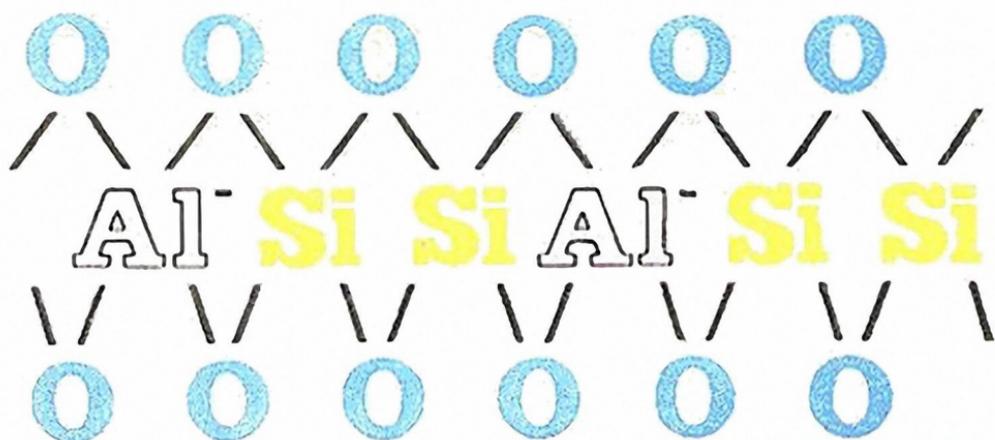


Л. И. ПИГУЗОВА

ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫЕ
ЦЕОЛИТЫ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ
И НЕФТЕХИМИИ



Л. И. ПИГУЗОВА

ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫЕ
ЦЕОЛИТЫ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ
И НЕФТЕХИМИИ

П 32

Пигузова Л. И.

Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М., «Химия», 1974.

176 с., 54 табл., 25 рис., список литературы 545 ссылок.

В книге описаны свойства встречающихся в природе высококремнеземных цеолитов (молекулярных сит), основные методы синтеза, физико-химические и адсорбционные свойства типичных представителей высококремнеземных синтетических цеолитов: фожазита Y, морденита, эрионита и др., приведены примеры способов приготовления цеолитсодержащих катализаторов и основные области их применения в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Даны общие сведения об устойчивости высококремнеземных цеолитов и катализаторов на их основе к действию температуры и паров воды, а также о природе их каталитического действия.

Кратко изложены возможные области применения высококремнеземных цеолитов в некоторых адсорбционных процессах.

Книга предназначена для инженерно-технических, научных работников нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности, учащихся вузов и работников опытных цехов производственных предприятий.

П $\frac{31406-103}{050(01)-74}$ 103-74

ПРЕДИСЛОВИЕ

Природные и синтетические цеолиты, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами, нашли широкое применение в качестве катализаторов и адсорбентов в самых различных отраслях промышленности. В Советском Союзе и за рубежом с каждым годом продолжает расти интерес к высококремнеземным цеолитам различной структуры типа фожазита (с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ около 5, типа Y), морденита, эрионита и эль (L).

Успехи нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности неразрывно связаны с развитием цеолитсодержащих катализаторов, отличающихся от старого типа аморфных алюмосиликатных катализаторов повышенной термической стабильностью, высокой активностью, селективностью (избирательностью) действия и стойкостью к отравлению металлоорганическими и азотистыми соединениями.

В данной книге описаны методы синтеза в основном высококремнеземных цеолитов, применяемых для получения катализаторов с различными свойствами, которые требуются для технологических процессов, таких, как крекинг, гидрокрекинг, изомеризация и др.

Низко- и среднекремнеземные цеолиты марок A и X и их модификации, нашедшие широкое применение главным образом в адсорбционных промышленных процессах, автором не рассматриваются. Уделяется небольшое внимание лишь некоторым представителям из семейства среднекремнеземных цеолитов (типа X), проявляющим в определенных областях адсорбционные свойства.

В книге приводятся литературные и патентные сведения, а также результаты экспериментальных работ многих исследователей, в том числе и автора настоящей работы. Изложены основные гипотезы, касающиеся природы действия цеолитных катализаторов, но без их критического рассмотрения, которое требует самостоятельной работы. Целью книги не являлась систематизация имеющихся в ли-

тературе сведений о применении высококремнеземных цеолитных катализаторов. Основное внимание автор уделил обзору основных материалов, касающихся использования высококремнеземных цеолитов в различных областях.

Автор выражает благодарность коллегам, участвовавшим в совместной экспериментальной работе, а также акад. М. М. Дубинину, проф. К. В. Топчевой, проф. Н. С. Торочешникову, доктору наук Б. В. Романовскому, кандидатам наук Э. Э. Сендерову и В. А. Хавкину и инженерам И. Э. Гельмсу, И. И. Абрамсону и В. С. Левинсону за ценные советы и помощь. Автор будет весьма признателен читателям за критические замечания и предложения.

ПРИРОДНЫЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Общие сведения

Шведский минералог Кронштедт более 200 лет назад дал природным цеолитам название «кипящих камней» (zeo — кипеть и Lithos — камень), так как при нагревании в пламени они «кипят», выделяя из пор газы.

В настоящее время известно несколько десятков природных цеолитов. В земной коре они образуются в результате сложного геохимического процесса. По химическому составу цеолиты относятся к соединениям алюмосиликатов, в которые входят ионы алюминия (Al^{3+}), кремния (Si^{4+}), а также ионы металлов различной валентности (Na^+ , Ca^{2+} и др.). Катионы компенсируют заряд алюмокремниевых кислот. Природные цеолиты обладают пористой трехмерной структурой из чередующихся тетраэдров $(AlO_4)^{5-}$ и $(SiO_4)^{4-}$.

Цеолиты предназначены для применения в основном в адсорбционных и каталитических процессах в качестве адсорбентов и катализаторов. В процессе эксплуатации и регенерации цеолиты неминуемо должны подвергаться действию высоких температур. Поэтому наиболее практической ценностью будут обладать природные цеолиты, устойчивые к действию высоких температур. Неустойчивые цеолиты при разрушении кристаллической структуры теряют молекулярно-ситовые свойства, способность к разделению (отсеиванию) веществ, состоящих из молекул, неодинаковых по размерам и формам [1, 2]. Баррер в 1959 г. использовал молекулярно-ситовые свойства цеолитов для адсорбции молекул различного размера. Он классифицировал цеолиты по размерам эффективных диаметров входных отверстий в полости цеолита на следующие пять типов: 10; 8; 4,9; 4 и 3,8 Å [2]. В цеолиты каждого из этих типов могут проникать и адсорбироваться в них лишь молекулы меньшего размера.

Вторым важным качеством природных цеолитов является их кислотостойкость. Под этим понимается стойкость структуры алюмосиликатного каркаса цеолита к действию сухих и влажных кислых газов и жидкостей. Кислотостойкость определяется степенью разрушения или превращения кристаллической фазы в аморфную. Вернадский [3, с. 303] указывал, что природные цеолиты способны обратимо терять воду и поглощать различные кислые газы, такие, как хлор, бром, окись азота и др. Это означает, что с помощью цеолитов можно осушать газы от влаги и очищать кислые жидкости от нежелательных примесей (например, очищать газы от сернистых

Таблица 1. Химический состав и некоторые структурные свойства

Название	Химический состав в окислах	Элементарная ячейка	
		идеализированный состав	
Г р у п п а			
Фоказит [8, 9]	$(0,54 - 0,41) \text{CaO} \cdot$ $\cdot (0,43 - 0,58) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $\cdot (4,5 - 5,0) \text{SiO}_2 \cdot (8 - 9) \text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_{32} \cdot [\text{Al}_{64}\text{Si}_{128}\text{O}_{384}] \cdot$ $\cdot 256\text{H}_2\text{O}$	
Полингит [9, 10]	$0,7\text{CaO} \cdot 0,6\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,3\text{SiO}_2 \cdot$ $\cdot 6,95\text{H}_2\text{O}$	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na})_{152} [\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{672}] \cdot$ $\cdot (\sim 700\text{H}_2\text{O})$	
Г р у п п а			
Морденит [9]	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO}) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $\cdot (9 - 10) \text{SiO}_2 \cdot (6 - 7) \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_8 [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{90}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
Феррьерит [11, 12]	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Mg}_2 [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na}, \text{K})_4\text{Mg} \cdot [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	
Г р у п п а			
Шабазит [5, с. 386— 393]	$(\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Ca}_{0,90}\text{Na}_{0,15}) \cdot [\text{Al}_{1,05}\text{Si}_{4,05}\text{O}_{12}] \cdot$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
Эррионит (офретит) [14]	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO}) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $(0,23\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,57\text{K}_2\text{O} \cdot 0,15\text{MgO} \cdot$ $0,2\text{CaO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,6\text{SiO}_2 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$ (формула Эберли)	$(\text{Ca})_{4,5} [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	
Г р у п п а			
Клиноптило- лит [15]	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,8\text{SiO}_2 \cdot$ $\cdot (6 - 7)\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na}_2\text{O})_{0,70}(\text{CaO})_{0,1}(\text{K}_2\text{O})_{0,15}$ $(\text{MgO})_{0,05} \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3 (8,5 - 10,5) \cdot$ $\cdot \text{SiO}_2] \cdot (6 - 7)\text{H}_2\text{O}$	
Десмин [4, с. 63]	$(\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_4\text{Na} \cdot [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$	

высококремнеземных природных цеолитов

цеолита	Эффективный диаметр входов в пористости, Å	Форма кристаллов	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, г/мл	Свободный межрешеточный объем, % от объема кристалла [13]	Объем полостей по адсорбции воды, см ³ /г	Порог термической устойчивости, °С, [7]	Устойчивость в кислой среде, pH

фожазита

Кубический $a = 24,65$	8—9	Октаэдр с округлыми ребрами	1,480	1,92	56	0,281	750	3—4
Кубический $a = 35,10$	—	Ромбический додекаэдр	1,473	—	—	—	—	—

морденита

Ромбический $a = 18,13$ $v = 20,49$ $c = 7,52$	4	Призма	1,472— 1,487	2,12— 2,15	28—33	0,135	>700	Менее 0,1
Ромбический $a = 14,14$ $c = 7,48$ $a = 19,15$ $v = 14,12$ $c = 7,47$	6,2	Тонкоиглычатые кристаллы в виде сферических сростков	1,480	2,15	—	—	—	Менее 0,1

шабазита

Тригональный $a = 13,8$ $c = 15,0$	3,9	Ромбоэдр	1,470— 1,494	2,05— 2,10	47—50	0,214	~700	3—4
Гексагональный $a = 13,26$ $c = 15,12$	4,5— 5,4	Призма	1,468— 1,476	2,02	34	0,170	650—700	2—2,5

гейландита

$a = 15,85$ $v = 17,84$ $c = 7,46$	4,0— 4,4	Пластинчатая	1,476— 1,479	2,11	—	0,152	700	Мало устойчив
Моноклинный $a = 13,64$ $v = 18,24$ $c = 11,27$	4	Радиальнолучистые, сноповидные агрегаты	1,494— 1,508	2,09— 2,20	—	0,132	470	Мало устойчив

соединений или других агрессивных примесей). Устойчивость цеолитов к кислотам позволяет осуществлять их кислотную обработку в целях обмена катионов — металлов на водород (процесс декатионирования) или совмещать декатионирование с dealюминированием (вынос алюминия из решетки). Последнее действие направлено на частичное растворение алюминия, находящегося в алюмокремниевом каркасе; в результате цеолит искусственно обогащается кремнием, что способствует повышению его термической стабильности. Таким путем благодаря химическому модифицированию можно расширить ассортимент высококремнеземных цеолитов.

Природные цеолиты нами условно разделены на две группы: 1) с устойчивой (жесткой) трехмерной каркасной структурой; 2) с относительно мало устойчивой слоистой (подвижной) структурой. Ниже кратко рассмотрены свойства типичных представителей этих групп.

Цеолиты устойчивой структуры. В группу высококремнеземных минералов с устойчивой структурой входят: фожазит, полингит, морденит, феррьерит, эрионит, шабазит и др. Сведения об их месторождении имеются в работах [4, с. 56—80; 5, 6]. В табл. 1 приводятся данные о химическом составе, структуре и других свойствах цеолитов [7, 9].

Фожазит в природе встречается редко. Впервые он был найден близ Засбаха (ФРГ), недалеко от Вашингтона (США), а также в Швейцарии. Назван он по имени исследователя древних вулканов — французского геолога Фожа-де-Сен-Фон.

Полингит найден в 1960 г. в полостях базальта в районе реки Колумбия (штат Вашингтон) [10]. Наиболее примечательное в нем — это структура, характеризующаяся сравнительно самыми большими размерами кубической элементарной ячейки (см. табл. 1).

Морденит (птилолит) назван по имени селения Морден (Новая Шотландия). Этот минерал широко распространен в природе. Он встречается в СССР, БНР, США и в других странах. В Советском Союзе морденит найден в одном из притоков реки Нижней Тунгуски и в районе Нидым (Сибирь), а также в Крыму, в Грузинской ССР и в других местах. Кристаллы морденита имеют игольчатую форму, напоминающую пушистую белую вату, толщина волокон около 0,03 мм. Он один из самых богатых кремнеземом минералов (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равно примерно 10). Чаще всего морденит встречается в природе в кальциевой катионной форме.

Феррьерит редкий минерал. Встречается в БНР (Восточные Родопы, Черничкино) и в Канаде. Кристаллы кальциевого феррьерита из Восточных Родоп показаны на рис. 1 [11].

Эрионит достаточно распространен в природе. Впервые он был обнаружен Иклем в 1898 г. Название получил благодаря внешнему виду, напоминающему белоснежные шерстяные волокна (от греческого $\epsilon\rho\iota\upsilon\nu$, что значит шерсть). В Советском Союзе он найден в районе реки Нидым (Сибирь) [16], в Грузинской ССР (Ахалцихский район) [17, 18]; в США он встречается в округе Орегон, штат Невада.

Шабазит найден во многих местах. В Советском Союзе он обнаружен в Нижне-Тунгусском Забайкальском районе, на Дальнем Востоке (Охотск), в Грузинской ССР и др. Шабазит встречается и во многих других странах: в БНР, ВНР, ЧССР, США, Канаде.

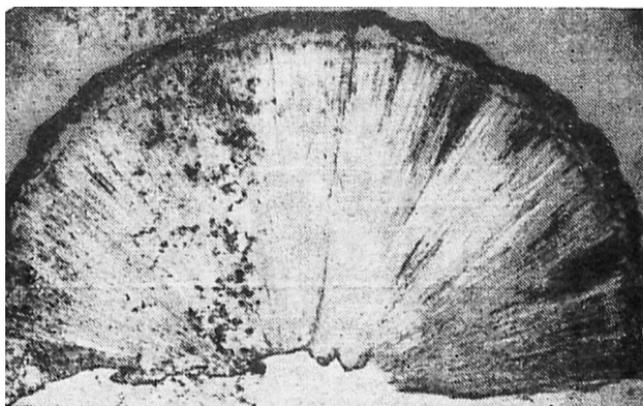


Рис. 1. Кристаллы природного кальциевого феррьерита.

Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ колеблется в шабазите от 3,5 до 5,2. Самое высокое отношение окислов имеет шабазит из новой Шотландии [5, с. 386—393]. Внимание исследователей шабазит привлек особенно после того, как впервые в 1925 г. были открыты его достопримечательные молекулярно-ситовые свойства [19].

Адсорбционные свойства цеолитов зависят главным образом от их структуры и химического состава [8, 20, 21].

Самым большим диаметром входного канала (9 Å) характеризуется фожазит. Минимальный диаметр его канала 6 Å [13]. Природный фожазит адсорбирует молекулы размером не более 9 Å (см. табл. 1) [8]. Авторы рекомендуют применять его для обезвоживания бензола, *m*- и *p*-ксилолов, пропана, изобутана и других углеводородов, а также для выделения бутена-1 из смеси его с изобутаном и пропаном. Характеристика адсорбционной способности природного фожазита приводится в табл. 2 [8].

Таблица 2. Характеристика адсорбционной способности природного фожазита

Адсорбат	H_2O	CO_2	O_2	N_2	Ar	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	C_6H_{12}	SF_6	$(\text{C}_2\text{F}_6)_3\text{N}$	$(\text{C}_4\text{F}_8)_3\text{N}$
Температура, °С	25	25	-183	-196	-183	25	25	25	25	25	25
Парциальное давление, мм рт. ст.	24	700	700	700	700	205	700	45	300	39	7
Адсорбционная способность, вес. %	33,4	14,6	29,3	23,6	28,1	14,9	7,1	17,0	22,9	23,5	0,9

Таблица 3. Некоторые данные по адсорбционной способности природных и синтетических цеолитов

(p_0 — давление насыщенных паров чистого вещества при 25 °C;

(p/p_s — отношение давления паров p над адсорбентом к давлению их насыщенных паров p_s при температуре опыта)

Цеолит	Диаметр пор, Å	Мольное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$	Адсорбционная емкость, %				
			H_2O (3Å)	CH_3OH (4,4Å)	C_6H_6 (5,7Å)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$ (9,1Å)	
Шабазит природный (Б-1)	3,9	4	20—22 (p_0)	15,2 (20 °C; $p/p_s = 0,2$)	1,3 (p_0)	Не сорбирует	
	3,9	4—5	20—22 (p_0)	16,6 (20 °C; $p/p_s = 0,2$)	1—3 (p_0)	То же	
Эрionит природный	5	6	15—18 (p_0)				
	5	6,3—7,0	14—15,5 (25 °C; $p/p_s = 0,3$)	13,5 (20 °C; $p/p_s = 0,2$)	1 (20 °C; $p/p_s = 0,5$)	Не сорбирует	
Фожазит природный	9	4,5—5,0					
	9	4,5—6,0	35,2 (25 °C; $p/p_s = 0,25$)	25,6 (20 °C; $p/p_s = 0,2$)	23,0 (20 °C; $p/p_s = 0,2$)	21,4 (50 °C; $p/p_s = 0,006$) 21,4 (50 °C; $p/p_s = 0,005$)	
Морденит природный	4,0	9—10	10 (p_0)	6,4 (20 °C; $p/p_s = 0,2$)		Не сорбирует	
	4,0	10	12 (p_0)	12,8 (20 °C; $p/p_s = 0,2$)		То же	
Клиноптилолит природный	4	10,8	13,5 (20 °C; $p/p_s = 0,5$)	7,94 (20 °C; $p/p_s = 0,5$)	1,75 (20 °C; $p/p_s = 0,5$)	»	

В табл. 3 сравнивается адсорбционная способность природных цеолитов различного типа и соответствующих синтетических цеолитов [7].

Природные цеолиты — морденит и шабазит болгарского месторождения испытывали на способность их адсорбировать кислые газы — окислы азота (по методу Мак-Бена). Результаты испытаний приведены в табл. 4 [7].

Таблица 4. Адсорбционная способность природных цеолитов (г/100 г), определенная по смеси двуокси и четырехокси азота, при 20 °С и различных p/p_s

Цеолит	p/p_s			
	0,01	0,02	0,03	1,0
(Ca, Na)-морденит	≤1,0	1,2	1,4	7,8
Na-морденит синтетический	13,2	14,6	15,6	35,0
(Ca, Na)-шабазит	≤1,0	1,2	1,2	3,3
H-шабазит	3,6	7,1	9,3	24,5

Природные морденит и шабазит в (Na, Ca)-катионной форме проявляли малую адсорбционную способность. При снятии катионов из решетки морденита частично и из шабазита полностью их адсорбционные свойства заметно улучшились, однако оба они уступали синтетическому Na-мордениту. Это свидетельствует о «загрязнении» природных цеолитов сопутствующими посторонними примесями.

