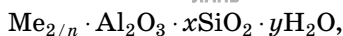


## 12.1. ЦЕОЛИТЫ

*Цеолиты* — это кристаллические алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. В обычных условиях строго регулярная структура пор цеолита заполнена молекулами воды.

При нагревании на плоской поверхности частички цеолита «подпрыгивают» вследствие выделения из пор с большой скоростью паров воды. Поэтому кристаллические алюмосиликаты были названы цеолитами от греческих слов «цео» — кипеть и «литос» — камень, т. е. дословно название означает «кипящие камни».

В общем виде химическая формула цеолита может быть записана:



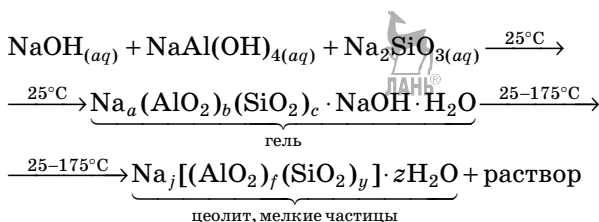
где Me — катион щелочного металла.

Цеолиты получают в мягких гидротермальных условиях.

Основные реагенты:

- $\text{NaAlO}_2$ ;
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;
- $\text{NaOH}$  (для контроля pH).

В ходе реакции образуется гель алюмосиликата, который кристаллизуется в строго контролируемых условиях, соответствующих образованию желаемой цеолитной фазы:



Отмытый от  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  цеолит должен иметь отношение  $\text{Na}:\text{Al} = 1,0$  (т. е.  $\text{Al}^-$  требует  $\text{Na}^+$ ).

Основной строительный блок цеолитов — тетраэдры, состоящие из четырех ионов кислорода, окружающих меньшие по размерам ионы  $\text{Si}^{+4}$  и  $\text{Al}^{+3}$  (рис. 12.3).

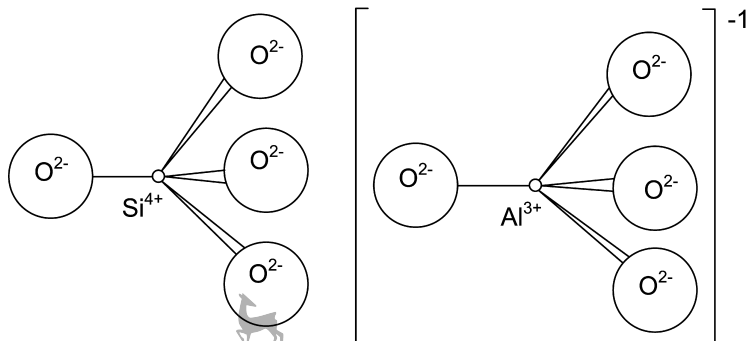


Рис. 12.3

Координированный ион цеолита

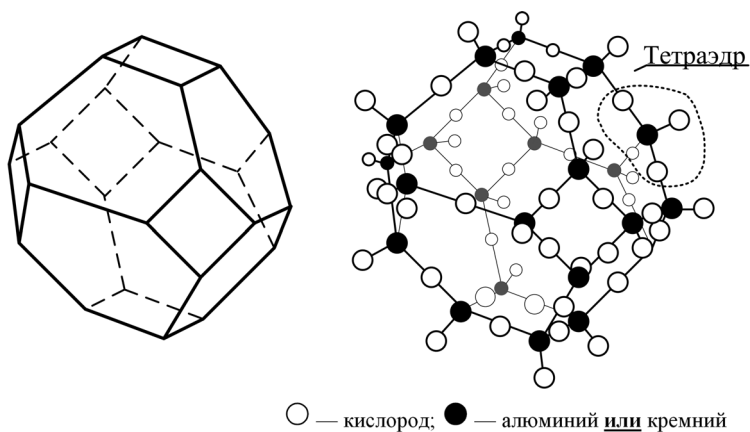


Рис. 12.4

Структура содалитовой ячейки

При этом каждый из анионов кислорода входит в состав другого тетраэдра (рис. 12.4). Каждый ион кремния имеет заряд  $+4$ . Каждый тетраэдр, содержащий алюминий, имеет остаточный заряд  $-1$ , так как трехвалентный  $Al^{+3}$  связан с четырьмя ионами кислорода. Поэтому каждый тетраэдр с алюминием требует  $+1$  от катиона, входящего в структуру, чтобы остаться электронейтральным.

