). Кроме того, были использованы методические разработки Института геохимии и аналитической химии (лаб. чл.-корр. РАН В.А.Урусова) и Горьковского опытного завода ВНИИ НП, авторами которых являются д.х.н. Э.Э.Сендеров и к.х.н. A.M.Зубков.**

**Много данных было получено в результате совместных исследований с зарубежными специалистами. Среди них преподаватели кафедры гетерогенного катализа Технического Университета им. К.Шорлеммера (Мерзебург, Германия) проф. Г.Бремер, доценты К.-П.Вендландт и В.Решетиловский, руководитель группы по изучению структуры силикатов Центрального Института химических исследований АН Венгрии проф. Г.-К.Байер, сотрудник этой группы д-р Г.Ворбей. а также руководитель группы цеолитного катализа отдела**

**13**

**поверхностных реакций Института Фрица Габера общества Макса Планка д-р Г.Карге (Берлин. Германия).**

**Всем этим коллегам, а также коллективу лаборатории синтеза и исследования полифункциональных катализаторов ИОХ автор выражает свою глубокую признательность.**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты комплексного изучения высококремнеземных фожазитов и морденитов дают основание утвервдать, что направленное изменение состава каркаса цеолитов открывает широкие возможности для регулирования структурных, адсорбционных и каталитических свойств цеолитов.

Автору впервые в практике модифицирования цеолитов удалось разработать простые и легко воспроизводимые методики удаления алюминия из каркаса, основанные на замещении атомами кремния мест, ранее занятых атомами алюминия, и таким образом получать образцы фожазитов и морденитов с заданным отношением Si/Al без разрушения кристаллической структуры. Предложенные методы рентгенографического анализа в сочетании с данными ЯМР на ядрах " S1 и "" А1 дополняют результаты рутинного химического анализа и несут достоверную информацию о составе каркаса продуктов деалюминирования, о содержании в них внекаркасных соединений А1 и о распределении А1 между кристаллической и аморфной фазами.

Введение атомов кремния в тетраэдрические позиции существенно увеличивает термостабильность каркаса, гидроксильного покрова и каталитически активных центров цеолитов. Подобрав соответствующий температурный интервал термообработки, можно избежать разрушения каркаса и в то же время вызвать процесс миграции алюминия из решетки и сформировать на поверхности цеолитов сильные кислотные центры. В таких условиях высокотемпературное прогревание, которое обычно приводит к дезактивации катализаторов, становится эффективным способом увеличения каталитической активности.

Постепенное уменьшение плотности атомов А1 в каркасе заметно изменяет химию поверхности: увеличивается доля "изолированных"

354

атомов Al, развиваются гидрофобные свойства. Структурные изменения при деалюминировании включают превде всего образование вторичных ?,шкро- и мезопар. Благодаря этому увеличивается доступность активных центров для реагирующих молекул, а около "изолированных" атомов А1 возникают сильные кислотные центры. Тем самым создается уникальное сочетание широких транспортных пор с очень сильными активными центрами, которое определяет исключительно высокую стабильность активности во времени. Сжатие э.я. морденита при деалюминировании вызывает появление необычных молекулярно-ситовых свойств в превращении углеводородов: подавление образования симметричного триметилбензола при диспропорционировании о-ксилола и повышенный выход п-изомера диметилбензола при превращении этилбензола.

Временные рамки ограничивают данную работу, главным образом, исследованием высококремнеземных фожазитов и морденитов. Однако основные выводы, вытекающие из проведенных экспериментов, могут быть использованы и при разработке катализаторов и адсорбентов на основе цеолитов других структурных типов. Использованные в данной работе реакции относятся, в первую очередь, к превращениям углеводородов, но ее практические выводы можно распространить и на взаимодействие цеолитов с другими соединениями. Особый интерес может представлять применение гидрофобных образцов цеолитов в реакциях с участием кислородсодержащих молекул, одним из продуктов которых является вода.

Дальнейшее расширение круга высококремнеземных микропористых материалов несомненно должно привести к созданию новых эффективных экологически чистых катализаторов и адсорбентов для технологических процессов следующего тысячелетия.

**!б:**

355

ВЫВОДЫ

L Разработано новое научное направление в модифицировании кристаллических алюмосиликатов: получение микропористых материалов с заданным отношением Si/Al без разрушения кристаллической структуры, основанное на применении химических и термохимических методов изменения состава каркаса цеолитов. Показаны перспективы направленного изменения состава каркаса как способа регулирования структурных, адсорбционных и каталитических свойств фожазитов и морденитов.

II. Предложены новые препаративные методы изменения состава каркаса фожазитов и морденитов.

A. Впервые найдена зависимость степени деалюминирования каркаса фожазитов от температуры взаимодействия этих цеолитов с парами SiCLi в области 150-450\*\*С и на ее основе определены условия получеьшя кристаллических цеолитов Y с заданным отношением Si/Al.