Эрионит по структуре близок к шабазиту, но внутренних пустот (полостей) в шабазите несколько меньше [22].

Как уже указывалось, устойчивость цеолитов к действию высоких температур предрешает успех их эксплуатации в промышленных условиях. Повышение термической стабильности с увеличением в алюмокремниевом каркасе содержания окиси кремния было установлено Баррером [23]. Кроме того, термостабильность зависит от строения цеолита. Морденит, относящийся к группе цеолитов с жесткой структурой, характеризуется высокой устойчивостью к действию температуры и водяному пару. На рис. 2 показана термическая стабильность морденита Ca- и Na-формы (данные автора*).

В работах [17, 18] установлена большая устойчивость к действию температуры высококремнеземных природных цеолитов по сравнению с синтетическими.

Проведено обстоятельное исследование фазовых превращений в диапазоне температур до 1000 °С высококремнеземных природных цеолитов Грузии, включая десмин, шабазит, морденит, эрионит и аналогичных синтетических цеолитов [18]. Мейер [24] объясняет термоустойчивость морденита строением решетки из наиболее энер-

* Морденит Ca-формы (обогащенный мономинерал) любезно предоставлен нам И. А. Белицким.

гетически устойчивых пяти- и шестичленных колец, состоящих из алюмокремнекислородных тетраэдров. В другой работе [23] на примере шабазита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$) показано повышение его термической стабильности в зависимости от увеличения размера радиуса щелочных катионов в следующем порядке: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Авторы объясняют такой эффект уменьшением объема полостей (пустот) в решетке цеолита, остающегося после его обезвоживания.

При исследовании природных цеолитов на кислотостойкость [25] путем их обработки раствором 1 н. соляной кислоты наиболее устойчивыми оказались феррьерит, морденит, малоустойчивыми — эрионит и шабазит. Длительное действие горячей соляной кислоты на NaMg -феррьерит приводит к незначительному декатионированию цеолита. Замедленная реакция магния с кислотой при 100°C объяс-

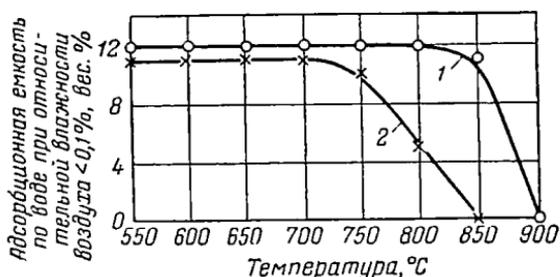


Рис. 2. Термическая стабильность морденита:
1 — природный Ca-формы; 2 — синтетический Na-формы.

няется в работе [12] тем, что катион находится в окружении шести молекул воды ($\text{Mg}[\text{H}_2\text{O}]_6^{2+}$); для перехода его в канал и передвижения необходимо удалить четыре молекулы воды.

Цеолиты малоустойчивой (слоистой) структуры. Из цеолитов, малоустойчивых к воздействию температуры и кислоты, представляют практический интерес гейландит, клиноптилолит и десмин. Клиноптилолит найден в Грузинской ССР в виде мощных залежей протяженностью 100—280 м [6]. Содержание в этих залежах чистого минерала достигает 85%. Клиноптилолит встречается также в Крыму, Западной Украине. В США он встречается в Калифорнии. Десмин широко распространен в природе. Его находят в Советском Союзе в поселке Тетюхе Приморского края, в районе Нидым, Грузинской ССР и в других местах. Кроме того, десмин имеется в ЧССР, БНР и в Канаде.

Клиноптилолит обладает малой адсорбционной способностью по бензолу, что свидетельствует о наличии узких эффективных

пор диаметром не более 4 Å [15]. Данные об адсорбционной способности клиноптилолита приведены ниже:

Диаметр входного отверстия, Å	4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10,8
Адсорбционная способность (при 20 °С и $p/p_s=0,5$), %	
H ₂ O (3 Å)	13,5
CH ₃ OH (4,4 Å)	7,94
C ₆ H ₆ (5,7 Å)	1,75
(C ₄ H ₉) ₃ N (9,1 Å)	Не сорбирует

Для расширения диаметра пор клиноптилолит подвергали деалюминированию. После обработки 0,25 н. HCl он полностью деактивировался, а в среде 1 н. HCl деалюминировался до мольного отношения Al₂O₃/SiO₂ = 0,35 : 10,8 вместо исходного 1/10,8. В зависимости от концентрации кислоты адсорбционная способность по различным углеводородам увеличивалась по отношению к исходному клиноптилолиту в 1,5—3 раза и более. Отмечалось малое изменение адсорбции по воде и увеличение в 10 раз по изопентану, что свидетельствует о расширении эффективного диаметра пор с 4 до 7 Å [15].

Десмин имеет объем полостей — микропор*, определенных по парам воды при 25 °С, 0,132 см³/г, а гейландит и морденит — соответственно 0,130 и 0,108 см³/г [21].

Образец десмина (пос. Тетюхе, Приморский край) показан на рис. 3. Автор [21] считает, что микропористая структура десмина недоступна для проникновения молекул бензола (6,5—6,8 Å). С помощью кислотной обработки узкопористый цеолит можно превратить в широкопористый и более термически устойчивый. Действие кислоты направлено на растворение тетраэдрического алюминия, входящего в алюмосиликатный скелет (деалюминирование). В результате деалюминирования, проведенного обработкой 5 н. HCl при 98 °С в течение 4 ч, термическая стабильность десмина повысилась до 500 °С, а размер пор стал достаточен для входа бензола. Адсорбционная способность деалюминированного десмина по парам бензола для $p/p_s = 0,40$ увеличилась с 0,0005 до 0,083—0,097 см³/г [21].



Рис. 3. Образец десмина (в натуральную величину).

* Полости цеолитов, соизмеримые с размерами молекул, принято называть микропорами.

В природном шабазите БНР после обработки 0,006 — 3 н. HCl мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ повысилось с 4,3 до 15, а влагоемкость (первичный контроль) при относительной влажности воздуха 0,1% упала всего лишь с 17 до 15 вес.%. Автором [7] отмечается увеличение бензолемкости. Способ деалюминирования дешевого природного сырья тем самым раскрывает новые резервы для получения модифицированных высококремнеземных цеолитов с расширенными порами.

Клиноптилолит (85% кристаллической фазы) после нагрева при 750 °С частично разрушался, а в условиях более высокой температуры переходил в аморфную фазу, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа [15]. С помощью дериватографа на полученной дериватограмме клиноптилолита был зафиксирован один эндотермический эффект в пределах 80—450 °С с максимумом при 170 °С (при потере воды 13,25%) и полное обезвоживание при 700 °С [6]. Полный объем адсорбированной цеолитом воды составил 13,79 вес.%. При нагреве до 750 °С цеолит терял способность к регидратации. Авторы [4] объясняют повышенную термостабильность клиноптилолита (700 °С) по сравнению с другими цеолитами этой группы повышенным содержанием окиси кремния. Десмин, содержащий вдвое меньше окиси кремния, чем клиноптилолит, характеризуется низким уровнем устойчивости к действию высокой температуры. Так, уже при 350 °С он теряет основную часть цеолитносвязанной воды [26]. Однако на воздухе десмин полностью регидратируется, что сопровождается восстановлением его первоначальных свойств. Обезвоживание при более высокой температуре вызывает незначительное сжатие решетки десмина по оси *b* (табл. 5) [26], что ведет к снижению адсорбционной способности.

Таблица 5. Изменение параметров элементарной ячейки (Å) десмина при нагревании [26].

Параметры	Исходный образец	Нагретый до 330 °С		Дегидратированный при 470 °С
		дегидратированный	регидратированный	
<i>a</i>	13,68±0,02	13,60	13,68	13,60
<i>b</i>	18,17±0,03	17,95	18,05	17,88
<i>c</i>	11,31±0,02	11,25	11,30	11,25
β	129° 23'±20	129° 39'	129° 27'	129° 24'

Нагрев десмина до 470 °С приводит к регидратации всего лишь 8,73% воды, что указывает на происходящую деформацию в его структуре. Полностью цеолит разрушается при 550 °С [18]. Таким образом, цеолиты слоистой структуры, в отличие от цеолитов устойчивой (жесткой) структуры, характеризуются малой термической стабильностью.

Высокую химическую и термическую устойчивость феррьерита и морденита авторы [24, 27] объясняют изометричностью (равно-

мерностью распределения тетраэдрических циклов) алюмокремниевый каркаса, состоящего из шести- и пятичленных колец, энергетически наиболее выгодных. Однако, несмотря на уникальные свойства, они способны под действием кислоты подвергаться dealюминированию, которое не сопровождается изменением структуры. В отличие от этих цеолитов малоустойчивые цеолиты с менее плотной, более подвижной (слоистой) упаковкой могут претерпевать коренные структурные деформации. Отмечается [25], что образование неустойчивых цеолитов происходило в щелочных или нейтральных средах, а кислотостойких — в слабокислых земных сферах.

Области возможного применения

О применении природных цеолитов в промышленности в литературе имеется мало сведений. В основном они используются в качестве адсорбентов и катализаторов.

Для осушки и очистки кислых природных и заводских газов используют главным образом кислотостойкие цеолиты: морденит, эрионит и шабазит. Цеолитную породу предварительно дробят до гранул необходимого размера. Затем их термически обрабатывают (проводят обезвоживание — активацию) непосредственно в колонне, предназначенной для адсорбционного процесса. Отходы в виде крошки используют для контактной очистки жидких фаз. В промышленности США кислотостойкие формованные адсорбенты известны под шифрами AW-300 и 500 — соответственно морденит и шабазит (см. стр. 166).

С помощью кислотостойких цеолитов очищают газы от окислов азота с 0,3 до 0,05 объемн. % (санитарная норма), а также природные газы, богатые сернистыми соединениями. Эффективно можно осушать и очищать водород, употребляемый для процесса платформинга, содержащий 0,0025% хлористого водорода. Шабазит хорошо адсорбирует аммиак и двуокись углерода. Цеолиты шабазитовой группы можно использовать для очистки хлористого метила от непредельных соединений (изобутилена, изопрена и др.).

Шабазит употребляют для очистки от смолистых веществ нефтяных парафинов путем контактного фильтрования [29].

Для глубокой осушки холодильного агента фреона-12 (дифтордихлорметан) в осушительных патронах судовых холодильных установок Дальневосточного пароходства в качестве адсорбента используется десмин [21]. Предложен также [21] доступный и дешевый метод абсолютирования с помощью десмина спиртов. Например, при осушке этилового спирта десмином содержание воды с 5,3% уменьшается до 0,7%, тогда как с помощью синтетического цеолита марки NaA его можно обезводить только до 1,2%. Выход осушенного спирта для каждого из адсорбентов равен 76% [21]. Десмин применяется в дробленном виде (зерно размером 0,5—1 мм) в качестве микropористого адсорбента при получении фталевых пластификаторов (эфиров фталевой кислоты), используемых в производстве пластических масс [28]. При этом вместо ректификационного устройст-

ва, помещенного над эфиризатором, устанавливают колонну с десмином.

Однако, несмотря на длительные испытания, сопровождающиеся многочисленными регенерациями, поведение десмина остается неясным. Если учесть его низкую термическую устойчивость (470 °С) и отсутствие крупных месторождений, нельзя рассчитывать на широкое применение десмина, однако он может успешно применяться в отдельных узких областях.

В качестве ионообменника для выделения ^{137}Cs из радиоактивных сбросных растворов заводов, перерабатывающих ядерное горючее, используют клиноптилолит [30—32]. Для этих целей цеолит (частицы 0,25 мм) гранулируется с помощью связующей смеси: на 50 вес. % цеолита добавляют 2,5 вес. % диатомитовой земли, 10 вес. % гидроокисей кальция и натрия и 37,5 вес. % воды. В работе [32] приведены условия экстрагирования цезия из клиноптилолита. Клиноптилолит применяется также для очистки сточных вод от аммонийных солей методом ионного обмена [33]. Из клиноптилолита рекомендуется получать огнеупорный материал, обладающий адсорбционными свойствами и ионообменной способностью. С этой целью его прокаливают при 500—700 °С и обрабатывают водным (сильнощелочным) раствором алюмината натрия при 50—85 °С [34].

Шабазит как узкопористый адсорбент с эффективным размером пор диаметром 3,9 Å может выполнять роль молекулярного сита, способного отделять нормальные парафины от изопарафинов. Данные о разделении смесей различных углеводородов приведены в табл. 6 [13].

Таблица 6. Разделение смесей углеводородов при помощи шабазита

Смесь	Удаленные компоненты	Температура адсорбента, °С	Метод или условия разделения
Этан—пропан	Этан	150	Поточный
Пропан—изобутан	Пропан	150	Статический
Пропан— <i>n</i> -бутан—изопентан	Пропан и <i>n</i> -бутан	150	»
<i>n</i> -Бутан—изобутан	<i>n</i> -Бутан	180	»
<i>n</i> -Бутан—изопентан	<i>n</i> -Бутан	210	»
<i>n</i> -Бутан—толуолциклогексан	<i>n</i> -Бутан	216	»
Изобутан— <i>n</i> -пентан	<i>n</i> -Пентан	220	»
<i>n</i> -Гептан—изооктан	<i>n</i> -Гептан	200	Жидкая фаза
<i>n</i> -Гептан—толуол	<i>n</i> -Гептан	200	То же

В качестве молекулярного сита шабазит может использоваться для отделения олефинов от парафинов нормального строения [35].

Морденит способен разделять смеси: вода — спирт, азот — аргон и кислород — аргон [13].

О каталитических свойствах природных высококремнеземных цеолитов в литературе имеется очень мало сведений; при этом они касаются только лабораторных исследований. Например, определено, что при крекинге *n*-гексана в присутствии морденита, шабазита или гмелинита катион-декаатионированной формы константа скорости реакции в 10 раз больше, чем в присутствии аморфного алюмосиликатного катализатора [36, 37]. В качестве катионов использованы трехвалентные лантаноиды. Катализаторы исследовались также в процессе крекинга декановой фракции. На гмелините (из группы шабазита) при 482 °С и объемной скорости 3 ч⁻¹ степень превращения составила 91,6 вес. % [38]. В тех же условиях степень превращения на шабазите достигала 95 вес. %. Морденит был менее активным. Конверсия декановой фракции не превышала 58,7 вес. %. Авторами этой работы детально описан способ приготовления трех катализаторов, включая ионный обмен исходных цеолитов на лантаноиды. В данном случае причины резко пониженной активности природного морденита, по-видимому, обусловлены его узкопористой структурой или неоднородностью фазового состава.

В работе [39] показана возможность применения в качестве катализаторов шабазита, анальцита, фожазита и морденита.

В работе Мирского [40] детально описаны условия прокаливания каолинов различного происхождения, используемых для кристаллизации цеолитов от типа А до типа У без связующего. Цеолиты, приготовленные на основе природного сырья, отличались высокими адсорбционными показателями. Области промышленного применения природных цеолитов в Японии приведены в обзоре [41].

Однако присутствие в минералах, почти, как правило, посторонних фаз, кроме одной основной кристаллической фазы, создает трудности для их практического использования. Этого недостатка лишены синтетические (однофазовые) цеолиты, рассмотренные в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ваггер R. M., Disc. Faraday Soc., 1949, № 7, p. 135—141.
2. Ваггер R. M., Brit. Chem. Engng., 1959, v. 4, № 5, p. 269—279.
3. Вернадский В. И., Курбатов С. М. В кн.: Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Под ред. С. М. Курбатов и В. И. Вернадского. Изд. 4-е. Л.—М., ОНТИ СССР НКТП, 1937, с. 303.
4. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., «Наука», 1970. 283 с.
5. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. В кн.: Породообразующие минералы. Т. 4. Пер. с англ. Под ред. В. П. Петрова. М., «Мир», 1966, с. 386—393.
6. Гвахария Г. В., ДАН СССР, 1972, т. 205, № 1, с. 179—180.
7. Пигузова Л. И. В кн.: Природные сорбенты. М., «Наука», 1967, с. 166—188.
8. Пат. США 2988503 (1961).
9. Meier W. M. In: Zeolite structures. Proceedings of Conference on molecular sieves in London, 1967. London, Publ. Society of the Chem. Industry, 1968, p. 10—27.
10. Kamb W. B., Oke W. C., Am. Mineralogist, 1960, v. 45, p. 78.

11. К и р о в Г. Н., Ф и л и з о в а Л., Годишник Софийского ун-та, геолого-географический факультет, 1966, т. 59, № 1, с. 237—246.
12. V a u g h a n P. A., Acta Cryst., 1966, v. 21, № 6, p. 983—990.
13. V a r r e r R. M., «Brennstoff-Chemie», 1954, Bd. 35, № 21/22, S. 325—334.
14. S t a r p l e s L. M., G a r d J. A., Min. Mag., 1959, v. 32, № 247, p. 261—281.
15. V a r r e r R. M., M a k k i M. B., Canad. J. Chem., 1964, v. 42, p. 1481—1487.
16. Б е л и ц к и й И. А., Б у к и н Г. В., ДАН СССР, 1968, т. 178, № 1, с. 169—172.
17. Г в а х а р и я Г. В., Б а т н а ш в и л и Т. В. Термоаналитические исследования в современной минералогии. М., «Наука», 1970. 224 с.
18. Б а т н а ш в и л и Т. В. «Труды АН Груз. ССР», геологический институт, 1972, новая сер., вып. 29, с. 5—80.
19. W e i g e l O., S t e i n h o f f S., Z. Kristallogr., 1925, Bd. 61, S. 125—154.
20. Б е л и ц к и й И. А. Кандидатская диссертация. Новосибирск, НГУ, 1968.
21. Щ е р б а т ю к Н. Е. Кандидатская диссертация. Владивосток, ДВГУ, 1968.
22. S t r u p z H., «Naturwissenschaften», 1960, Bd. 47, S. 59.
23. V a r r e r R. M., L a n g l e y D. A., J. Chem. Soc., 1958, p. 3811—3816.
24. M e i e r W. M., Z. Kristallogr., 1961, Bd. 115, S. 439—450.
25. Б о г д а н о в а В. И., Б е л и ц к и й И. А., «Геология и геофизика», 1968, № 4, с. 44—53.
26. К о р ы т к о в а Э. Н. Кандидатская диссертация. Л., ИХС АН СССР, 1965.
27. Z o l t a i T., B u e r g e r M. J., Z. Kristallogr., 1960, Bd. 114, S. 1—8.
28. Щ е р б а т ю к Н. Е. и др. Авт. свид. № 256756; Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 35.
29. Пат. США 2924567 (1960).
30. F r y s i n g e n I. R., «Nature», 1962, v. 194, p. 351—353.
31. Пат. США 3287281 (1966).
32. N e l s o n J. L., A l k i r e G. J., M e r c e r B. W. I and EC, ser. Proc. Desing a. Develop., 1964, v. 3, № 2, p. 143—148.
33. Chem. Eng. News, 1968, v. 46, № 35, p. 23, 39.
34. Яп. пат. 43311 (1968).
35. Пат. США 2971993 (1961).
36. W e i s e P. B., M i a l e J. N., C h e n N. Y., J. Catalysis, 1965, v. 4, № 4, p. 527—529.
37. W e i s e P. B., M i a l e J. N., C h e n N. Y., J. Catalysis, 1966, v. 6, № 2, p. 278—287.
38. Пат. США 3140253 (1964).
39. С т о р м о н т Д. Н., «Труды ЦНИИТЭнефтегаз», сер. нефтепереработка, вып. 6, с. 27—29.
40. М и р с к и й Я. В. и др., «Труды ГрозНИИ», сер. нефтехимия, 1967, вып. 23, с. 205—213.
41. M i n a t o H., «Koatsu Gasu», 1968, v. 5, p. 536.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ

В начале 50-х годов фирмой Linde Union Carbide Corp. (США) в промышленных масштабах было освоено производство низкокремнеземных цеолитов NaA и NaX ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \div 3$) общего назначения. Существенным недостатком их является ограниченная стабильность структуры в кислых средах ($\text{pH} < 5$); поэтому такие цеолиты нашли применение в качестве адсорбентов. 60-е годы ознаменовались разработкой лабораторного синтеза и производством высококремнеземных цеолитов (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4 \div 10$), используемых в каталитических процессах. К 1968 г. стало известно более 50 синтетических цеолитов разных марок.