24 тетраэдра оксида кремния и оксида алюминия образуют усеченный октаэдр или кубооктаэдр. Этот «кирпичик» называют содалитом, он имеет:

- а) 24 иона Al и Si;
- б) 36 ионов  $O^{2-}$ . Ионы Al и Si в вершинах, ионы  $O^{2-}$  на ребрах.

Слева показан общий вид усеченного октаэдра, справа — расположение отдельных атомов; на общем виде линии соответствуют анионам кислорода, точки пересечения — ионам кремния или алюминия (рис. 12.4).

Содалит содержит: восемь шестиугольных поверхностей и 6 квадратных поверхностей. Если содалиты соединены так, что каждое 4-членное кольцо образуется с участием двух октаэдров, то получается содалитовая ячейка такого вида, как показано на рисунке 12.5.

Шестичленные кислородные «окна» имеют диаметр 2,6 Å. Внутренний сферический объем ячейки имеем — 6,6 Å. В такие окна могут проникать только небольшие молекулы:  $H_2O$ , He,  $H_2$ .

Когда усеченный октаэдр связан мостиковыми атомами кислорода между 4-членными кольцами, образуется цеолит А (рис. 12.6). Вход в пору определяется 8-членными кислородными кольцами с диаметром 4,2 Å. Полость, образованная восемью ячейками содалита, можно представить сферой диаметром 11,4 Å.

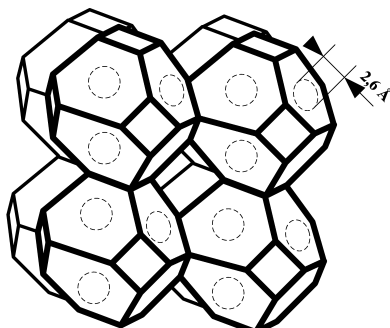


Рис. 12.5

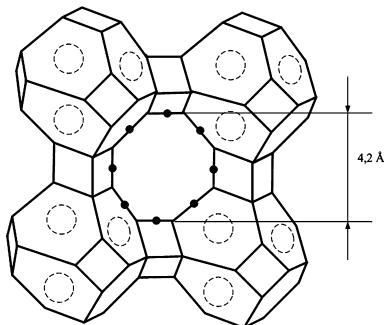
*Содалитовая ячейка*

Рис. 12.6

*Цеолит марки А*

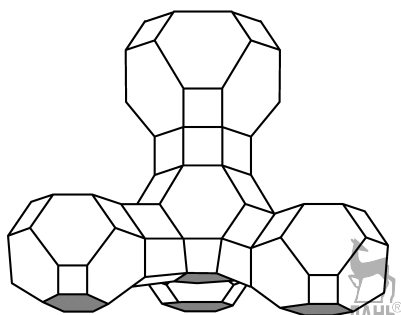


Рис. 12.7

*Суперклетка цеолита X*

Когда усеченный октаэдр связан мостиковыми атомами кислорода между 6-членными кольцами, то четыре кубооктаэдра объединяются в тетраэдрическую конфигурацию вокруг пятого, образуя суперклетку (рис. 12.7). Объединение множества суперклеток дает элементарную ячейку цеолита X (рис. 12.8).

Сорбционная полость здесь окружена десятью содалитовыми ячейками и имеет размер  $12 \text{ \AA}$ . Вход в большую полость, ограниченную шестью содалитовыми ячейками, образующими 12-членное кислородное кольцо со свободным диаметром  $7,4 \text{ \AA}$ .

Науке известны:

- 34 типа природных цеолитов;
- более 100 типов синтетических цеолитов.