B. Впервые получены зависимости состава каркаса от температуры прогревания водородных форм цеолитов Y и морденитов. На основе этих зависимостей сформулированы принципы термического деалюминирования цеолитов, синтезированных с различным содержанием А1 в каркасе.

C. Проведено систематическое изучение основных закономерностей удаления алюминия из морденитов при взаимодействии с растворами неорганических кислот, показана невозможность получения кристаллических морденитов с малым содержанием алюминия в условиях традиционной кислотной обработки. Предложен метод приготовления морденитов с нужным отношением Si/Al, сочетающий термическое и кислотное деалюми-нирование.

IIL С помощью ЯМР на ядрах 29Si и прецизионного рентгенографического анализа установлена связь между параметрами элементарной ячейки морденита (эл.) и содержанием в ней атомов алюминия

A. Найдено, что между тремя параметрами эл. морденита и величиной iVXj существуют линейные зависимости.

B. Выведены эмпирические уравнения для расчета содержания А1 в каркасе по рентгенографическим данным; показано, что наиболее удобной константой решетки для определения iVXi является параметр *Ь.*

C. Установлены количественные зависимости между температурой термической обработки и составом каркаса для водород-Шз1Х форм цеолитов Y и морденитов с различным исходным отношением Si/Al.

*356*

IV. Впервые показано, что интенсивность отражений от некоторых плоскостей на рентгенограммах морденитов и фожазитов чувствительна к содержанию А1 в каркасе. Предложены упрощеьшые методы определения концентрации каркасных атомов А1, не требующие расчета параметров элементарной ячейки.

V. Анализ данных по адсорбции углеводородов, аммиака и воды выявил характер изменения пористой струтстуры и химии поверхности цеолитов при удалении алюминия из каркаса:

A. уменьшение доли микропор и появление мезопоры с радиусом 1.5 нм. Предполагаемый механизм образования вторичной пористости включает объединение соседних микропор в мезопоры без аморфизации каркаса;

B. уменьшение общего числа кислотных центров и появление очень сильных бренстедовских центров, связанных с "изоли-рованными" атомами алюминия. Эти центры отличаются по-

f вышенными теплотами адсорбции NH?, которые составляют

120-140 кДж/моль у фожазитов и 150-170 кДж/моль у морденитов; их число увеличивается при удалении до 50% А1 и снижается при более глубоком деалюминировании;

C. уменьшение концентрации гидрофильных центров и замена I механизма объемного заполнения микропор при малых давлениях паров воды на образование кластеров из 2-3 молекул

1; Н2О. При P/Ps *<* 0.15 содержание адсорбированной воды сни

жается почти пропорционально уменьшению концетттрации А] в каркасе. Соответственно развиваются гидрофобные свойства цеолитов, которые определяются только плотностью атомов А1 в каркасе и не зависят от струкауры.

VL На основании результатов определения каталитической актртвиости I цеолитов с различным содержанием А1 в реакциях амиш1рования

спиртов, дегидратации бутанолов, изомеризации м-гексана, крекинга октанов и диспропорционирования этилбензола найдены следующие закономерности;

A. в реакциях превращения углеводородов зависимость активности от содержания А1 имеет экстремальный характер: максимум приходится на область составов, при которых в каркасе остаются только изолированные атомы алюминия;

B. носителями каталитической активности в реакциях превращения углеводородов являются сильные бренстедовские центры, связанные с "изолированными" тетраэдрами AIO4 ; наибольшее число сильных центров содержат цеолиты, из которых удалено около 50% атомов алюминия;

C. активность фожазитов в аминировании спиртов падает с уменьшением содержания алюминия и, соответственно, со снижением числа нелокализованных катионов Na;

•:.|

**^**

357

***i***

D. уменьшение содержания алюминия в каркасе способствует снижению интенсивности коксообразования. В результате возрастает селективность процессов превращения углеводородов по отношению к целевым продуктам.

VII. Обнаружены новые виды молекулярно-ситовых эффектов в превращении углеводородов на деалюминированных морденитах; уменьшение содержания 1,3,5-триметилбензола в продуктах диспропор-ционирования о-ксилола и повышение содержания «-диэтилбензола I в продуктах диспропорционирования этилбензола.

VIIL Исходя из полученных результатов, сформулированы рекомендации для совершенствования некоторых практически важных катализаторов.

A. Для катализаторов на основе водородной формы морденита предложено увеличить температуру активации до 650°С, а катализаторы на основе деалюминированных морденитов рекомендовано готовить путем двухстадийной кислотной обработки с промежуточным прогреванием при 650°С;

B. Предложен новый способ приготовления декатионпрованных цеошггов Y с повышенными отношениями Si/Al в каркасе.