По номенклатуре синтетических высококремнеземных цеолитов тип решетки и ее структуру принято обозначать следующими буквами: Y (аналог природного фожазита), M (морденит), Э (эрионит или T—по номенклатуре США), L, Ш (шабазит) и др. Катионы цеолита обозначаются символом элемента — Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} , а сами цеолиты — NaY, NaM, NaKЭ и др. Интерес к высококремнеземным цеолитам особенно возрос после выявления их повышенной стабильности к действию температуры, водяного пара и кислот. Такими свойствами, например, обладает синтетический морденит.

Ферсман [1, с. 642], исследуя природные цеолиты, еще в 1916 г. определил их в группу щелочных и щелочноземельных солей алюмокремниевых кислот с цеолитносвязанной водой. Современная химия алюмосиликатов, их синтез и физико-химические исследования полностью подтвердили правильность такого воззрения. В 1937 г. Курнаков с соавт. [2] при низкой температуре в щелочной и нейтральной средах получил аморфные и кристаллические алюмосиликаты (пермутиты), проявляющие ионообменные свойства.

Из работ Баррера [3] в 1948 г. впервые стало известно о синтетическом высококремнеземном цеолите Na-мордените, полученном при повышенных температуре и давлении. Позднее [4] появились сведения о синтезе цеолитов в условиях сравнительно низких температур (около 100 °C), что открыло путь к производству их в промышленных условиях.

С 1958 г. в Советском Союзе широким фронтом ведутся исследования по синтезу низко- и высококремнеземных цеолитов. Большое значение в развитии теоретических основ синтеза и разработки методов получения высококремнеземных цеолитов имеют работы

Баррера [3, 5], Мильтона [6], Брека [7—10], Керра [11, 12], Сэнда [13, 14], Жданова [15, 16], Дубинина [27, 18], Белова [19, с. 38—52], Неймарка [20, 21], Сендерова [22, 23, с. 81—155], Липкинда [24—26], Мирского [17, с. 63—67; 28, с. 12—15; 29], Николиной [30—32], Максимовой [33], а также [32, 34—37] и др.

В данной главе изложены общие вопросы синтеза, процессы ионного обмена, физико-химические, адсорбционные свойства и стабильность высококремнеземных цеолитов к действию температуры и водяного пара. Только в отдельных случаях высококремнеземный цеолит NaY (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4 \div 5,5$) рассматривается в сравнении со среднекремнеземным NaX (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,3 \div 3,0$), так как по некоторым свойствам они близки.

Синтез высококремнеземных цеолитов различной структуры

Основными стадиями синтеза цеолитов являются следующие: приготовление рабочих растворов (кремнезоля, алюмината натрия, едкого натра или кали); соосаждение щелочного алюмосиликагидрогеля; гомогенизация алюмосиликагидрогеля до однородной по составу массы; кристаллизация гидрогелей в щелочной среде. Кристаллическую массу фильтруют от маточного раствора, отмывают от продуктов реакции и подвергают термической обработке. Процессы соосаждения, гомогенизации и кристаллизации проводят непосредственно в кристаллизаторе.

Соосаждение щелочного алюмосиликагидрогеля. В качестве исходных реагентов применяют силикат натрия (жидкое стекло), двуокись кремния, кремнезоль, алюминат натрия и едкие щелочи (NaOH или KOH). Смесь, образующаяся при сливании в строго заданных соотношениях рабочих растворов силиката и алюмината натрия, коагулирует в кислой или щелочной среде с образованием рыхлого гелеобразного осадка — алюмосиликагидрогеля. В его состав входят Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 и H_2O . Взаимодействие щелочных растворов протекает через образование коллоидных алюмокремневых соединений. Небольшое повышение температуры (на 2—3 °C), наблюдаемое при гелеобразовании, указывает на протекание химического взаимодействия реагентов с образованием смеси, близкой по составу и свойствам к пермутитоподобному веществу [37]. С помощью спектроскопических методов анализа было установлено, что в исходных растворах силикатов и алюминатов, участвующих в соосаждении алюмосиликагидрогеля, присутствуют тетраэдрические гидроксिलированные ионы кремния, которые, вероятно, оказывают стимулирующее действие на образование зародышей кристаллов в процессе кристаллизации [38].

Гомогенизация суспензии натриевого алюмосиликагидрогеля проводится в аппарате с пропеллерной или турбинной мешалкой. Состав реакционной массы, как правило, определяется молярным отношением основных окислов: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и

$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Содержание двуокиси кремния в паре $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в отмытом от солей (продуктов реакции) алюмосиликагидрогеле является переменной величиной. В то же время в алюмосиликагидрогеле соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ является постоянным (близким к единице), несмотря на изменение состава реакционной жидкой среды. Химическое взаимодействие гидроокисей происходит, очевидно, в результате компенсации избыточного отрицательного заряда присутствующих тетраэдров $(\text{AlO}_4)^{5-}$ положительным зарядом иона натрия. Причиной является амфотерность алюминия, т. е. его способность иметь в щелочной среде ($\text{pH} > 10$) алюминатную структуру, входить в состав цеолита в роли аниона (в роли катиона выступает натрий). Структура алюмосиликагидрогеля рассматривается с позиций общепринятой теории корпускулярного строения (глобула, интермицеллярная жидкость), основанной на электронно-микроскопических наблюдениях [39].

Кристаллизация щелочного алюмосиликагидрогеля. Важнейшими факторами в процессе кристаллизации при получении Na-цеолита являются следующие: концентрация щелочи (NaOH, KOH) в реакционной среде, мольные отношения реагирующих компонентов и формула состава алюмосиликагидрогеля, которую принято выражать в окислах: $a\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (a, n, x — переменные величины) [26, 33, 36]. Каждый компонент алюмосиликагидрогеля в синтезе играет самостоятельную роль, например в реакционной среде замещением только одного компонента — натрия (Na^+) на калий (K^+) получают цеолит L гексагональной структуры вместо цеолита типа Y совершенно иной кубической структуры [7]. Причину такого резкого изменения структуры цеолита авторы объясняют доминирующим влиянием различной природы гидратированных катионов щелочных металлов на синтез цеолита.

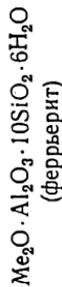
Скорость процесса кристаллизации зависит также от температуры: при комнатной температуре этот процесс может проходить месяцами, а при 100°C — всего несколько часов (или еще быстрее). Визуально можно наблюдать процесс самопроизвольного уплотнения «рыхлого осадка» на дне реактора по мере образования кристаллов. Увеличение концентрации Na_2O с 0,8 до 1,07 моль/л ускоряет кристаллизацию при 80°C в 2—3 раза [33]. При дальнейшем возрастании щелочности среды могут образоваться цеолиты типа NaP, т. е. неустойчивой и нежелательной структуры (см. стр. 51). Чтобы избежать этого снижают температуру, уменьшают продолжительность кристаллизации и т. д. [12].

Для получения цеолита той или иной структуры предварительно определяют оптимальную щелочность среды, влияющую на размер кристаллов, — чем выше концентрация NaOH, тем мельче кристаллы. На размер кристаллов влияют и технологические факторы: температура, концентрация исходных гелеобразующих растворов и др. [37]. Размеры кристаллов промышленных цеолитов не превышают 12 мкм. Мелкие кристаллы образуются при пересыщении реакционной среды реагирующими компонентами; крупные кристаллы выращиваются преимущественно из разбавленных раство-

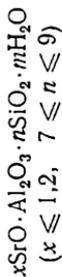
Тип и состав цеолита	Исходные реагенты и состав реакционной массы (мольные отношения)	Температура и продолжительность	Литература
$(\text{NaK})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Кремнезоль, алюминат натрия и КОН: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0,58;$ $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 0,34$	95—99 °С; ~70 ч	42
$0,6\text{K}_2\text{O} \cdot 0,4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,7\text{SiO}_2 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$	2. Э р н о н и т ы Осажденный крамезем, алюминат натрия, КОН, фосфат натрия: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24;$ $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 0,25;$ $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0,50;$ $\text{H}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 53;$ $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2$	98 °С; 103 ч	55
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = (6 + 7) n\text{H}_2\text{O}$ (офретиит)	Кремнезоль, алюминат натрия, КОН: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20, \text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 0,25;$ при изменении: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10, \text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 16$	100—150 °С; от 1—5 дней до 16 ч	54

3. Цеолит типа L

$0,88\text{K}_2\text{O} \cdot 0,12\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,2\text{SiO}_2 \cdot 6,3\text{H}_2\text{O}$	Смесь пасты тонкодисперсной SiO_2 с раствором KNa -алюмината:	97°C ; 180 ч	31
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 - 28;$ $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0,3 \div 0,5;$ $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 0,26 \div 1,0;$ $\text{H}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 15 \div 51$		
	4. Ф о ж а з и т ы		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,3 \div 2,8) \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Метасиликат натрия (без дополнительной щелочи), алюминат натрия:	$\sim 100^\circ\text{C}$; 1,5 ч	44
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5;$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,9 \text{ (водная среда)}$		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3,7 \div 3,9) \text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Силикат натрия, алюминат натрия: (кристаллизация в гранулах без связующего)	100°C ; 18 ч	29, 45
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,2 \div 8,0;$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,3 \div 0,4$		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4,5 \div 5,6) \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Кремнезоль, алюминат натрия, NaOH :	$90 - 100^\circ\text{C}$, ≤ 70 ч; 120°C , 12 ч	9, 35, 36, 48
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 \div 25;$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,40 \div 0,60;$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 20 \div 50$		
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3,2 \div 5,8) \text{SiO}_2 \cdot \leq 9\text{H}_2\text{O}$	SiO_2 (прокаленная при $93 - 649^\circ\text{C}$ и измельченная до частиц $0,01 - 10$ мк), алюминат натрия:	$110 - 90^\circ\text{C}$; 3—72 ч	50, 51
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8 \div 10;$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,30 \div 0,36;$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$ или $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10 \div 20;$ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,25 \div 1$ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 5,8 \div 17,5$		



В. Кремнезоль, гели гидроокисей Al и Sr взяты в соотно- 340—380 °С; 3—8 дней
шения:



Оптимальный выход цеолита состава
 $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ равен 80%

57



А. Смесь воздушно-сухих гидроокисей Al, Si и Li с соот- 290 °С; 15 дней
ношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8 \div 18$

Б. Смесь гидроокисей:

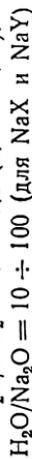
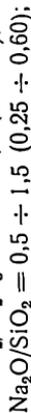
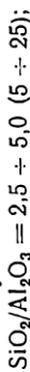


58

6. Клиноптилолит

7. Цеолиты типа X, Y, морденит

Коллоидная двуокись кремния, метасиликат натрия и гид-
роокись алюминия как матрица, нанесенная на инерт-
ную поверхность. В реакционной массе соотношение
компонентов следующее:



Отношения тех же компонентов для морденита: 8—12;
0,1—5 и 40—100

93—315 °С; 1—24 ч

59

260 °С; 12 ч

ров. В лабораторных условиях методом введения силиката натрия в алюминат натрия удалось вырастить кристаллы цеолитов типа NaA и как примесь NaX с размером частиц 35—40 мкм [40].

Получены также отдельные крупные кристаллы цеолитов типа NaA и NaX размером до 140 мкм [41] наряду с кристаллами 30—60 мкм. В этом случае для синтеза применены растворы алюмината и метасиликата натрия и триэтаноламин, используемый в качестве стабилизатора для поддержания однородной по щелочности среды при кристаллизации. Рост кристаллов происходит при 85—100 °С в течение 2—3 недель для цеолита NaA и за 3—5 недель — для NaX.

Для обеспечения фазовой чистоты и заданной структуры цеолита важно строго соблюдать технологический режим процесса. В настоящее время существует много методов получения высококремнеземных цеолитов различной структуры. В табл. 7 приводятся условия кристаллизации наиболее характерных цеолитов, содержащих от 3,5 до 11 моль SiO₂. Условия эти зависят от температуры, давления и химического состава реакционной среды.

В примере 1 показаны условия низкотемпературной кристаллизации (~100 °С) шабазита в NaK-форме с использованием кремнезоля как источника двуокиси кремния [42]. В синтезе Na-шабазита (типа E) с переменным мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃, равным 4 ÷ 5 (в табл. не показано), вместо кремнезоля впервые используется дисперсная двуокись кремния [43].

В примере 2 показаны условия синтеза оффретита — цеолита, близкого по структуре к эриониту, не отличающегося от него более крупными входными порами.

В примере 3 даны условия синтеза цеолита типа L. В качестве кремнийсодержащего сырья используют тонкодисперсную двуокись кремния [31]. В работе [56] показаны условия получения цеолита типа L кремнезольным методом.

Обращает на себя внимание малая продолжительность кристаллизации (пример 4) цеолита NaX (1,5 ч) при использовании метасиликата вместо силиката натрия (жидкого стекла) [44] в качестве источника SiO₂. Однако применение метасиликата выгодно лишь в том случае, если он является отходом производства.

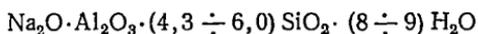
Оригинальным способом является синтез цеолитов в присутствии фосфатов [55], что дает возможность увеличить относительную щелочность среды при кристаллизации. В качестве кремнезольного сырья используются непосредственно щелочные силикаты (жидкое стекло), а не выделенная из них кремниевая кислота или ее золь, что упрощает процесс получения высококремнеземного цеолита.

Цеолиты, получаемые в виде мелкокристаллических порошков, не могут применяться в нефтепереработке и нефтехимии: обычно их формуют в виде таблеток, шариков и микросфер. Однако используемые при этом в качестве связующего пластические добавки ухудшают адсорбционные и каталитические свойства цеолитов. В настоящее время разработаны методы кристаллизации гранул заданного раз-

мера, сформованных непосредственно из реакционной массы. Эти гранулы перед кристаллизацией обрабатывают раствором щелочи или силиката натрия и выдерживают 24 ч при 60 °С. В реакционной массе содержание сухого вещества ~50% (пример 4). В результате кристаллизации (гидротермальной конверсии твердого тела) получают сростки кристаллов. Кристаллические гранулы в дальнейшем промывают, сушат и прокаливают. Таким образом, цеолиты, полученные без связующего, имеют достаточно высокую механическую прочность [29, 45].

Такие фирмы США, как Minerals and Chemical Corp., Engelhard Minerals and Chemical Corp., Grace Co. and oth. и другие, используют для кристаллизации гранулированную аморфную массу без ввода связующего [10, 46, 47]. Фирма Grace производит агломерированные цеолиты (частицы 50—200 мкм) без связующего, с применением распылительной сушки и высокой температуры. Такие цеолиты — молекулярные сита — пригодны для адсорбционных и каталитических процессов, проводимых в кипящем слое [46].

Цеолит типа NaY, широко применяемый в различных отраслях промышленности, имеет следующий состав [9, 10, 26, 29, 35]:



В примерах табл. 7 показаны методы синтеза этого цеолита с использованием различных видов сырья — кремнезоля, двуокиси кремния и каолина. Кремнезольный метод позволяет получать цеолит с 100%-ной фазовой чистотой при значительно сниженном расходе кремнезоля (табл. 8) — мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ снижается с 27 до 8 [10]. Для получения цеолита NaY высокой фазовой чистоты при пониженном расходе кремнезоля алюмокремниевый гель подвергают старению при 20 °С. По мере старения достигалось равновесие между гелем и маточным раствором. Вследствие пересыщенности жидкой фазы кремнийсодержащими компонентами образование зародышей (ядер) кристаллов начиналось еще во время приготовления алюмосиликагидрогеля [7].

Таблица 8. Влияние химического состава алюмосиликагидрогеля на фазовый и химический состав цеолита [10]

Химический состав алюмосиликагидрогеля			Фазовый состав, %	Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$		
0,40	10	40	92	5,0
0,40	20	40	92	5,0
0,42	27	33	100	5,1
0,30	8	40	100	5,2
0,30	10	40	95	5,6

Из [49] известна возможность получения NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,4$) кристаллизацией алюмосиликагидрогеля с низким мольным соотношением ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \div 8$) в реакционной массе, близким к получаемому цеолиту.

Другой промышленный метод (пример 4, табл. 7) основан на использовании высокодисперсной активной двуокиси кремния с размером частиц 0,01—10 мкм, предварительно термообработанной [50, 51]. Это старение геля, предшествующее процессу кристаллизации (80—110 °С, 60—12 ч), проводят при 40 °С в течение 1—6 ч. Установлено, что цеолит, полученный без старения геля, состоял из 63% NaY и 37% аморфной массы, а после 24 ч старения содержание NaY достигало 93% [50, 51]. Цеолит NaY (шифр Z-14HS) имел состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Преимущество метода кристаллизации со стадией старения геля состоит в том, что при последующем процессе роста кристаллов исключаются побочные реакции и перекристаллизация. Кроме того, в результате термообработки вод-

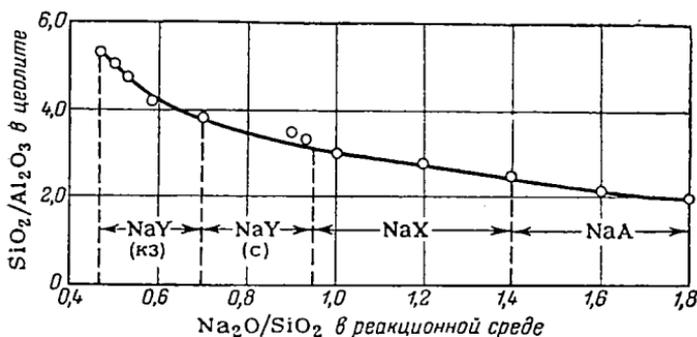


Рис. 4. Зависимость химического состава цеолита от щелочности реакционной среды при кристаллизации:

NaY(кз) — цеолит, получаемый кремнезольным методом; NaY(с) — цеолит, получаемый силикатным методом.