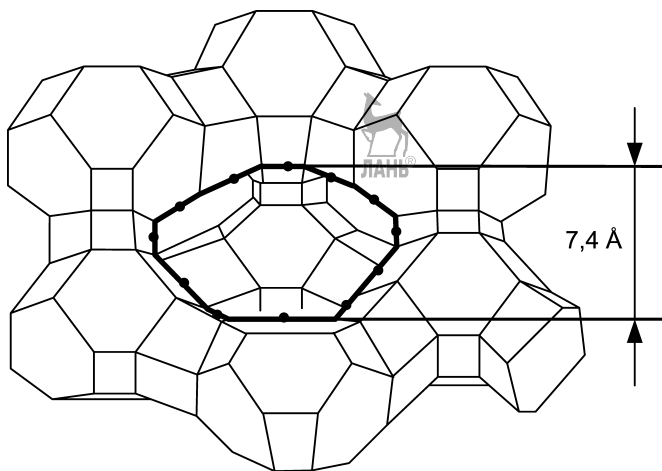


Рис. 12.8

*Элементарная ячейка цеолита X и Y*



Цеолиты принято подразделять в зависимости от силикатного модуля  $M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ .

М	Тип цеолита
1,8–2,0	А
2,3–3,0	Х
3,0–6,0	У
6,0–7,0	Эрионит (Т)
8,3–10,7	Модернит (М)
10,0–35,0	L

Промышленность России выпускает следующие цеолиты:

Цеолит	Диаметр полости	Диаметр окон
LiA	12	4,4
NaA	11–12	4,0
KA	11	3,3
CaA	11	5,0
NaX и NaY	11–13	9,0
CaX и CaY	11–13	8,0
Ca-морденит	7	4,0
h-мордент	7	6,6

Соответствие марок цеолитов, производимых в России и США:

Россия	США
NaA	4 Å
CaA	5 Å
NaX	13X
CaX	10X

Цеолиты типа А, имеющие малые размеры окон (3,3–5 Å) и небольшой силикатный модуль, применяются в качестве адсорбентов, ионообменников.

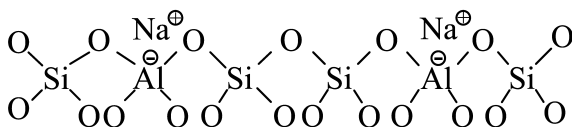
Применение цеолитов типа А:

- 1) добавка к стиральным порошкам (СМС);
- 2) извлечение тяжелых металлов из сточных вод;
- 3) извлечение золота из воды (Япония);
- 4) процесс Парекс — извлечение n-парафинов (CaA).

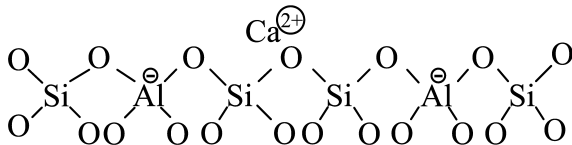
*Пример 12.1.* На нефтеперерабатывающих заводах применяют процесс депарафинизации дизельных фракций с целью понижения их температуры застывания. В качестве адсорбента применяют цеолит СаА.

Способ основан на том, что имеющая критический диаметр  $4,9 \text{ \AA}$  молекула парафинового углеводорода нормального строения может проникать, при определенных условиях, в большую полость цеолита через входные окна диаметром около  $5 \text{ \AA}$ . Цеолиты типа А также используются при адсорбционном разделении смеси ксилолов с выделением параксилола чистотой  $99,7\text{--}99,9\%$  и при селективной адсорбции *n*-гексана из смеси гексан-бензол (рис. 12.9).

Если цеолиты типа А используются в качестве адсорбентов, то цеолиты X и Y широко применяются в качестве катализаторов. Они представляют собой очень мелкие частицы. Поверхность структуры этих типов цеолитов можно представить следующим образом:



Если продажную Na-форму цеолита X заменить на  $\text{Ca}^{+2}$ , то получим:



Здесь один ион  $\text{Ca}^{+2}$  будет компенсировать заряды двух групп  $\text{AlO}^{4-}$ . В реальной структуре отрицательный заряд не локализован на одном тетраэдре, а распределен частично по 6 или 12 атомам кислорода, координирующими катион. Данный цеолит — добавка в СМС взамен триполифосфата; здесь нет катализа.

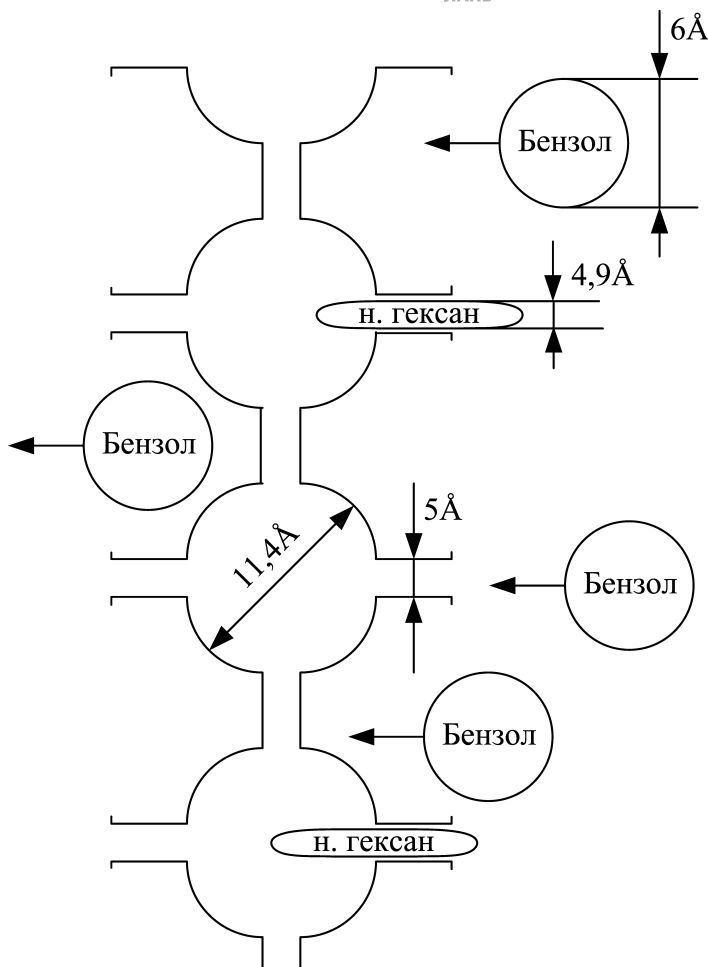


Рис. 12.9

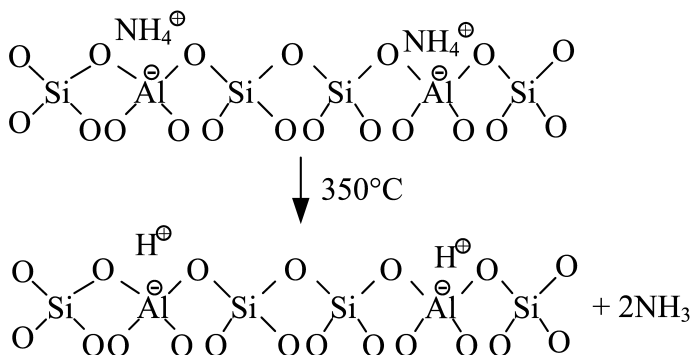
Адсорбция n-гексана из смеси гексан-бензол

Для проявления кислотных свойств в качестве катализатора на поверхности цеолита должны содержаться центры Бренстеда или Льюиса. Образование водородной формы цеолита Y может быть осуществлено следующим образом: вначале катион  $\text{Na}^+$  замещают на катион аммония ионным

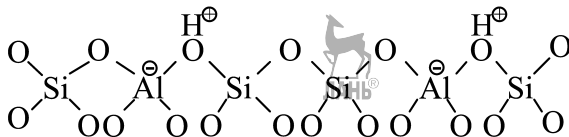
обменом; нагревание до  $350^{\circ}\text{C}$  приводит к распаду иона аммония по схеме:



При этом выделяется аммиак, а протон остается на поверхности.



Выделяющиеся при разложении иона аммония  $\text{NH}_4^+$  протоны, немедленно связываются с одним из атомов кислорода решетки и образуют группы  $\text{OH}$ .



Эти вновь образовавшиеся центры представляют собой потенциальные бренстедовские кислотные центры, обладающие сильной кислотностью (рис. 12.10).