ной двуокиси кремния (при 95 °С и выше) снижаются расходы щелочи и SiO_2 (в 2—2,5 раза) и обеспечивается высокое содержание SiO_2 в цеолите NaY [50, 51]. Термообработка, по-видимому, путем дегидроксилирования поверхности частиц изменяет структуру двуокиси кремния, что повышает ее реакционную способность.

На рис. 4 показан график зависимости химического состава получаемых цеолитов кубической структуры (типа Y, X и A) от повышения щелочности реакционной среды при кристаллизации ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) [36, 48]. Высококремнезёмные цеолиты типа Y ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \cong 5$) кристаллизуются в области с наименьшей щелочностью среды и наибольшей насыщенностью ее двуокисью кремния.

Выбор источника двуокиси кремния для синтеза высококремнезёмных цеолитов остается актуальным до настоящего времени. В этих целях исследовали влияние размера коллоидных глобул кремнезёмного сырья на получаемый состав цеолита NaY [26]. Из данных табл. 9 видно, что размеры глобул SiO_2 , используемых при приготовлении алюмосиликагидрогеля, оказывают заметное влияние на распределение окислов между твердой и жидкой фазами, на соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите и на его адсорбционные свой-

ства. При среднем размере частиц 75—150 Å получен высококачественный цеолит NaY.

Таблица 9. Кристаллизация цеолита типа NaY с использованием разного кремнийсодержащего сырья [26]

Источник получения SiO ₂	Диаметр глобул, Å	Содержание SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в исходном геле		Адсорбционная способность цеолита по парам, %		Мольное соотношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ в цеолите
		твердая фаза	интермиделлярная жидкость	воды (p/p _s < 1)	бензина (p/p _s = 100)	
Крупнопористый силикагель	65	6,2	95	25,0	25,5	3,70
Кремнезоль О	75	8,2	65	27,0	28,0	4,45
Кремнезоль К	135	11,0	25	28,0	28,0	4,55
Аэросил-175	150	6,5	100	25,0	26,0	4,2
Силохром-3	235	17,0	6,0	16,0	20,0	5,4
Силохром-1	1500	73,0	3,5	12,0	15,5	5,5

Детально исследован синтез цеолита Na-морденита орторомбической структуры [13, 14, 23, с. 85—116, 24, 25]. Авторами получен синтетический морденит, обладающий свойствами широкопористого цеолита с диаметром пор 7 Å, в отличие от узкопористого природного и синтетического морденита (диаметр пор 4—4,5 Å). Получение цеолита такого качества открыло путь к промышленному использованию его в адсорбционных и каталитических процессах. В примере 5 (см. табл. 7) даны условия синтеза Na-морденита, при которых используют гидроокись кремния в форме шариков, что упрощает технологию получения цеолита [25]. Феррьерит, редкий природный высококислотостойкий цеолит, синтезируют в Sr-форме [57].

Оригинальным методом синтеза цеолитов различных марок (А, X, Y и морденита) является так называемая протяженная кристаллизация, или кристаллизация в тонком слое (пример 7 в табл. 7). Процесс протекает на твердой поверхности гидроокиси алюминия, на которую наносится слой силикагидрогеля толщиной 5—50 мг/см². Гидроокись алюминия предварительно либо формуют, либо наносят на инертную поверхность (например, на алюминиевую или другую сетку). Кристаллы, выращенные на поверхности такой матрицы, промывают и декатионируют, т. е. обрабатывают обычными способами. По сообщению авторов [59], адсорбенты и катализаторы, имеющие протяженную структуру, отличаются лучшей селективностью. Кроме того, такая структура облегчает контроль в случае быстрого теплообмена в условиях экзо- и эндотермических реакций.

В последнее время синтезированы новые высококремнеземные цеолиты. Среди них — широкопористый литиевый фожазит (ZSM-3), цеолиты с тетраалкиламмониевыми основаниями под шифрами ZSM-4, Ω, α, β и др. (табл. 10). Цеолит типа Ω относится к высококремнеземным (мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ = 6 ÷ 12) [133]. Представляет интерес цеолит ZK-21, в решетку

которого введен фосфатный ион. Присутствие в реакционной среде малых количеств фосфата способствует повышению отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите вследствие образования комплексного соединения фосфата с алюминием. Цеолит, содержащий фосфор, адсорбирует циклогексан, *n*-гексан и воду [60].

Таблица 10. Новые синтетические цеолиты [8]

Условное обозначение	Состав	Структура
ZSM-3*	$(0,3 \div 0,8) \text{LiO}_2 \cdot (0,7 \div 0,2) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,8 \div 4,5) \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Тип фожазита
ZSM-4*	$(0,5 \div 0,01) \overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_4 \cdot (0,5 \div 0,99) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6 \div 15) \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Кубическая; $a_0 = 22,2 \text{ \AA}$
Цеолит Ω	$0,7\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_4 \cdot (0,5 \div 1,5) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6 \div 12) \text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Гексагональная; $a_0 = 18,1$, $c = 7,59 \text{ \AA}$
Цеолит α^{**}	$(0,2 \div 0,5) \overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_4 \cdot (0,5 \div 0,8) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4,0 \div 7,0) \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Кубическая, тип А; $a_0 = 12,04 \text{ \AA}$
Цеолит β^*	$x\text{Na} (1,0 \pm 0,1 - x) \overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{AlO}_2 \cdot (5 \div 100) \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Кубическая; $a_0 = 12,04 \text{ \AA}$
Цеолит N-A**	$\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,5 \div 6,0) \text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Кубическая, тип А
ZK-21**	$1,0\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot \text{ZP}_2\text{O}_5$ $\left(y = 1,9 \div 4,5; \quad z = 0,01 \div \frac{y+2}{48} \right)$	Кубическая, тип А; $a_0 = 12,14 - 12,21 \text{ \AA}$

* Адсорбирует циклогексан.

** Адсорбирует *n*-гексан.

По мере разработки основных типов цеолитов в литературе появились краткие сведения о технологических схемах их производства [24; 26; 27, с. 63—67; 28, с. 12—15; 61—63]. Однако по способам, реализованным в промышленности, нам не удалось найти сопоставимых данных.

Примерный ассортимент высококремнеземных цеолитов, выпускаемых фирмами США, приведен в табл. 11.

Исследования и промышленное производство цеолитов широко ведутся в социалистических странах (ГДР, ЧССР и др.). В Советском Союзе также организовано промышленное производство цеолитов.

Механизм кристаллизации. Основными условиями синтеза кристаллических структур цеолита являются достаточно высокая реакционная способность исходных агентов — NaOH (KOH), алюминатов одновалентных металлов (NaAlO_2), метасиликата натрия (Na_2SiO_3) или поликремневых кислот ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), высокодисперсной двуокиси кремния и воды для образования металлоалюмосиликагидрогелей; щелочная реакционная среда (pH регулируется; практически он выше 10); низкая температура гидротермальной обработки под давле-

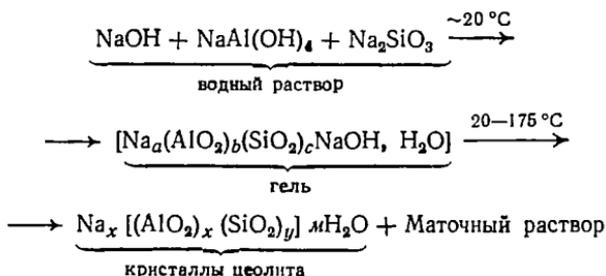
Таблица 11. Высококремнеземные цеолиты в промышленности и исследованиях США

Шифр, торговая марка	Тип цеолита	Сыпцовая решетка	Эффективный диаметр входного окна, Å	Состав цеолита	Литература
Union Carbide Corp.					
13X	NaX	Кубическая	9	$(0,9 \pm 0,2) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,4 \div 2,6) \text{SiO}_2 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$ $0,75\text{CaO} \cdot 0,25\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,4 \div 2,8) \text{SiO}_2 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$ $(0,91 \pm 0,2) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3 \div 6) \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NaK})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot (6 \div 7) \text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6,3 \div 7,2) \text{SiO}_2 \cdot (5 \div 6) \text{H}_2\text{O}$	6, 64
10X	CaX	То же	8		6, 64
SK-40	NaY	»	9—10		9, 10, 64
—	KNaL	Гексагональная	~8		7, 56
T	KNa-Эррионит	То же	5	65	
Davison Chemical					
(P3Э)X	(P3Э)X	Кубический	9—10	29,8 вес. % $(\text{P3Э})_2\text{O}_3$ (X—стандартный); 0,14 вес. % Na_2O	66
(P3Э)Y	(P3Э)Y	То же	9—10	17,9 вес. % $(\text{P3Э})_2\text{O}_3$ (X—стандартный); 0,062 вес. % Na_2O	66
Z-14HS	HY (стабилизированный)	»	10—13	$[\text{xMe}]_n\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3,5 \div 7) \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 \div 1$, $y \leq 9$, n —валентность)	50, 51, 66, 67
Norton Co.					
Na-морденит	—	Ромбическая	4, 5	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (10 \div 11) \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $0,04\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $(\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 10$)	68, 69
H-морденит	H-морденит	То же	7		68, 69
Na-Зеолон	Морденит (модифицированный)	»	7		70
H-Зеолон	То же	»	9—10		71, 72

нием насыщенного водяного пара; высокая степень перенасыщения компонентов геля, позволяющая создать связи в строительных блоках — тетраэдрах (Al, Si)O₄, и зарождение большого числа ядер кристаллизации. Образование прочных связей в структуре цеолита в начальной стадии происходит в результате взаимодействия гидроксидов кремния и алюминия с выделением воды [37]. В присутствии катиона натрия алюминий входит в состав аниона, находясь в состоянии четверной координации (по кислороду), характерной для цеолита тетраэдрического строения. В структурах слоистых алюмосиликатов алюминий играет роль катиона в шестерной координации, не характерной для цеолитов, например для каолинита. Цеолит как химическое соединение относится к солям алюмокремниевых кислот тетраэдрического строения (Al, Si)O₄, в которых катионом может быть любой металл. Выявлена зависимость активности отдельных алюмокремниевых кислот в растворе от pH среды [22].

Активность SiO₂ по отношению к Al₂O₃ прямо пропорциональна кислотности реакционной среды. По теории Коржинского [73], цеолиты, богатые SiO₂, должны кристаллизоваться из более кислых растворов. При относительном уменьшении щелочности среды должен расти коэффициент активности SiO₂ и, следовательно, увеличиваться содержание SiO₂ в твердой фазе.

Сеңдеров [22], основываясь на работах Вернадского [74, с. 105], допускает возникновение в растворе промежуточных алюмокремниевых комплексов, предшествующих образованию цеолитов. Брек с соавт. [7] образование гомогенного геля и его кристаллизацию представил следующей схемой:



Вода из кристаллов может обратимо удаляться, так как не является структурным элементом, но в синтезе цеолита ее роль велика: по-видимому, она является одним из главных компонентов кристаллизующегося алюмокремнегидрогеля.

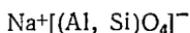
По мнению авторов [37, 40, 45, 75], зарождение и образование кристаллов происходит без активного участия интермицеллярной жидкости, играющей роль маточного раствора. Спектроскопические данные свидетельствуют об упорядочении структуры частиц силикагидрогеля еще до кристаллизации [38]. Показана возможность кристаллизации фожазита при 40—100 °С с использованием алюмосиликагидрогеля, отделившегося от маточного раствора [76]. Другие авторы [77, 78] утверждают, что для возникновения центров кристаллизации аморфный гель должен прежде раствориться в щелочном растворе, и только в интермицеллярной жидкости, образовавшейся из гелей, может наступить упорядочение структуры цеолита.

Способы получения ионообменных форм цеолитов и их формование

О подвижности катионов в синтетических алюмосиликатах (пермутитах) было известно давно — более 50 лет назад [79]. Обнаружена способность пермутита обратимо обменивать весь натрий на кальций [2], что сближает их с цеолитами. На миграцию катионов в аморфных алюмосиликатных и цеолитных катализаторах при изу-

чении отравляющего действия катионов щелочных металлов указывалось в работах [80, 81].

Синтетические цеолиты содержат подвижные ионы Na^+ , которые компенсируют в анионном алюмокремниевом каркасе его отрицательный заряд по известной схеме:



Ионы Na^+ обуславливают способность цеолитов обменивать их на катионы других металлов, которыми могут быть почти все металлы периодической системы элементов. Ионный обмен в большинстве случаев проходит легко и, как правило, — в растворах, когда решающее значение (в соответствии с законом действующих масс) имеет концентрация ионов в равновесной среде раствора. Однако обмен иона Na^+ возможен и в сухом тонкоразмолом цеолите, например в сухом эрионите легко проходил обмен ионов K^+ и Na^+ на ионы Ag^+ и Tl^+ [82].

Распространенный метод катионного обмена заключается в обработке кристаллического цеолита, отмытого от свободной щелочи, раствором соли. Обработку проводят в обычном аппарате с мешалкой для быстрого перемешивания порошка цеолита в виде суспензии (контактный способ). Другой метод обработки — на фильтре или в колонне (перколяцией) — заключается в пропускании раствора через слой порошка или прокаленные гранулы цеолита. Ионный обмен [83] гранулированного цеолита проводят при повышенной температуре и в течение более продолжительного времени, чем обмен в порошках. Контактный способ универсален для получения различных катионообменных форм цеолитов и гарантирует большую равномерность обмена катиона во всей массе цеолита.

На равновесие и скорость ионного обмена в цеолитах, а также на прочность связей катионов в структуре влияют следующие факторы: физико-химические свойства катиона, концентрация и степень диссоциации соли в равновесном растворе и радиус замещающего катиона (чем он меньше, тем больше скорость ионного обмена). В то же время скорость и степень обмена катиона Na^+ зависят от структуры и степени «открытости» решетки цеолита. Так, в цеолите NaA почти все ионы Na^+ находятся в одинаково активном положении для обмена. В цеолитах же NaX и NaY часть ионов Na^+ находится внутри, в труднодоступных малых полостях, и в этом случае для полного обмена в цеолите NaX иона Na^+ на ион Ca^+ необходимы большие избытки обмениваемого катиона в равновесной среде [84].

Реакции обмена на цеолитах, как правило, протекают при повышенной температуре ($\sim 100^\circ\text{C}$).

По Амфлетту [85, с. 68—90], вычисленные коэффициенты диффузии для ряда катионов (Ag , Co , Ni и др.) в цеолитах в 10^{-6} раз меньше соответствующих коэффициентов для ионообменных смол.

Ниже рассмотрены наиболее важные реакции ионного обмена, часто используемые на практике.

Декатионирование цеолитов. Подвижность катионов и большая стабильность алюмокремниевого скелета высококремнеземных цео-

литов к действию кислот дали возможность подвергать их декатионированию (получать кислотную форму), имеющему важное техническое значение. Для декатионирования чаще всего используют растворы аммонийных солей, создающие мягкие условия ионного обмена ($\text{pH} \sim 5$). Глубокое декатионирование цеолитов типа NaX и NaY (остаточное содержание $\text{Na}_2\text{O} < 2\%$) приводит к образованию нестабильной структуры цеолита, разрушающейся под действием даже невысокой температуры (см. табл. 18, образцы 3 и 14). Как и в общем случае обмена, небольшие количества натрия находятся в труднодоступных полостях цеолитной решетки (гексагональная призма, диаметр входного окна 2,5 Å), поэтому в цеолите NaY катион Na^+ полностью не подвергается обмену на катион аммония (радиус этого катиона 1,43 Å) — катион NH_4^+ не может проникнуть в малые полости. Цеолит NaY без разрушения структуры декатионируется на 85—90%, в то время как среднекремнеземный цеолит NaX — лишь на 35—40%, а низкокремнеземный цеолит NaA — всего на 10% [86]. Аналогичные данные получены другими авторами [21]. Об изменениях, происходящих в процессе декатионирования в структуре аммонийного цеолита, см. стр. 152 [87]. Глубоко декатионированная напряженная структура

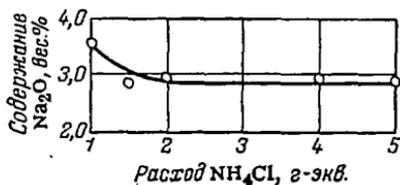


Рис. 5. Влияние количества NH_4Cl , взятого для декатионирования, на остаточное содержание Na_2O в цеолите типа Y.

может оставаться стабильной только при наличии остаточного цеолитносвязанного натрия (~ 3 вес. % Na_2O , или 0,2 г-экв), что показано на рис. 5 [48]. В то же время остаточная окись натрия, как всякая щелочь, может снижать термическую стабильность цеолита.

Поэтому в необходимых случаях применяется другой метод декатионирования, позволяющий получать высокостабильную декатионированную форму цеолита типа Y. Декатионирование осуществляется путем обмена ионов Na^+ в растворе сульфата аммония — в две стадии с промежуточным прокаливанием цеолита при 540 °C [88]. После первой стадии (обработка раствором соли) содержание Na_2O в цеолите снижается с 14 до 3 вес. %. Затем в процессе прокаливании ионы Na^+ мигрируют из малых полостей кристалла цеолита в большие и на второй стадии, когда произошел обмен ионов Na^+ на ионы NH_4^+ , остаточное содержание Na_2O снизилось до $< 1\%$. Для стабилизации структуры почти полностью декатионированного цеолита типа Y его прокаливают при 815 °C, после чего он становится ультрастабильным к действию температуры до 1000 °C [88].

Образование стабильного цеолита связано не только с практически полным декатионированием цеолита. Авторы [89] приводят данные изотопного обмена кислорода, полученные для цеолитов

Na⁺-формы. Так, при 600—650 °С кислород в тетраэдрической решетке цеолита оказался достаточно подвижным. Очевидно, в процессе термообработки происходят определенные структурные изменения в каркасе цеолита.

Во избежание разрушения цеолита NaY в условиях декатионирования применяют также раствор смеси сульфатов аммония и алюминия [67]. Степень обмена иона Na⁺ на ион NH₄⁺ зависит и от аниона используемой соли — так 93%-ная степень обмена ионов Na⁺ легче достигается при использовании растворов хлоридов или сульфатов аммония (1—30%-ные растворы; трехкратная обработка; продолжительность менее 1 ч) по сравнению с 77%-ной степенью обмена ионов Na⁺ с помощью карбонатов и нитратов аммония [90]. Для удаления остаточного натрия при декатионировании в конечной стадии промывки цеолита применяют подкисленную воду (pH 4,5) [91]. Таким образом, декатионирование, происходящее с образованием кислотной формы цеолита, является распространенным промышленным методом модифицирования главным образом высококремнеземных цеолитов.

Обмен катионов в цеолите на катионы металлов. Исследована реакция обмена ионов Na⁺ в цеолите типа Y. Полученные при этом результаты рассмотрены с учетом влияния отрицательно заряженной алюмокремниевой анионной решетки. Были использованы образцы, в которых ионы Na⁺ обменивались только в больших полостях цеолита на ионы других металлов I группы: степень обмена составляла 50%. Ряд селективности, полученный на цеолите типа Y, был следующим [92]: Cs > Rb > K > Na > Li. Как можно видеть, селективность отрицательно заряженной кристаллической решетки для обмена ионов щелочных металлов уменьшается по мере возрастания энергии их гидратации. На основании экспериментальных данных автор [92] делает вывод о том, что ионы в больших полостях цеолита типа Y находятся в гидратированном, подвижном состоянии.