Центры Бренстеда обнаруживаются методом ИКС при адсорбции пиридина ( $1540\text{ см}^{-1}$ ). Это уже катализатор!

Если увеличить температуру прокалики свыше  $450^{\circ}\text{C}$ , то идет дегидроксилирование поверхности с образованием центров Льюиса.



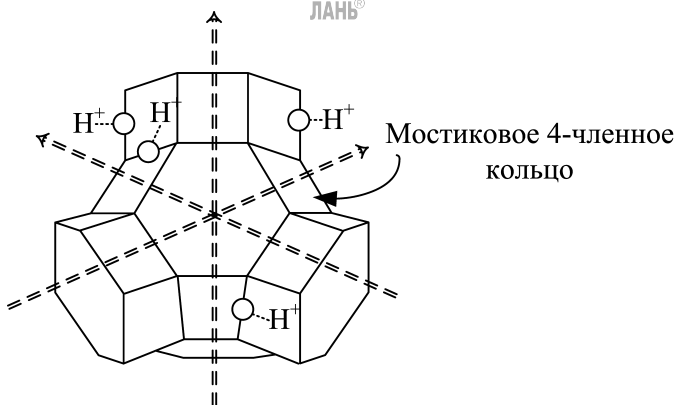
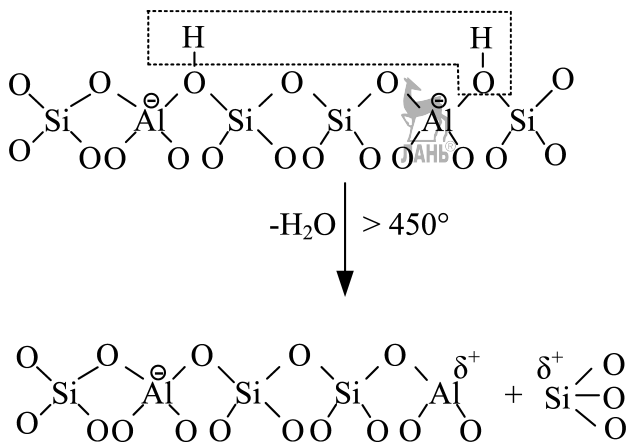
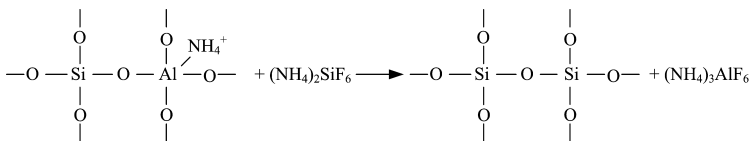


Рис. 12.10

Предполагаемое положение ионов  $H^+$  (ОН-групп)



Химическая стабилизация цеолитов заключается в низкотемпературной химической обработке их фторсиликатом аммония по реакции:



При такой обработке повышается значение модуля, т. е. отношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, в результате обмена ионов  $\text{Al}^{+3}$  на ионы  $\text{Si}^{+4}$  образуется более прочный и термостабильный цеолит с повышенным силикатным модулем и кристаллической решеткой без пустот. Цеолиты типа L ( $M = 10-35$ ) характеризуются высокой термостабильностью и селективностью, повышенной стабильностью по отношению к дезактивации металлами.

Цеолит L способствует повышению выхода изоолефинов в газах крекинга и октановых чисел бензинов.

Недостатки всех цеолитов:

- 1) невысокая механическая прочность;
- 2) очень мелкие кристаллики.

Поэтому они вводятся в диспергированном виде в матрицу (алюмосиликатную) в количестве 10–20% масс. И такие катализаторы называются цеолитсодержащими — ЦС.

Поскольку матрица представляет собой аморфный алюмосиликат, то она, имея в себе кислотные центры, также может катализировать некоторые реакции. Однако активность и селективность катализатора определяется в основном цеолитной составляющей. Матрица стабилизирует цеолит, адсорбируя мигрирующие из него катионы натрия при высокой температуре реакции.