В обзоре Шерри детально рассмотрены вопросы равновесного ионного обмена с использованием легких и тяжелых металлов и кинетика ионного обмена для цеолитов различной структуры [92].

Двухвалентные катионы широко применяются в цеолитном катализе, однако при этом не все ионы Na⁺ в цеолитах типа X и Y легко замещаются на катионы металлов II группы, почти в каждом случае необходимо отдельно подбирать условия ионного обмена. При 25 °С и выше в цеолите NaY ионы Na⁺ могут обмениваться на ионы Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ — соответственно на 72, 69 и 69%. Это значит, что из каждых 56 ионов Na⁺, находящихся в элементарной ячейке, 16 ионов, находящихся в малых полостях решетки цеолита (гексагональные призмы), не могут обмениваться на двухвалентные катионы. Авторы [93] объясняют большие трудности обмена цеолита NaY более низким зарядом его кристаллической решетки по сравнению с цеолитом NaX.

В цеолите NaY ионы Na^+ обмениваются на ионы лантаноидов и крупные органические ионы [$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и др.]. Из работ Шерри [92, 93] известны примеры, когда для получения цеолита LaX со степенью обмена 99% при 20 °C требуется 13 дней, а для LaY — 47 дней. В то же время для цеолитов типа X и Y при 25 и 82 °C 60% ионов Na (в больших полостях) обменивается на La^{3+} очень легко, с полным поглощением лантана из раствора. Обратный же обмен ионов La^{3+} на Na^+ весьма затруднителен: при 25 °C 16 ионов Na^+ в малых полостях не могут быть замещены на La^{3+} , а при 82 °C диффузия ускоряется лишь на немного [93]. При полном обмене ионов Na^+ на ионы La^{3+} ($r = 1,22 \text{ \AA}$) последние должны пройти через большие и малые полости цеолита. Однако благодаря большому размеру радиуса гидратированного иона La^{3+} , равному 3,96 Å [94], он не может войти в малую полость (эффективный диаметр 2,5—2,6 Å).

Селективность сорбции катионов не зависит от характера аниона в соли лантана. Цеолит NaY обладает меньшей ионообменной способностью по отношению к цеолиту NaX [93]. В цеолите типа X на ион La^{3+} приходится 9 моль H_2O , а в цеолите типа Y ~15 моль. Поэтому для дегидратации NaY требуются более жесткие условия обработки, чем для NaX. Этим объясняется замедленная скорость катионного обмена в цеолите с NaY.

Проводили исследования обмена иона Na^+ на ионы редкоземельных элементов $(\text{PЗЭ})^{3+}$ в цеолитах типа X и Y [95—97]. С целью интенсификации ионного обмена применен прием термообработки. На первой стадии — обработки цеолита NaY раствором нитрата лантана достигнут 68%-ный обмен ионов Na^+ на ионы La^{3+} . Чередование стадий (обработка раствором соли и прокаливание при 550 °C по 30 мин) позволило достичь практически полного ионного обмена [95].

При обмене ионов Na^+ на ионы $(\text{PЗЭ})^{3+}$ возможен гидролиз солей этих элементов и осаждение гидроксидов металлов, что может привести к «загрязнению» цеолита. Равновесная величина pH исходного цеолита ~10 ÷ 11, в то время как pH раствора соли редкоземельного элемента значительно ниже (4 ÷ 5), поэтому может выпасть осадок, состоящий из $(\text{PЗЭ})\text{OCl}$ и $(\text{PЗЭ})(\text{OH})_3$ [98]. Для растворения этого осадка рекомендуется обрабатывать прокаленный цеолит раствором кислого сульфата аммония (pH 3,5).

Процесс ионного обмена осуществляется по схеме непрерывного действия в контактной колонне с пятью секциями [99], разделенными перфорированными перегородками и оснащенными перемещающимися лопастями. Такой метод используется для приготовления цеолита $(\text{PЗЭ})\text{Y}$ из NH_4^+ -формы и обеспечивает полное использование из раствора соли $(\text{PЗЭ})\text{Cl}_3$ и образующегося при реакции NH_4Cl . Одновременно регулируется степень обмена одного катиона другим, что важно для приготовления катализатора. Кроме того, используется возможность проводить катионный обмен в суспензии цеолита с матрицей (SiO_2 и др.).

Из всех синтетических цеолитов особое место занимает морденит, так как он легко обменивает ионы Na^+ на H^+ в сильнокислой среде без заметного разрушения кристаллической решетки. Среди цеолитов — катионообменников — выделяется синтетический клиноптилолит в Li-форме. Он более селективен к иону Ce^+ по сравнению с NaX [58]. Кроме того, клиноптилолит обладает высокой адсорбционной способностью к иону Ce^+ , равной 1,16 мг-экв/г, в то время как для зеолона (модифицированного морденита) эта величина всего 0,37 мг-экв/г, а для природного клиноптилолита еще меньше — 0,19 мг-экв/г. Поэтому синтетический клиноптилолит нашел применение в ядерной химии. Он, адсорбируя радиоактивные катионы ^{144}Ce , может обезвреживать сточные воды [58].

Механизм ионного обмена на цеолитах аналогичен процессу на органических ионообменниках и рассматривается некоторыми исследователями как пример доннановского равновесия. Решетка цеолита отличается от структуры ионообменных смол большей термической стабильностью и не набухает.

Общие вопросы ионного обмена цеолитов и их свойства рассмотрены в обзорах [92, 100, 101].

Реакции ионного обмена имеют очень важное значение в получении катионных форм высококремнеземных цеолитов, в настоящее время широко применяемых в промышленности (см. гл. III — V).

В табл. 12 показаны условия ионного обмена высококремнеземных цеолитов.

Кристаллы цеолита размером 1—7 мкм, отмытые от излишней щелочи или солей, т. е. продукты катионного обмена, находят ограниченное использование в некоторых специальных областях техники. В частности, они применяются для хранения ускорителей вулканизации резиновых смесей (ускорители находятся в больших полостях цеолита как в «резервуаре»). С помощью цеолитов H-эрионита и HL получены резины, стойкие к агрессивным средам [108].

Выбор связующего и способы формования высококремнеземных цеолитов. Для использования в адсорбционных и каталитических процессах высококремнеземные цеолиты подвергаются формованию в таблетки, шарики или микросферы. На практике широко применяются методы гранулирования — путем введения в цеолиты пластичных связующих. Например, высококремнеземный цеолит подвергают деалюминированию. При деалюминировании Al переходит из ионного состояния в соль AlCl_3 , которая в частицах глины (связующее) высаживается в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$. Полученный таким методом катализатор крекинга имел повышенную активность [109].

Промышленная окись алюминия, взятая в количестве 15%, применяется в качестве связующего для формования цеолита CaY , используемого как катализатор изомеризации *n*-парафиновых углеводородов [110]. Для кислотостойких цеолитов типа морденита, обогащенных кремнием, наиболее подходящим связующим является цемент или двуокись кремния [111]. В техническом отношении значительно проще гранулировать цеолиты с помощью растворов кремниевой кислоты, содержащей, например, 10—40 вес. % SiO_2 , так

Т а б л и ц а 12. Способы получения высококремнеземных цеолитов в различных катионных формах

Полученная форма	Условия ионного обмена	Степень обмена Na ⁺ , %	Литература
Na-Ф о ж а з и т ы			
Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺	1-2 н. Растворы солей CaCl ₂ , MnCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂ ; расход 1,5 г-экв и больше; pH 4,5; 2—3-кратная обработка по 2 ч; 70—80 °С; перемешивание	98	48
Pt (или Pd) ²⁺	Разбавленный раствор соли [Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ вводят по каплям в быстро перемешиваемую суспензию цеолита в течение нескольких часов	≥0,25	102
La ³⁺	1 н. Раствор La(NO ₃) ₃ ; pH 4,5÷5,5; трехкратная обработка продолжительностью от 15 мин до 3 ч; 20—70 °С; промежуточное прокаливание при 140 и 500 °С; остаточное содержание 0,31—0,35 вес. % Na ₂ O	98	96
Y ³⁺	0,078 н. Раствор YCl ₃ ; pH 5; двукратная обработка по 2 ч; перемешивание	80	97
La ³⁺	0,03—0,06 н. Раствор LaCl ₃ ; pH 5÷5,4; двукратная обработка по 2 ч; перемешивание	90—91	97
Металлы II, III и VIII групп	Смесь хлоридов и аммониевых солей редкоземельных элементов; pH 2÷10; многократная обработка по 2—5 ч; 60—85 °С; обмену подвергались фожазиты в Na-форме в виде таблеток (4×4 мм), содержащие 20—80 вес. % связующего	80	83
KNa-Э р и о н и т			
H ⁺	0,006 н. Раствор HCl; расход 2 г-экв; pH 2,45; 98 °С; продолжительность 1 ч; перемешивание	90	42
H ⁺ (0,48 K ⁺)	0,025 н. Раствор HCl; расход 5 г-экв; обработка при 20 °С	52	103
KNAL			
NH ₄ ⁺ (KNa) ⁺	2 н. Раствор NH ₄ Cl; расход 3 г-экв; 5-кратная обработка при 20 °С; продолжительность 1 ч; перемешивание	>70	*
(HK) ⁺	0,01—0,025 н. Раствор HCl; pH 2—3; многократная обработка при 20 °С; перемешивание	50	104
Na-М о р д е н и т			
NH ₄ ⁺	5—7 н. Раствор NH ₄ Cl; 5-кратная обработка при 95—98 °С; продолжительность 2—3 ч; перемешивание	100	105
H ⁺	2 н. Раствор HCl; 98—208 °С; продолжительность 2 ч	100	68
Ca ²⁺	1 н. Раствор CaCl ₂ ; 95 °С; многократная обработка по 1,5 ч	98	106
(PЭ)NH ₄ ⁺	Раствор смеси хлоридов редкоземельных элементов (5 вес. %) и NH ₄ Cl (2 вес. %); 82 °С; отмывка от ионов хлора	97	107

* Из работ Л. И. Пигузовой.

как двуокись кремния проявляет максимальную инертность к непредельным углеводородам [112]. Для формования высококремнеземных цеолитов (морденита, эрионита и NaY) используют стабильный кремнезоль, не полимеризующийся в течение года [113]. Прочные гранулы цеолита получают, применяя в качестве связующего двуокись кремния (размер размолотых частиц 5—14 мкм). Максимальная прочность морденита и эрионита достигается введением SiO_2 в количестве 12—15%; при этом прочность возрастает с увеличением степени дисперсности SiO_2 . Дегидратированные гранулы Na-морденита имели механическую прочность при раздавливании 2,1 кгс/мм². После обработки соляной кислотой (для превращения в H-форму) прочность цеолита снижалась до 1,5 кгс/мм² [113]. При применении цеолитов в адсорберах или в реакторах с движущимся слоем требования, предъявляемые к прочности, ужесточаются. Этим требованиям отвечает в основном шарообразная форма цеолитов.

Фирма Norton Co (США) выпускает в качестве адсорбента zeolon 200 (модифицированный морденит) в виде таблеток размером 3,2 × 1,6 мм с кислотостойким связующим. Zeolon 900, применяемый как катализатор, формуют в прочные таблетки того же размера (но без связующего) или в микросферы размером 0,29 × 0,83 мм [71, 72]. Для формования морденита в H⁺-, (PЗЭ)³⁺- и Ca²⁺-формах используют алюмокремниевый гель, взятый в количестве 80—90% [114]. В особых случаях применяют способ прессования под давлением. Однако необходимо учитывать, что обработка цеолита под давлением до 280 кгс/см² (исходные частицы размером 10—0,01 мкм) уменьшает пористость в два раза, снижая при этом его адсорбционные свойства [115], а давление 15 000 кгс/см² может даже разрушить структуру цеолита NaX [116].

Таким образом, механическая прочность цеолитов зависит от их состава, качества связующего и способов формования. Чем больше SiO_2 в цеолите, тем труднее получить прочные гранулы при условии сохранения необходимой пористой структуры. Поэтому обычно больше затруднений бывает при подборе связующего для высококремнеземных цеолитов. Способ формования в каждом отдельном случае выбирается применительно к назначению цеолита.

Основные физико-химические и адсорбционные свойства цеолитов

Цеолиты построены из первичных строительных блоков чередующихся тетраэдров $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и SiO_4^{4-} , имеющих атомы O^{2-} на общих вершинах, что схематично показано на рис. 6 [117, 118]. Если принять, что все атомы кислорода делятся между двумя соседними алюмокремнекислородными тетраэдрами, то на каждый атом (Al или Si), находящийся в центре тетраэдра, приходится половина зарядов из окружающих четырех ионов кислорода. Таким образом, представленный фрагмент структуры цеолита является электронейтральным.

Белов [19, с. 38—52] считает строительным блоком преимущественно диортопаратетраэдр $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$, связанный общими кислородными вершинами, а не ортотетраэдр (SiO_4) , являющийся только соединительным звеном. Избыточный заряд в $(\text{AlO}_4)^{5-}$ компенсируется путем присоединения эквивалентных по заряду катионов натрия или другого элемента.

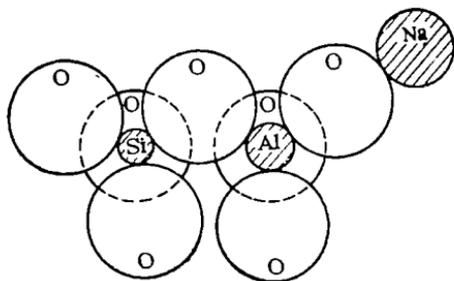


Рис. 6. Схема строения фрагмента алюмосиликатного каркаса цеолита и положения атома натрия.

Весьма стабильная структура цеолитов характеризуется наличием большого числа микроканалов и полостей размером в несколько ангстрем — т. е. соизмеримых с диаметром молекул многих веществ (2—15 Å, см. табл. 15, стр. 44). Поэтому цеолиты относят к тонкопористым телам, в которых атомы O занимают самый большой объем (~90%); сравнительно малый объем занимают атомы Al и Si и еще меньший — катионы Na^+ и др. Поэтому можно

представить, что стенки полостей и каналов цеолитов «выстланы» отрицательно заряженными кислородными атомами.

Другой особенностью структуры является то, что в обычном состоянии полости цеолитов заняты лабильно связанной водой,

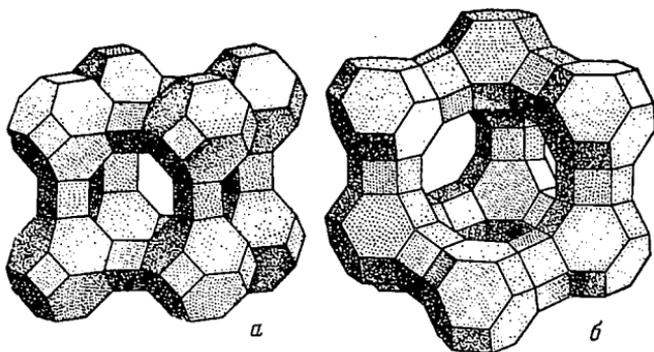


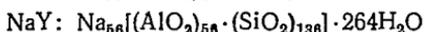
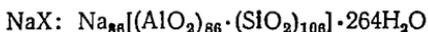
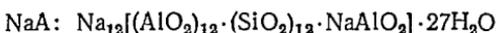
Рис. 7. Открытая структура из кубооктаэдров в цеолитах типа А (а) и фожазита (б):

Атомы Si и Al располагаются в вершинах четырех- и шестиугольников; атомы O не показаны.

сорбированной из атмосферы, в виде как бы замкнутого «водохранилища». Эта вода при нагревании полностью уходит, образуя громадное количество пустот, составляющее около 50% от объема кристалла. С повышением температуры дегидратации резко повышается коэффициент диффузии. Внутренние полости, образованные при нагревании цеолита, представляют собой активные участки, которые могут адсорбировать другие молекулы самой различной природы. Однако проникание молекул ограничено и регулируется

размерами входных отверстий — окон. На рис. 7 показаны большие полости цеолитов типа А и Х [119]. Авторы нашли, что катионы в структуре цеолита типа Х (или Y) могут занимать в элементарной ячейке два положения — S_I и S_{II} . Кроме малых полостей имеются большие полости с входными порами диаметром 8—9 Å [119].

Элементарные ячейки* цеолитов типа А, Х и Y имеют следующий состав [120]:



Авторы [121, 122] полагают, что катионы расположены в элементарной ячейке в разных местах, всего таких мест (позиций) 80, как это показано на рис. 8. Катионы связаны с решеткой кулоновскими силами. В цеолите типа Х в ячейке всего 86 катионов, расположенных вблизи стенок полостей цеолита: 16 внутри гексагональных призм (S_I), 32 на шестичленных кислородных кольцах (S_{II}) и 38 на четырехчленных кислородных кольцах (S_{III}); в цеолите типа Y таких катионов 56 — соответственно 16, 32 и 8 [120].

Предполагается, что в гидратированном цеолите катионы в больших полостях окружены координационной сферой из молекул воды. При обезвоживании катионы локализируются на стенках полостей. Это подтверждается более короткими связями Na—O в дегидратированном цеолите, чем в гидратированном [7, 120].

Анализ кристаллохимической структуры различных цеолитов и особенностей их взаимодействия с адсорбируемыми молекулами дан в работе [18]. В табл. 13 приведены литературные данные о расположении катионов в цеолитах различного состава. Авторы [18] делают вывод о том, что при переходе от цеолита NaA к KNaL средняя плотность катионов (c_d) в адсорбционном пространстве полостей уменьшается примерно в 5 раз, а число доступных катионов — в 9 раз. От расположения и числа катионов в полости зависят свойства цеолитов как молекулярных сит. Для уточнения эффективных диаметров входных окон в адсорбционное пространство цеолита используются в качестве адсорбтивов молекулярные «щупы» — молекулы веществ, имеющие различные критические диаметры (табл. 14).

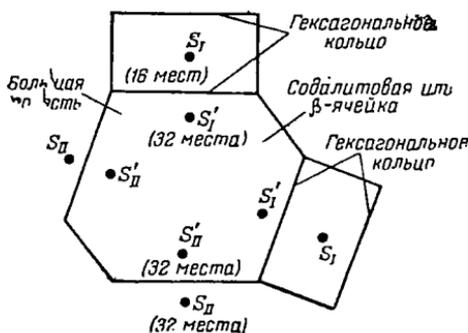


Рис. 8. Позиции катионов в элементарной ячейке цеолитов типа Х и Y.

* Элементарная ячейка — наименьший объем пространственной решетки кристалла, которому присущи все характерные структурные и физико-химические особенности.

Таблица 13. Расположение катионов в цеолитах различного типа [18]

N—общее число катионов, N_д—число доступных катионов, с_д—среднее число катионов.

Тип цеолита	Мольное соотношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Число катионов в одной полости		Объем одной полости, Å ³	с _д *	z**, ммоль/г
		N	N _д			
NaA	2	12	12	760	16	7,1
Na-Фожазиты	2,2—5	11,4—6,9	9,4—4,9	890	11—5,5	5,7—2,9
KNa-Шабазит	4	4	3	350	8,6	3,8
KNa-Эрионит	6,6	4	2	370	5,7	1,7
Na-Морденит	10	4	2	410***	4,9	1,3
KNa-Цеолит L	6	9	2	610	3,2	0,81

* с_д дано в расчете на 1 объем адсорбционного пространства (1000 Å³).

** z дано в расчете на дегидратированный цеолит.

*** За объем полости принята сумма объемов большого канала и открывающихся в него двух ниш.

Таблица 14. Молекулы-«щупы», используемые для измерения входных окон цеолитов — молекулярных сит

Тип цеолита	Мольное соотношение $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Эффективный диаметр входного окна, Å	Молекула адсорбтива	Критический диаметр молекулы адсорбтива, Å
KA*	2,0	3	Вода	2,7—3,2
NaA**	2,0	4,2	Бензол	6,5—6,8
NaX*	2,5	9,0	Трипропиламин	8,1—9,1
NaX**	2,5	9,0	Триперфторбутиламин	10,2
NaY*	4,5—5,0	9,0	1,3,5-Триэтилбензол	8,2—8,5
NaKЭ**	6,6	4,5—5,4	Бензол	6,5—6,8
NaM**	10	4,0	Бензол	6,5—6,8
NaM*	10	~7,0	Неопентан	6,8—7
HM*	10	~7,0	То же	6,8—7
HM*	10	9—10	Триперфторбутиламин	10,2
HY*	4,5—5,0	>10	Трифенилметанол	14,0
CaA**	2,0	5,0	Бензол	6,5—6,8
CaX*	2,5	8,0	Триэтиламин	8
CaX**	2,5	8,0	1,3,5-Триэтилбензол	8,2—8,5
KNaL*	6,2	9,0	Трипропиламин	8,1—9,1

* Адсорбирует.

** Не адсорбирует.

Диаметры каналов и больших полостей цеолитов изменяются примерно от 6 до 15 Å; диаметры входных окон полостей — от 3 до 10 Å и выше, включая модифицированные цеолиты. Такие размеры окон достаточны, чтобы внутрь больших полостей проходили углеводороды не только из легких, но и из тяжелых нефтяных фракций. Следует учесть, что эффективные диаметры окон цеолитов, как и эффективные размеры адсорбируемых ими молекул, не являются строго постоянными; они могут несколько изменяться и тем самым

ослаблять или усиливать действие цеолитов как молекулярных сит.

Некоторые адсорбционные свойства цеолитов. Внешний вид кристаллов цеолитов может быть самым различным. Снимки синтетических цеолитов типа А, X, Y, эрионита и морденита отечественного производства (ВНИИ НП и ГОБ) показаны на рис. 9. Микро-

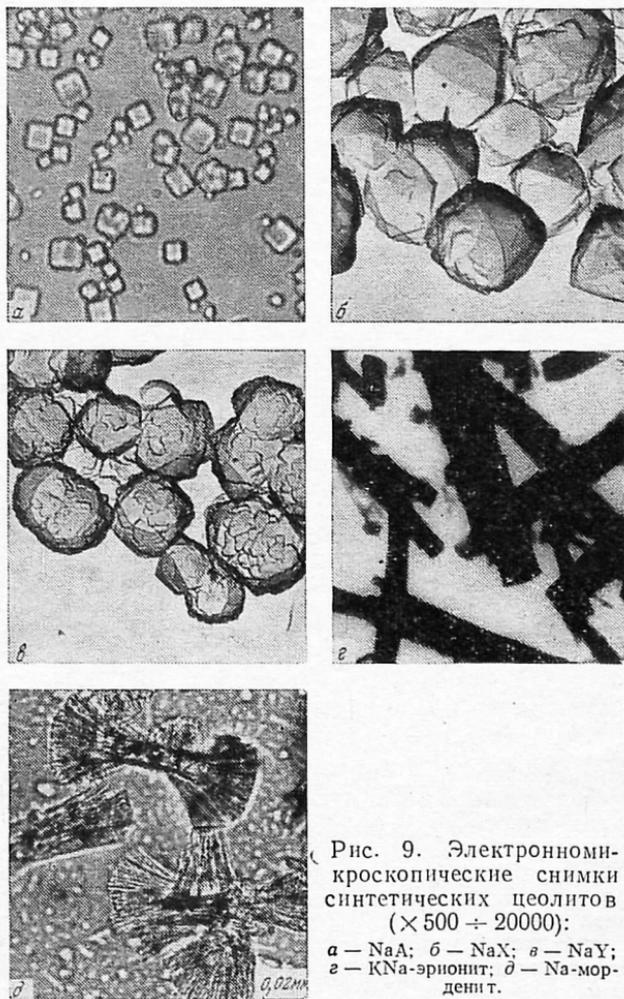


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки синтетических цеолитов ($\times 500 \div 20000$):

a — NaA; *б* — NaX; *в* — NaY;
г — KNa-эрионит; *д* — Na-морденит.

фотографии выполнены методом реплик на электронном микроскопе (В. С. Русанова, А. Е. Войцеховский).

Цеолиты кубической структуры. В табл. 15 приведены размеры различных молекул адсорбтивов, часто применяемых при исследовании цеолитов. Характеристика адсорбционных свойств цеолитов типа X и Y дана в табл. 16 [7, 9]. Близкая адсорбционная способность по трибутиламину на цеолитах NaX, NaY и CaY объясняется широкими порами близкого размера.

Таблица 15. Вещества, применяемые в качестве адсорбтивов, и размеры их молекул

Адсорбтив	Критический диаметр молекулы, Å	Длина молекулы, Å
Гелий	2,0	—
Водород	2,4	3,0
Ацетилен	2,4	—
Пары воды	2,7—3,1	3,2
Окись и двуокись углерода	2,8	4,1
Азот	3,0—3,64	4,09
Неон	3,2—3,96	—
Кислород	3,4—3,8	3,8
Аргон	3,4—3,84	—
Криптон	3,6—3,9	—
Аммиак	3,65—3,8	—
Сероуглерод	3,7	—
Метан	4,0—4,25	—
Этан	4,0—4,7	4,60
Окись этилена	4,2	—
Этилен	4,25—4,40	4,6—5,5
Ксенон	4,4	—
Ацетальдегид	4,4	—
Метилловый спирт	4,4	—
<i>n</i> -Гептан	4,3—4,9	11,5
Циклопропан	4,7—4,9	—
Этиловый спирт	4,7—5,1	5,9
<i>n</i> -Бутан	4,89	7,78
<i>n</i> -Пентан	4,89	9,04
<i>n</i> -Гексан	4,9	10,34
Пропан	4,9	6,52
Закись-окись азота	5,0	—
Пропилен	5,0	—
Бутен-1	5,1	5,6
Бутен-2	5,1	—
Тиофен	5,3	—
Диэтиловый эфир	5,1—5,9	—
Изобутан	5,6—5,9	—
Бутиловый спирт	5,8	—
Циклогексан	6,0—6,1	—
Бензол	6,5—6,8	5,7
Толуол	6,5—6,8	—
<i>n</i> -Ксилол	6,5—6,8	—
Четыреххлористый углерод	6,8—6,9	7,1
Тетраметилметан	6,8	7,0
<i>o</i> -Ксилол	6,0—7,4	—
Неопентан	7,0	7,08
<i>m</i> -Ксилол	7,0	—
Кумол	7,6	—
Триэтиламин	8,2—8,4	8,5
1,3,5-Триэтилбензол	8,2—8,5	—
Диперфторэтилпропиламин	8,7	—
Трипропиламин	9,1	—
Гексаэтилбензол	10,0	—
Триперфторбутиламин	11,5	—
Трифенилметанол	14,0	—
Углеводороды (техническая фракция 300—500 °С)	≈15,0	—

Т а б л и ц а 16. Характеристика предельной адсорбционной способности цеолитов типа CaX (84) и CaY (80) [7, 9]

Цифры в скобках после типа цеолита означают степень обмена ионов Na⁺

Адсорбтив	Критический диаметр, Å	Температура, °C	Давление, мм рт. ст.	Адсорбционная способность цеолитов, вес. %			
				NaX	CaX	NaY	CaY
H ₂ O	2,7	25	24	35,5	39,5	35,4	35,3
CO ₂	3,3	25	700	26,3	—	23,9	—
Ar	3,40	—183	700	41,8	43,7	38,9	43,1
O ₂	3,46	—183	700	35,6	37,6	—	35,8
Kr	3,60	—78	700	41,2	38,3	—	—
N ₂	3,64	—196	700	27,9	29,2	25,4	—
Ne	3,96	—78	700	72,6	71,0	—	—
n-C ₂ H ₁₆	4,3	25	205	18,4	—	14,9	—
C ₆ H ₁₂	6,0	25	45	19,6	—	—	—
C(CH ₃) ₄	6,2	25	700	15,7	15,3	—	—
(C ₂ F ₅) ₂ N(C ₃ F ₇)	7,7	25	43	52,1	48,7	—	52,9
(C ₂ F ₅) ₃ N	—	25	39	—	—	43,6	—
(C ₃ H ₇) ₃ N	8,1	25	3	22,9	1,8	—	21,6
(C ₄ H ₉) ₃ N	8,1	25	1	22,7	1,2	22,8	21,0
(C ₄ F ₉) ₃ N	10,2	25	0,7	1,4	1,6	3,5	0,8
	10,2	50	5,5	3,7	—	4,3	—

Цеолиты гексагональной структуры. В эту группу входят цеолиты типа L, шабазит и эрионит. Mg-, Zп- и Ва-формы цеолита L имеют пониженную адсорбционную способность по сравнению с его Са- и Na-формами [7]. После замены в цеолите типа KL половины щелочных катионов на атомы водорода (обработка 0,01—0,05 н. HCl) влагоемкость при $p/p_s = 0,1 \div 2,0$ возрастает на 35%, адсорбция по парам метилового спирта — на 55%; адсорбция по окислам азота при $p/p_s = 0,8$ достигает 38 г/100 г, а по парам бензола при $p/p_s = 0,11$ составляет 0,165 г/г [104]. Цеолит KL по этим показателям уступает цеолитам типа X и Y [48].

Синтетический шабазит исследован многими авторами [15, 123, 124]. Калиевый шабазит по сравнению с натриевым значительно меньше адсорбирует воду — всего 0,229 см³/г при $p/p_s = 0,5$ вместо 0,257 см³/г. Авторы [15] объясняют это различными местами, которые ионы K⁺ и Na⁺ занимают в решетке. Наблюдается неодинаковая доступность полостей K-, Na- и Са-шабазитов для молекул азота и аргона. Сведения об адсорбционных свойствах синтетического KNa-эрионита даны в работах [55, 65, 125]. Незначительные количества адсорбированного бензола на эрионите и шабазите свидетельствовали о малом эффективном диаметре входного окна (~5 Å). В то же время эрионит хорошо адсорбировал криптон, аргон, кислород, сероводород и сероуглерод.

В адсорбции и десорбции бензола, изопропилбензола и пиридина декатионированные цеолиты типа эрионита и типа Y не различались, о чем свидетельствует теплота адсорбции [126]:

	Цеолит НЭ	Цеолит НУ
Теплота адсорбции, ккал/моль		
бензола	15,0	15,0
изопропилбензола	20,8	21,0
пиридина	18,0	19,3

Цеолиты ромбической структуры. Наибольший практический интерес из них представляет морденит. У него суммарный объем полостей межрешеточного пространства в 1,7—2 раза меньше, чем у фожазита (28—33% против 56% от общего объема полостей на единицу количества цеолита). Изучены молекулярно-ситовые свойства узкопористого ($\sim 4,5 \text{ \AA}$) и широкопористого ($\sim 7 \text{ \AA}$) морденита [13, 14, 22, 23, с. 81—155; 68—72]. В Na-форме узкопористый морденит оказался хорошим адсорбентом газовых молекул, диаметр которых не превышал 5 \AA . Этот цеолит обладает разделительной способностью по отношению к газовым смесям ($\text{Ar} + \text{O}_2$ и др.) при -185°C и не сорбирует парафины нормального и изостроения.

По десорбционной ветви изотермы адсорбции бензола вычислена внешняя поверхность Na-морденита, равная $13,4 \text{ м}^2/\text{г}$; она оказалась близкой к внешней поверхности призматических волокон этого цеолита ($\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$), оцененной по электронно-микроскопическим данным [17].

В табл. 17 даны величины адсорбции в объеме полостей и на внешней поверхности Na-морденита.

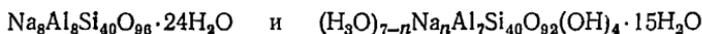
Таблица 17. Характеристика адсорбции в объеме полостей и на внешней поверхности Na-морденита (размер кристаллов $\sim 3 \text{ мкм}$)

Адсорбат	Адсорбция, ммоль/г		Отношение количества адсорбированного вещества на внешней поверхности и в объеме, %
	в объеме полостей	на внешней поверхности	
Азот	4,83	0,14	~ 3
Аргон	5,06	0,12	~ 2
Вода	7,98	0,15	~ 2

Из вычисленных соотношений количеств адсорбированного вещества на внешней поверхности и в объеме полостей найдено, что на поверхности кристаллов в среднем задерживается всего 2—3% адсорбата. Подобные показатели мало отличаются от найденных для синтетических фожазитов [17]. По аналогии с широкопористыми аморфными алюмосиликатами, некоторые исследователи характеризуют структуру дегидратированных микропористых цеолитов, цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов по удельной поверхности. Для этого используют обычно принятые методы БЭТ и получают удельную поверхность порядка тысяч квадратных метров на

1 г. В соответствии с теорией объемного заполнения, разработанной Дубининым [18], вычисленные величины адсорбции монослоев намного превышают предельные величины адсорбции (a_0) при отсутствии в цеолитах послойного заполнения и капиллярной конденсации паров в микропорах, по размерам соизмеримых с молекулами (10—15 Å и менее). Поэтому понятие об удельной поверхности для цеолитов (или цеолитсодержащих катализаторов) вообще не имеет физического смысла и не может служить для объективной оценки структурных характеристик.

В работе [127] исследовано адсорбционное равновесие на Na^+ - и H^+ -формы морденита фирмы Norton Co. Приведены формулы элементарных ячеек исходного и декатионированного морденита



где $0,5 < n < 1$. В декатионированной форме морденита помимо ионов $(\text{H}_3\text{O})^+$ вместо щелочного катиона присутствуют гидроксильные группы, образовавшиеся в результате процессов гидролиза. В качестве адсорбтивов использовали кислород, азот, аргон, *n*-пентан, изопентан, бензол и неогептан. Насыщение всего объема цеолита зависело от критического диаметра молекул. Выявлено, что независимо от Na^+ - или H^+ -формы цеолита его большие каналы заполняются бензолом (6,8 Å) и неопентаном (7,0 Å). В малых каналах процесс адсорбции ограничен величиной молекул, размеры которых меньше, чем молекулы *n*-бутана (4,89 Å). Размер входных каналов в мордените может изменяться под влиянием различных факторов, например широкопористый Na-морденит (7 Å), недостаточно отмытый от щелочи или взятый непосредственно после обработки щелочью, превращается в узкопористый (5 Å) [13].

Адсорбционные свойства зависят не только от структуры. В теории, развиваемой Киселевым [128, с. 49—55], устанавливается зависимость адсорбционных свойств от химического строения катионированных цеолитов. Автор отводит большую роль специфическому взаимодействию молекул адсорбата и поверхности адсорбента. Взаимодействие обусловлено, с одной стороны, геометрической структурой реагирующей молекулы и характером распределения электронной плотности, а с другой — особенностями химического строения не только каркаса цеолита, но и катионов, как модифицирующих компонентов. Для этого определяют различия в теплотах адсорбции цеолитов при небольших заполнениях не только для полярных молекул (диэтилового эфира), но и для неполярных (бензола, этилена и азота).

Для описания изотерм адсорбции для цеолитов-микропористых адсорбентов используется уравнение Дубинина [18]:

$$a = a_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right]$$

где $A = 2,30 RT \lg p_s/p$; E — характеристическая энергия адсорбции. Это уравнение позволяет определить предельные величины адсорбции a_0 и по ним оценить суммарный объем полостей адсорбента

$W_0 = a_0 v$ (v — мольный объем адсорбата). Данное уравнение применяется при степени заполнения адсорбционного пространства цеолитов от 0,2—0,3 до 1.

Стабильность высококремнеземных цеолитов при действии повышенной температуры и водяного пара

По аналогии с аморфным алюмосиликатом эксплуатационная характеристика чистых цеолитов определяется химическим составом и стабильностью структуры. Эти требования диктуются условиями

Таблица 18. Ориентировочные данные о стойкости цеолитов к действию температуры и водяного пара*

образцы	Химический состав цеолита		Стойкость цеолита		Литературный источник	
	тип, катонная форма цеолита	мольные отношения		в атмосфере воздуха, °C (продолжительность 2—3 ч)		в атмосфере водяного пара (100%-ного)
		$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$			
1	NaX	2,4—3,5	0,85—0,90	750	350 °C; 6 ч	48, 84
2	NaX	2,5	—	750	—	84
3	NH ₄ X	2,5	0,00	204	—	66
4	NH ₄ X (Z-14HS)**	2,5	<0,1	982	—	66
5	HX	2,5	0,25	<600	Нестабилен	48
6	CaX	2,7	—	800	—	84
7	MgX	2,5	—	843	—	66
8	NiX	2,4	0,47	700	—	129
9	(P3Э) NaX	2,5	0,15	843	—	66
10	(P3Э) X	2,5	0,00	898	—	66
11	NaY	4,7	0,85	750	500 °C; 2 ч	48
12	NaY	5,0	0,90	750	350 °C; 48 ч	9
13	HY	5,0	0,20	800—825	550 °C; 4 ч	48
14	NH ₄ Y	5,0	0,00	260	—	66
15	NH ₄ Y (Z-14HS)**	5,0	<0,1	982	—	66
16	CaY	5,0	0,1	825—850	—	48
17	MgY	5,0	0,1	825—850	—	48
18	NiY	5,1	0,4	800	—	129
19	(P3Э) NaY	5,0	0,15	871	—	66
20	(P3Э) NaY	5,0	0,25	851	—	48
21	(P3Э) Y**	5,0	—	926	—	66
22	CeNaY	5,0	0,28	850	—	***
23	CeHY	5,0	0,15	~900	—	***
24	KNaЭ	6,3	0,85—0,9	~650	—	42
25	HЭ	6,3	0,2	700	—	42
26	KL	6,2	0,88	700	—	104
27	NaM	10	1,0	~700	—	130
28	HM	10	0,00	~750	650 °C; 8 ч	132

* Точное сопоставление данных сделать невозможно, так как не во всех случаях имелись сведения об условиях проверки термостабильности.

** Специально стабилизированные.

*** Из работ Л. И. Пигузовой.

многолетней эксплуатации, при которой цеолиты, как и аморфные алюмосиликаты, должны испытывать воздействие высоких температур (700 °С и выше) и регенерироваться в среде с большой влажностью (4—5% и выше). По термическому и термо-паровому «отравлению» (старению) чистых цеолитов в литературе сведений недостаточно, и составить представление об их истинной стабильности затруднительно. Известно лишь, что высокая температура и водяной пар разрушающе действуют на структуру кристаллов.

Проведена ориентировочная сопоставительная оценка стабильности цеолитов в различной катионной форме (табл. 18).