Повышение модуля приводит к получению высококремнеземистых цеолитов. В таблице 12.1 приведена характеристика цеолитов ZSM-5.

Таблица 12.1

Характеристика цеолитов ZSM-5

Образцы ZSM-5	Отношение мольное $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Содержание масс, %	
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
I	154	95,10	1,05
II	258	97,14	0,64
III	355	98,0	0,47

При переходе от образца I к образцу III увеличивается содержание кремния, и сильно возрастает кислотность.

## 12.2. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ

Цеолитсодержащие катализаторы нашли широкое применение для получения моторных топлив. В мире выпускаются сотни тысяч тонн катализаторов для каталитического крекинга. Для повышения их активности и селективности водородная форма цеолита частично замещена на редкоземельные элементы РЗЭ (La, Ce, Pr и т. д.). В матрице катализатора содержится цеолит типа морденита (название — по наименованию селения Морден в Новой Шотландии). Морденит формулы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$  состоит из тетраэдров  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , связанных в цепи. В мордените существует двумерная система каналов. При этом большие каналы диаметром 6,6 Å, идущие параллельно друг другу, соединены узкими боковыми каналами, через которые молекулы сырья пройти не могут.

Таким образом, морденит можно рассматривать как систему параллельных не соединяющихся между собой каналов.

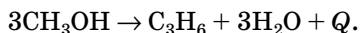
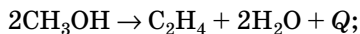
Благодаря своей структуре морденит хорошо сорбирует бензол, циклогексан, изобутан. Его можно также использовать для разделения изопарафинов ( $d_{\text{кр}} = 6,1 \text{ \AA}$ ) от высокомолекулярной ароматики ( $d_{\text{кр}} \geq 8 \text{ \AA}$ ). Морденит в водородной форме и с введенными в его состав РЗЭ является сильной кислотой.

Для каталитического крекинга морденит применяется в виде микросферического порошка, размером 60–120 мк в псевдооживленном слое. Достоинством морденитсодержащего катализатора является его устойчивость при высокой температуре до 775°C и при действии водяного пара при пропарке в регенераторе до 650°C.

В настоящее время катализаторы крекинга позволяют перерабатывать газойлевые фракции и мазуты (как добавка) с получением высокооктанового бензина до 60–65% мас., считая на сырье.

Морденитсодержащие катализаторы находят применение в процессах алкилирования, изомеризации, диспропорционирования, ароматизации и т. п.

Высококремнеземистые цеолиты типа ZSM-5, SAPO-34 с успехом применяются при получении низкомолекулярных олефинов из метилового спирта:



Процесс получения этилена носит название МТО (этилен из метанола). Процесс получения пропилена носит название МТР (пропилен из метанола).

Реакции эффективно протекают при 350–500°C. Выход олефинов, согласно уравнениям, составляет около 44%, выход воды — 56%. В практике выход олефинов, считая на углеводородную часть (44%), достигает 65–70%. Помимо олефинов попутно получается газ и бензин, выход которого составляет 20–25%. Несмотря на высокий выход воды в этих процессах, они рассматриваются как весьма перспективные, особенно, в связи с удешевлением производства метанола.

Учитывая это обстоятельство, в промышленности появились процессы получения бензинов по схеме:



В таких процессах образующиеся на первом этапе олефины вступают на кислотных центрах поверхности цеолита в реакции олигомеризации, изомеризации, диспропорционирования, алкилирования.

Производство бензина из метанола в мире составляет несколько миллионов тонн.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Изобразите схему соединения двух и трех тетраэдров в алюмосиликате.
2. Цеолиты. Структура содалитовой ячейки.
3. Чем объясняется отрицательный заряд алюмокислородного тетраэдра?
4. В чем отличие по структуре цеолита А от цеолита X?
5. Назовите области применения цеолита А.

6. Каким образом можно получить цеолит, содержащий лантан?
7. Как можно получить цеолит, содержащий в основном центры Льюиса?
8. Назовите путь получения высококремнеземистых кристаллических алюмосиликатов.
9. Какие атомы ограничивают вход в полость цеолита и от чего зависит их количество? Приведите пример.
10. Что такое водородная форма цеолита и как ее получить?