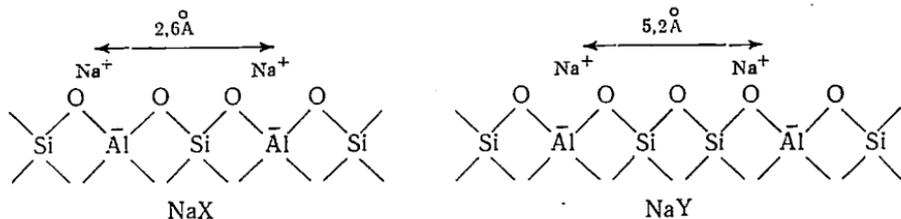
Наиболее стабильными цеолитами Na-формы к действию повышенной температуры оказались кубическая (образцы 1, 2, 11, 12), ромбическая (образец 27) и затем гексагональная структуры (образцы 24, 26). Самой стабильной структурой к действию водяного пара оказалась ромбическая декатионированная структура (образец 28), а затем кубическая (образцы 11—13). Введение в цеолит иона церия, особенно в сочетании с ионом аммония, стабилизирует структуру цеолита (образцы 22 и 23); для этого в цеолите необходимо поддерживать определенное количественное соотношение между ионами поливалентных металлов и аммонием. Стабильность к действию температуры и водяного пара возрастает при переходе от низкокремнеземных цеолитов типа X к высококремнеземным цеолитам типа Y и морденита. «Загрязнение» цеолитов в процессе кристаллизации нежелательными примесями (филлипситом, анальцимом и т. п.) снижает термическую стабильность цеолитов, а при прокаливании выше 350 °С такие загрязненные цеолиты вообще разрушаются.

Сильное влияние на стабильность оказывает катион, входящий в состав цеолита. Все типы цеолитов Na- или KNa-форм менее стабильны к действию температуры и водяного пара по сравнению с цеолитами с двух- и трехвалентными катионами. Высокой термической стабильностью отличаются R3Э-формы цеолитов типа X и Y (образцы 9, 10, 19—23), а также их декатионированные формы (образцы 4, 13, 15). Образцы 4 и 15 получены специальным методом синтеза (см. табл. 7, пример 4) [50, 51].

Цеолит NiY (образец 18), несмотря на высокое остаточное содержание окиси натрия, более термостабилен, чем NiX (образец 8).

Увеличение содержания SiO₂ и уменьшение катионной плотности в решетке цеолита стабилизирует термическую устойчивость цеолита вследствие образования более коротких связей Si—O (1,63 Å) и более устойчивых по сравнению со связями Al—O (1,72 Å). Декатионирование цеолита типа NaX на 75% (образец 5) заметно снижает его термическую стабильность, в то время как декатионирование цеолита NaY на 80% повышает этот показатель примерно на 50—75 °С (образец 13) по сравнению с исходным образцом 11; это можно объяснить тем, что расстояния между тетраэдрами алюминия в цеолите типа X вдвое короче, чем в цеолите Y. Расстояния

между катионными участками в цеолитах типа NaX и NaY показаны на схеме [131]:



Одним из путей повышения термической стабильности цеолита является обмен ионов щелочных металлов на трехвалентные ионы редкоземельных элементов (La^{3+} , Ce^{3+} и др.) — при этом термическая стабильность повышается примерно на 100°C по сравнению с исходной Na-формой. Достаточно высокую термическую стабильность (700°C) имеет цеолит типа KL (образец 26) [104].

KNa-эрионит (образец 24) по стабильности примерно на 100°C ниже по сравнению с цеолитом NaX (образец 1). Для обеспечения стабильности эрионита до 650°C необходима отмывка кристаллов от свободных щелочей (KOH и NaOH) до щелочной среды промывных вод (рН 9,5; см. табл. 19) [42]. Подобные условия распространяются на все цеолиты.

Определенные требования должны предъявляться к качеству технической воды, используемой при изготовлении цеолитов. Осо-

Таблица 19. Влияние степени отмывки KNa-эрионита от свободных щелочей на его термическую стабильность (термообработка цеолита в течение 4 ч)

Условия отмывки	Адсорбция паров воды цеолитом (в г/100 г) при разной относительной влажности воздуха		
	<0,1%	20%	100%
При 550°C			
рН промывной воды			
11,6	15	15	25
9,5	15	16	20
При 650°C			
рН промывной воды			
11,6	12	12	18
9,5	15	17	19
При 700°C			
рН промывной воды			
11,6	7	8	14
9,5	14	14	22
При 725°C			
рН промывной воды			
11,6	5	6	8
9,5	3	3	5

бенно это важно для производства цеолитсодержащих катализаторов, которые не должны иметь таких вредных примесей, как окислы щелочных металлов, железа и др. Поэтому техническая вода должна содержать минимум тех примесей, которые снижают термическую стабильность цеолитов и качество продуктов, получаемых в тех процессах, где эти цеолиты используются как катализаторы.

Контролем качества цеолита являются результаты рентгенофазового и спектрального анализа, однако небольшие примеси (<10%) инородных кристаллов и особенно аморфной фазы в цеолите таким способом не обнаруживаются. Методом рентгеноструктурного анализа цеолитов обнаружено, что с повышением мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ параметр a кубической сингонии монотонно снижается:

Цеолит	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$a, \text{ \AA}$	Литература
NaA	1,9—2,0	12,32—12,25	6
NaX	2,4—2,8	25,00—24,90	6
NaY	3,0—6,0	24,85—24,60	9,48

В состав цеолитов типа X и Y может входить нежелательная примесь — термически нестабильный цеолит NaP тетрагональной и кубической сингонии из группы филлипсита. Химический состав его: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3,2 \div 4,0)\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; параметры элементарной ячейки $a = 10,11 \text{ \AA}$, $c = 9,82 \text{ \AA}$ [23]. Наличие этой примеси обнаруживается рентгеноструктурным анализом.

Другим контрольным показателем качества цеолита является его стабильность к действию водяного пара. Для определения этого показателя формованный цеолит, предварительно прокаленный при 550—650 °C в течение 4—6 ч, обрабатывают в кварцевом реакторе водяным паром, чаще всего пар подают в количестве 100 объемов на 1 объем цеолита в час при 500 °C и выше. В качестве примера на рис. 10 приведена зависимость стабильности цеолитов, обработанных 100%-ным водяным паром при 350 °C в течение 6 ч в условиях, моделирующих промышленные.

Опыты Витухиной [48] показали, что с увеличением содержания SiO_2 с 2,5 до 5 моль устойчивость цеолита к водяному пару растет. В условиях длительного гидротермального воздействия (48 ч) цеолит NaX практически полностью разрушился, а цеолит NaY сохранил первоначальную активность. Таким образом, длительная гидротермальная обработка цеолита — это способ оценки его качества в жестких условиях испытания.

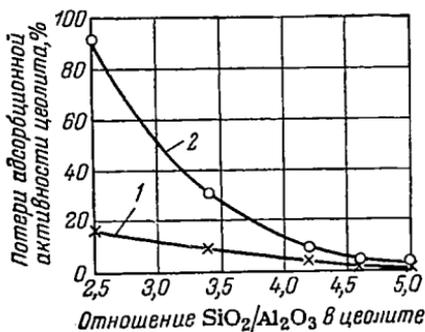


Рис. 10. Изменение стабильности цеолитов типа X и Y в зависимости от повышения содержания SiO_2 при обработке их 100%-ным водяным паром: 1 — 6 ч при 350 °C; 2 — 48 ч при 350 °C.

Испытания цеолита под действием высокой температуры и водяного пара позволяют судить о прочности внутренних связей в цеолите.

Синтез и исследование высококремнеземных цеолитов различного кристаллохимического типа раскрыли специфические особенности их в сравнении с низко- и среднекремнеземными цеолитами. Среди таких особенностей наиболее значимы стабильность к действию высокой температуры и водяного пара, кислотостойкость и, как будет показано ниже, каталитические свойства. Оценка полученных цеолитов по этим показателям позволила из имеющего многообразия цеолитов выделить группу высококремнеземных цеолитов, обеспечивающих большую эффективность применения их в промышленном катализе (см. гл. III — V).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ферсман А. Е. Материалы к исследованию цеолитов России 1916 г. Избранные труды. Т. 1. Под ред. Д. С. Белянкина. М., изд. АН СССР, 1952, 863 с.
2. Курнаков Н. С. и др., Изв. АН СССР, сер. хим. наук, 1937, № 6, с. 1381—1396.
3. Ваггер А. М., J. Chem. Soc., 1948, p. 2158—2163.
4. Вреск D. W., Smith J. V., Sci. Am., 1959, v. 200, № 1, p. 85—94.
5. Ваггер R. M. e. a., J. Chem. Soc., 1959, p. 195—208.
6. Пат. США 2882243; 2882244 (1959).
7. Вреск D. W., Flanigen E. M. In: «Molecular Sieves. Proceedings of the Conference on molecular sieves in London, 1967. London, Publ. Society of the Chem. Industry, 1968, p. 47—60.
8. Вреск D. W., Advances Chem. Ser., 1971, № 101, p. 1—18.
9. Пат. ФРГ 1098929 (1961); пат. США 3130007 (1964).
10. Пат. ФРГ 1567870 (1970).
11. Керг G. T., «Science», 1963, v. 140, № 3574, p. 1412.
12. Керг G. T., J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 4, p. 1047—1050; 1968, v. 72, № 4, p. 1385—1386.
13. Санд L. B. In: Molecular Sieves. Proceedings of the Conference on molecular sieves in London, 1967. London, Publ. Society of the Chemical Industry, 1968, p. 71—77.
14. Пат. США 3436174 (1969).
15. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия силикатов. Л., «Наука», 1968, 158 с.
16. Zhdanow S. P., Advances Chem. Ser. 1971, № 101, p. 20—43.
17. Дубнин М. М. и др., Изв. АН СССР, сер. хим. 1965, № 6, с. 1116—1118; № 8, с. 1500—1502.
18. Дубнин М. М., Астахов В. А., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 1, с. 11—17.
19. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., изд. АН СССР, 1961. 67 с.
20. Неймарк И. Е. и др., Коллоид. ж., 1960, т. 22, вып. 2, с. 251—252.
21. Неймарк И. Е. и др. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.—Л., «Наука», 1965, с. 146—157.
22. Сендеров Э. Э. Кандидатская диссертация. М., ГЕОХИ АН СССР, 1967.
23. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., «Наука», 1970. 283 с.
24. Липкинд Б. А., Хитаров Н. И., «Нефтепереработка и нефтехимия», 1967, № 6, с. 31—33.
25. Хитаров Н. И. и др. Авт. свид. № 202078 (1965); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1967, № 19.

26. Липкинд Б. А. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. М., «Наука», 1971, с. 51—59.
27. Мирский Я. В., Митрофанов М. Г., Дорогощинский А. З. Новые адсорбенты — молекулярные сита. Грозный, Чечено-Ингушское книжное изд., 1964. 107 с.
28. Мирский Я. В. и др. Синтетические цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1967. 88 с.
29. Мирский Я. В. и др. Авт. свид. № 173719 (1964); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1965, № 14; авт. свид. № 210839 (1966); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки. 1968, № 7.
30. Николина В. Я., Кныш Л. И., Соколова Н. В., Изв. АН БССР, сер. хим., 1966, № 1, с. 65—69.
31. Николина В. Я., Кныш Л. И., Утешев В. И. Авт. свид. № 2137769 (1968); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1968, № 11.
32. Пигузова Л. И., Николина В. Я., Витухина А. С. Авт. свид. № 177854 (1966); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1966, № 2.
33. Максимова Л. М. и др. В кн.: Синтетические цеолиты. М., изд. АН СССР, 1962, с. 135—147.
34. Пигузова Л. И., «Химия и технология топлив и масел», 1961, № 4, с. 9—14.
35. Пигузова Л. И. и др. Авт. свид. № 164249 (1964); Бюлл. изобр. и товарн. знаков, 1964, № 15.
36. Пигузова Л. И., Витухина А. С., Дмитриева В. Ф. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.-Л., «Наука», 1965, с. 160—165.
37. Пигузова Л. И. и др. В кн.: Синтетические цеолиты. М., изд. АН СССР, 1962, с. 152—166.
38. Fortum D., Edwards J., J. Inorg. Nucl. Chem., 1956, v. 2, № 4, p. 264—265.
39. Мирский Я. В., Коллоид. ж., 1957, т. 19, с. 696—697.
40. Миргалы П. К., Нелюдов С. В. В кн.: Сборник научных статей (естественные и математические науки). Кишинев, Кишиневский государственный ун-т, 1969, с. 105—111.
41. Chagnell J. F., J. Cryst. Growth, 1971, v. 8, № 3, p. 291—294.
42. Пигузова Л. И. и др., Изв. АН БССР, сер. хим., 1966, № 1, с. 59—64.
43. Жданов С. П., Самулевич Н. Н., Егорова Е. Н. В кн.: Цеолиты, свойства и применение. М.-Л., «Наука», 1965, с. 129—139.
44. Пат. США 2956089 (1960).
45. Мирский Я. В. Докторская диссертация. Л., Технологический институт им. Ленсовета, 1971.
46. Пат. США 3367886 (1968).
47. Пат. США 3472617 (1969).
48. Витухина А. С. Кандидатская диссертация. М., ВНИИ НП. 1969.
49. Пат. ФРГ 1295533 (1969); 1467036 (1970).
50. Пат. США 3293192 (1966).
51. Пат. ФРГ 1263725 (1968).
52. Пат. США 3391994 (1968).
53. Пат. США 3341284 (1967).
54. Robson H. E., Hamner G. P., Agey J. R., Advances Chem. Ser., 1971, № 102, p. 417—425.
55. Николина В. Я., Кныш Л. И., ЖПХ, 1972, т. 45, с. 263—266.
56. Пат. ФРГ 1100009 (1961).
57. Barrer R. M., Lee J. A., J. Colloid. a. Interface Science, 1969, v. 30, № 1, p. 111—119.
58. Ames L. L., J. Inorg. a. Nucl. Chem., 1967, v. 29, № 1, p. 262—266.
59. Пат. США 3468815 (1969).
60. Пат. США 3355246 (1967).
61. Sherwood P. W., «Brennstoff-Chemie», 1959, Bd. 40, № 11, S. 254—258.

62. Брейман М. Я. и др., Хим. пром., 1962, № 2, с. 147.
63. Агафонов А. В. и др. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.—Л., «Наука», 1965, с. 187—192.
64. Томас Т. Л., «Труды ЦНИИТЭнефтехим», сер. нефтепереработка, 1965, вып. 2—4, с. 198—222.
65. Пат. США 2950952 (1960).
66. Baker R. W., Maher P. K., Blazek J. J., Hydrocarb. Proc., 1968, v. 47, № 2, p. 125—131.
67. Пат. США 3264059 (1966); 3374057 (1967).
68. Norton C. J., Chem. a. Ind., 1962, № 6, p. 258—259.
69. Keough A. H., «Erdöl u. Kohle», 1964, № 3, p. 206.
70. Norton C. J., Chem. Eng. News, 1962, № 11, p. 52—54.
71. Norton C. J., Chem. Eng., 1970, v. 77, № 13, p. 105—106.
72. Пат. ФРГ 1931611 (1971).
73. Коржинский Д. С., «Геохимия», 1963, № 9, с. 820—828.
74. Вернадский В. И. Избранные сочинения. М., изд. АН СССР, 1954 673 с.
75. Мирский Я. В. и др. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.—Л., «Наука», 1965, с. 192—201.
76. Франц. пат. 2014451 (1969).
77. Жданов С. П. и др. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., «Наука», 1971, с. 21—26.
78. Кныш Л. И. Кандидатская диссертация. Харьков, Политехнический институт, 1972.
79. Günter-Schulze A., Z. Electrochem., 1920, Bd. 26, S. 472.
80. Калико М. А., Первушина М. Н. В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск, изд. СО АН СССР, 1964, с. 345—355.
81. Калико М. А., Лушников Т. Д., «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, вып. 5, с. 1215—1219.
82. Deffeyes K. S., Am. Mineralogist., 1959, v. 44, p. 501—509.
83. Миначев Х. М. и др. Авт. свид. № 303095 (1971); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1971, № 16.
84. Пигузова Л. И., Витухина А. С., «Химия и технология топлив и масел», 1963, № 6, с. 17—21.
85. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. Пер. с англ. С. С. Родина. Под ред. И. В. Тананаева. М., «Мир», 1966. 188 с.
86. Turkovich J., Nozaki F., Stamires D. In: Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis. Amsterdam, 1964. V. 1. New York, Publ. a. Division of John Wiley a. Sons, Inc., 1965, p. 586—595.
87. Пат. США 3130006 (1964); англ. пат. 972832 (1964).
88. McDaniel C. V., Maher P. K. In: Molecular Sieves. Proceedings of the Conference on molecular sieves in London, 1967. London, Publ. Society of the Chem. Industry, 1968, p. 186—194; пат. США 3449070 (1969).
89. Антошин Г. В. и др., ЖФХ, 1970, т. 44, с. 2622—2623.
90. Пат. США 3287255 (1966).
91. Швейц. пат. 454104 (1968).
92. Sherrill H. S., Advances Chem. Ser., 1971, № 101, p. 350—378.
93. Sherrill H. S., J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1158—1168.
94. Nightingale E. E., J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1381—1387.
95. Каржев В. И. и др., Хим. пром., 1971, № 3, с. 186—188.
96. Каржев В. И. и др. Авт. свид. № 265078 (1969); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 10.
97. Росоловская Е. Н., Толчиева К. В., Вестн. МГУ, сер. хим., 1970, т. 3, с. 293—296.
98. Пат. США 3463608 (1969).
99. Пат. США 3524820 (1970).
100. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971, с. 15—20.

101. Цицишвили Г. В. В кн.: Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов. Тбилиси, «Мецниереба», 1972, с. 5—72.
102. Lapewala M. A. e. a., J. Catalysis, 1967, v. 9, № 1, p. 95—97.
103. Жданов С. П., Новиков Б. Г., Изв. АН БССР, сер. хим., 1966 № 1, с. 44—58.
104. Николина В. Я. и др., Изв. АН БССР, сер. хим., 1967, № 4, с. 38—42.
105. Пигузова Л. И. и др., «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, с. 315—321.
106. Миначев Х. М. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 2, с. 481.
107. Пат. США 3140253 (1964).
108. Блох Г. А. и др. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., «Наука», 1971, с. 256—259.
109. Пат. США 3406124 (1968).
110. Пигузова Л. И. и др. Авт. свид. № 172278 (1965); Бюлл. изобр. и товарных знаков, № 13.
111. Пат. США 3287281 (1966).
112. Англ. пат. 974644 (1964).
113. Добрускин В. Х. Кандидатская диссертация. Л., Технологический институт, 1968.
114. Англ. пат. 998053 (1965)
115. Sereda P. J., Feldman R. F., J. Appl. Chem., 1963, v. 13, № 4, p. 150—158.
116. Босачек В., Дубинин М. и др., ДАН СССР, 1967, т. 174, № 1, с. 117—120.
117. Бачанов С. С., «Журнал структурной химии», 1962, т. 3, № 5, с. 618—628.
118. Eulenberger G. R. e. a., J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 6, p. 1812—1819.
119. Broussard L., Shoemaker D., J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 5, p. 1041—1051.
120. Breck D. W., J. Chem. Education, 1964, v. 41, № 12, p. 678—689.
121. Smith J. V., Advances Chem. Ser., 1971, № 101, p. 171—197.
122. Rabo J. A., Poutsma M. L., Advances Chem. Ser., 1971, № 102, p. 284—312.
123. Глonti О. А., Пигузова Л. И., Шишаков Н. А., Изв. АН БССР, сер. хим., 1966, № 2, с. 5—8.
124. Ваггер Р. М., Ваупхат Ж. В., J. Chem. Soc., sec. C., 1956, p. 2892—2903.
125. Цицишвили Г. В. и др., «Сообщения АН Груз. ССР», 1969, т. 55, № 1, с. 77—79.
126. Пигузова Л. И. и др., ДАН СССР, 1968, т. 179, с. 385—388.
127. Ваггер Р. М., Peterson D. L., Proc. Roy. Soc., ser. A, 1964, v. 280, № 1383, p. 466—483.
128. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. М., «Наука», 1967. 256 с.
129. Цоловски И., Минчев Хр., Пенчев В., Изв. АН БНР, хим. отд., 1970, т. 3, с. 703—709.
130. Chem. Eng., 1962, v. 69, № 9, p. 78—80.
131. Rabo J. A. e. a. In: Actes de 2me congrès International de Catalyse. V. 2. Paris, 1960. Paris, Editions Technic, 1961, p. 2055—2073.
132. Keogh A. H., Sand L. B., J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 16, p. 3536—3537.
133. Голл. пат. 6710729 (1968).

КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

Общие сведения и основные методы получения

В 1960—1964 гг. в литературе начали появляться данные о исследовательских работах, в которых сообщалось о высокой каталитической активности в реакции крекинга *n*-декана цеолита типа X (в различной катионной форме) [1—4] и синтетического морденита [5, 6]. Было выявлено, что крекирующая активность цеолита возрастала симбатно по мере увеличения степени обмена Na^+ на Ca^{2+} , и что одновременно падала адсорбционная емкость по 1,3,5-триэтилбензолу (критический диаметр 8,2 Å) [2]. С освоением синтеза цеолита NaY внимание исследователей стало все более сосредотачиваться на изучении его каталитических свойств. В одной из ранних работ установлена высокая активность цеолита типа Y в Na^+H^+ -ионной форме при крекинге легкого (220—345 °C) и тяжелого (345—510 °C) газойля [7]. Степень превращения легкого газойля составляла 61 объемн.%. В зависимости от содержания в катализаторе натрия превращение тяжелого сырья протекало с преимущественным выходом либо бензина, либо средних дистиллятов.

В 1960 г. при крекинге *n*-декана впервые были обнаружены высокие расщепляющие свойства декатионированного морденита zeolon, размер пор которого был близок к размеру пор цеолита CaX (входные окна 8 Å). Узкопористому Na-мордениту (входные окна 4 Å) такая активность не присуща [5]. Результаты крекинга *n*-декана на декатионированном мордените и аморфном алюмосиликатном катализаторе приведены ниже (условия опыта 450 °C, объемная скорость 0,5 ч⁻¹, продолжительность 1 ч):

	Степень превращения, %	Изобутан: <i>n</i> -бутан	Парафин: олефин
Декатионированный морденит .	36	1,3	4,6
Алюмосиликатный катализатор (аморфный)	19	3,3	3,3

По характеру действия новый цеолитный катализатор отличается от аморфного алюмосиликатного большей активностью в реакциях превращения и перераспределения водорода.

Позднее при крекинге газойля изучалась активность другого синтетического цеолита — эрионита [8]. Каталитические свойства эрионитов, проявленные в процессе крекинга газойля (450 °C) и *n*-декана (475 °C) при объемной скорости 1 ч⁻¹, приведены в табл. 20.

Для сравнения в таблице показаны каталитические свойства цеолита типа Y (в аналогичных катионных формах). Так же, как и другие узкопористые цеолиты, эрионит в Na⁺K⁺-форме оказался неактивным. В отличие от CaY неактивной оказалась и Ca-форма эрионита, что, по-видимому, объясняется малым размером его входных каналов (4,5—5,4 Å). Это предположение подтверждается высокой активностью в реакции крекинга *n*-декана более широкопористой формы H-эрионита. Активность цеолита CaY, очевидно, обуславливается процессом гидролиза, происходящим при высокой температуре и наличии остаточной влаги в цеолите (см. стр. 153).

Т а б л и ц а 20. Каталитические свойства цеолитов

Катализатор	Мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Выход бензиновой фракции при крекинге газойля, вес. %	Глубина превращения <i>n</i> -декана (газ + кокс), вес. %
NaK-эрионит	} 6,4	Не активен	—
Ca-эрионит		»	Не активен
H*-эрионит		7,0	51,0
NaY	} 4,5	6,7	7,1
CaY		48,3**	70,0
HY		50,0**	75,0

* Буква H здесь и далее означает декатионированный цеолит.

** При объемной скорости 2 ч⁻¹.

После выявления термической неустойчивости декатионированных цеолитов, включая высококремнеземные (см. гл. II), поиски исследователей были направлены на использование в роли катионов в цеолитных катализаторах крекинга самых различных металлов. Поэтому в центре внимания исследователей стало изучение процесса ионного обмена цеолитов. Наилучшие результаты при крекинге показали катализаторы на основе цеолитов типа X и Y в кальциевой и магниевой формах [2—4, 9]. В одном из первых исследований [9], посвященном теоретическим вопросам, на модельной реакции крекинга кумола были применены цеолиты типа X и Y в натриевой, кальциевой и декатионированной формах. По крекирующей активности цеолиты можно расположить в следующем порядке: Na⁺H⁺Y ≫ Ca²⁺Y ≫ Ca²⁺X ≫ Na⁺X. По мнению автора работы [9], наибольшая активность катион-декатионированного цеолита обусловлена наличием в нем кислотных центров. Была измерена протонная и апротонная кислотность отечественных цеолитов [4, 9—11, 12]. Это позволило оценить концентрацию активных центров, равную в среднем 4 × 10¹⁹ на 1 г цеолита. Эта величина составляет около 2% от общего числа декатионированных центров в цеолите (см. стр. 151).

Высококремнеземные цеолиты, такие, как морденит [6], эрионит [8] и L (эль) [13], по активности при крекинге керосино-газойлевой фракции уступают цеолиту типа Y (SiO₂/Al₂O₃ = 4,5—5,5).

Крекирующие свойства катион-декатонированных форм высококремнеземных цеолитов показаны в табл. 21. Данные анализа крекинга, полученного на этих цеолитах при 450 °С и объемной скорости 1 ч⁻¹, приведены в табл. 22.

Таблица 21. Крекирующие свойства катион-декатонированных форм высококремнеземных цеолитов [13]

Цеолит	Выход газа и кокса (в вес. %) при крекинге <i>n</i> -декана	Выход продуктов (в вес. %) при крекинге керосинно-газойлевой фракции 230—340 °С			
		объемная скорость, ч ⁻¹	фракция н. к.—200 °С	газ	кокс
НКЛ	33	2	40,9	12,3	2,0
НNaY	75	2	50,0	20,0	6,0
НК-эрионит	51	1	7,0	6,5	—
Н-морденит	39	1	11,2	13,9	4,3
Промышленный, аморфный алюмосиликатный катализатор	29	0,7	36,6	14,5	4,0

Таблица 22. Усредненные данные (в вес. %) анализа крекинга, полученного при использовании декатонированных форм цеолитов

Компоненты	HY	Н-эрионит	HL	Н-морденит
Пропан	18	28	18—21	51
Изобутан+изопентан	49	28	45—46	16—20
Непредельные	18	25—26	10—11	20
Изобутан: <i>n</i> -бутан	4,5	2,2	3,5—4,3	2,5

Возможные пути выявления каталитических свойств цеолитных катализаторов и рекомендации при их выборе для некоторых реакций имеются в обзоре [14]. Особое место среди всех катализаторов нефтепереработки заняли катализаторы с цеолитами в (PЗЭ)-ионной форме. О физико-химических свойствах семейства лантаноидов и их специфических особенностях в катализе сведения имеются в монографии [15, с. 7—27; 107—133].

В работе [16] впервые были опубликованы данные о высокой активности, селективности и термостойкости шарикового катализатора, содержащего синтетический цеолит типа Y (однородные полости в решетке размером от 6 до 15 Å) с катионами в основном лантана или неодима (15% на окисел). Аморфный алюмосиликат использован в качестве матрицы (от 5 до 90 вес.% на катализатор). Такой катализатор, предварительно обработанный при 663 °С в течение 20 ч водяным паром, обеспечил в реакции крекинга фракции 232—510 °С при 469 °С и объемной скорости 3 ч⁻¹ степень конверсии 75 объемн.%. В тех же условиях аналогичный катализатор, содержащий СаН-фожазит, позволил получить конверсию 65,8 объемн.%. На указанных двух цеолитсодержащих катализаторах выход бензина (к. к. 210 °С) был на 10 объемн.% боль-

ше, а газообразование на 2,7—2,9 и коксообразование на 2,1—2,5 вес. % меньше, чем на аморфном алюмосиликатном катализаторе [16]. Позднее авторы [17, 18] специально исследовали влияние гидротермальной обработки катализатора на его свойства (см. стр. 63).

При обмене в цеолите Na^+ на $(\text{PЗЭ})^{3+}$ из растворов различных солей важно соблюдать равновесное значение рН среды, которое должно быть не выше 5,5 [19]. При рН = 6,2—6,5 могут выпасть гидроксиды тяжелых металлов, а при рН = 8 — гидроксиды легких лантаноидов, что приведет к загрязнению цеолита и необратимому снижению активности катализатора [19].

В последующих работах [11, 12, 20—22] показана высокая активность, стабильность и селективность действия (PЗЭ)-цеолитных катализаторов крекинга. В табл. 23 представлены данные о влиянии степени обмена Na^+ и природы катиона на каталитическую активность цеолита типа Y (с инертным связующим) в реакции крекинга керосино-газойлевой фракции [21]. Особенно активными оказались редкоземельные и декатионированные формы. Например, цеолит LaNaY , несмотря на высокое содержание в нем Na_2O , оказался высокоактивным по выходу бензина. В табл. 24 показана активность цеолитсодержащих шариковых алюмосиликатных катализаторов в процессе крекинга.

Высокую активность в процессе крекинга показали шариковые алюмосиликатные катализаторы, содержащие от 2,5 до 5 вес. % La_2O_3 [21]. Такие катализаторы после обработки их водяным паром

Таблица 23. Влияние степени обмена Na^+ и природы катиона на каталитическую активность цеолита типа Y в реакции крекинга керосино-газойлевой фракции при 450 °C

Катионная форма Y	Степень обмена Na^+ , %	Содержание Na_2O , вес. %	Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Степень превращения сырья, вес. %	Выход, вес. % на сырье		
					бензин (н. к.—200 °C)	газ	кокс
Na^+	—	14,5	1	—	14,0	4,0	—
Ca^{2+}	97	0,5	2	61,8	45,1	12,0	4,7
Mg^{2+}	94	0,9	1	81,8	44,5	30,3	7,0
			2	66,9	48,5	23,4	5,0
Mn^{2+}	94	0,9	1	74,4	41,9	28,3	4,2
			2	69,8	48,5	17,2	4,1
Ce^{3+}	100	Следы	1	82,1	40,8	31,3	10,0
			2	65,8	45,6	15,6	4,6
La^{3+}	60	5,8	1	81,4	40,8	33,0	7,6
			2	76,2	51,7	19,4	5,6
Na^+H^+	85	2,1	1	81,8	39,1	35,6	7,1
			2	70,3	50,0	17,2	3,1
Na^+H^+	98,7	0,2	1	84,0	36,7	39,9	7,4
			2	78,9	46,9	28,4	3,6
			2(400 °C)	73,5	53,8	16,7	3,0
			2(375 °C)	69,8	53,5	13,5	2,8
			2(350 °C)	68,0	49,4	9,3	2,4

Таблица 24. Активность цеолитсодержащих шариковых алюмосиликатных катализаторов в процессе крекинга (450 °С; 1 ч⁻¹)

Катализатор	Содержание Na ₂ O, вес. %	Условия термообработки		Выход, вес. % на сырье		
		среда	°С (длительность, ч)	бензин (н. к.—200 °С)	газ	кокс
НУ (20 вес. %)	0,93	Воздух	650 (6)	40,3	24,6	3,5
		75% воздуха + 25% пара	710 (6)	53,4	13,0	2,7
То же + 2,5 вес. % La ₂ O ₃	0,6	Воздух	650 (6)	42,1	13,6	6,3
		Пар (100%-ный)	650 (10)	51,6	7,0	1,8
То же + 5 вес. % La ₂ O ₃	0,6	Воздух	650 (6)	44,3	26,1	4,8
		Пар 100%-ный	650 (10)	48,6	26,5	3,5
Аморфный шариковый алюмосиликатный	0,5	Воздух	650 (6—8)	Не менее 37	18—20	2,5—3,0
		Пар 100%-ный	750 (6)	26	—	—

при высоких температурах не только не снижали выход бензина, но даже повышали его. При увеличении объемной скорости производительность такого катализатора можно было бы еще более повысить. Роль аморфного алюмосиликата (матрицы) рассмотрена на стр. 65.

Важным звеном в разработке цеолитных катализаторов крекинга является подбор условий обмена катиона натрия на одно-, двух- и многовалентные катионы [16—19, 21, 23, 24]. Исследования были направлены, в первую очередь, на снижение в цеолитном катализаторе остаточного содержания натрия, от которого, так же, как и в аморфном алюмосиликате, зависит его активность и селективность. В табл. 25 приводятся разнообразные способы получения цеолитсодержащих алюмосиликатных шариковых катализаторов крекинга путем ионного обмена, а также условия термической и паровой обработки катализаторов.

Ниже показаны условия ионного обмена в цеолитсодержащих шариковых катализаторах (цеолиты типа X и Y):

Источник ионов	Кратность обработки	Продолжительность, ч	Температура, °С
2%-ный раствор (РЗМ)Cl ₃ [16]	I ступень	9	} 82
	II ступень	3	
Смесь 2%-ного раствора CaCl ₂ и 1%-ного раствора NH ₄ Cl [16]	I ступень	6	82
	II ступень	2	20
2%-ный раствор CaCl ₂ [25]	I ступень	4	82
	II ступень	4	20
Смесь 2%-ного раствора CaCl ₂ и 1%-ного раствора NH ₄ Cl [25]	I ступень	6	20
	II ступень	2	82
2%-ный раствор (РЗМ)Cl ₃ [26]	I ступень	1	24
	II ступень	3	16
1%-ный раствор (NH ₄) ₂ SO ₄	I ступень	3	} 82
	II ступень	9	

Таблица 25. Способы получения цеолитсодержащих алюмосиликатных шариковых катализаторов крекинга

Цеолит	Особенности приготовления катализатора		Количество в катализаторе		Условия обработки шарикового катализатора			Литературный источник
	№ тип	вес. %	окиси металла, вес. %	Na ₂ O (цеолитно-связанного), вес. %	температура, °C	среда	продолжительность, ч	
NaX, NaY	5—90 (среднее 25)	Метод формирования шариков: в смесь гелеобразующих растворов силиката натрия и подкисленную сульфата алюминия вводят тонкодисперсную суспензию цеолита. Состав аморфной матрицы SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 94/6. Ионный обмен в шариках	15 (PЗМ) ₂ O ₃ (на цеолит) 5,54 CaO	0,28—0,59 0,41	663 540— 705	Водяной пар 100%-ный	20—30	16
NaX	25	Тот же метод, цеолит введен в Ca ²⁺ -ионной форме	— 5,01 CaO	0,17 —	132, 538 650	Воздух Водяной пар 100%-ный	20 30	16, 25
NaX, NaY	10	Ионный обмен Na ⁺ в шариках на (PЗЭ) ³⁺	4,5—8,7 (PЗМ) ₂ O ₃	0,17	650	То же	30	26
NaX, NaY, NaKL	25	То же. Цеолит (PЗЭ) ³⁺ -ионной формы. Перед формированием диспергирован в рабочем растворе алюмината натрия	13,9—14,9 (PЗМ) ₂ O ₃ ₅ (PЗМ) ₂ O ₃	0,05	537 650 650	Воздух Водяной пар 100%-ный	10 20—150 24	16, 18

При получении высокоглиноземных шарикового и микросферического катализатора крекинга в них вводили 4—10 вес. % цеолитов (NaX или NaY) и 34 вес. % окиси алюминия [27]. Обработка водяным паром служит для стабилизации структуры, а следовательно, и свойств катализатора. Стабильность структуры катализатора — степень изменения каталитической активности при длительной работе — определяется, в основном, химическим составом катализатора, но зависит также от строения и условий предварительной его обработки. Действие водяного пара на катализатор приводит к увеличению отношения бензин : газ, а сухое прокаливание вследствие ухудшения при этом диффузионных свойств катализатора уменьшает это отношение. Таким образом, обработка водяным паром, в отличие от термической обработки, приводит к уменьшению выходов газа и кокса. Устойчивость структуры аморфного алюмосиликата к действию пара зависит от химического состава — отношения в катализаторе $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Следует учитывать, что образцы высокоглиноземных катализаторов, содержащие 30—40 вес. % Al_2O_3 , хотя и имеют минимальную удельную поверхность — всего 100—120 $\text{m}^2/\text{г}$, но каталитическая активность их чрезвычайно стабильна [28].

Детально исследовалось влияние водяного пара на катализаторы крекинга, содержащие цеолиты типов X, Y, морденит и 75 вес. % аморфного алюмосиликата, взятого в качестве матрицы ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 96/4$ вес. %) [10, 11, 18, 29]. Катализаторы готовили известным методом через стадию получения смешанного кристалло-аморфного натриевого алюмосиликата в виде гидрозоля с его последующей коагуляцией в гидрогель шариковой формы. В одном случае цеолитный натрий в шариках обменивался на кальций [10], в другом — на редкоземельные элементы [18]. Приготовленные образцы катализатора (P3Э)-формы обрабатывали в течение 20, 40, 88 и 150 ч 100 %-ным водяным паром при 633 °C и атмосферном давлении. Катализатор содержал (в вес. %): 13,7 (P3M) $_2\text{O}_3$, 0,29 Na, 10,7 Al_2O_3 и 75 SiO_2 . Влияние продолжительности термопаровой обработки на стабильность и селективность шарикового катализатора (P3Э)X при крекинге газойля (232—510 °C) показаны в табл. 26. Крекинг газойля проводили при 468 °C, объемной скорости от 4 до 8 ч^{-1} , длительность опыта между регенерациями была 10 мин. Наиболее высокой стабильностью и селективностью обладал образец катализатора, пропаренный в течение 150 ч [18].

Стабильность катализатора крекинга кроме химического состава и структуры каркаса цеолита и матрицы определяется также устойчивостью химических связей катионов и гидроксильных групп. При введении окислов металлов (железа, кальция и др.) катализатор может быть загрязнен за счет недостаточно чистых исходных реагентов. Введение (P3Э) $^{3+}$ -ионов, обладающих сильным поляризирующим действием, стабилизирует структурные гидроксильные группы и придает им устойчивость к термическому воздействию [12].

В работах [17, 26, 30] указывается на целесообразность использования ионов (P3Э) $^{3+}$ при синтезе катализаторов крекинга.

Таблица 26. Влияние продолжительности термopаровой обработки шарикового катализатора (PЗЭ)X на его стабильность и селективность при крекинге газойля (232—510 °C)

Показатели	Длительность пропаривания, ч									
	20	40	88	150	0	20	40	88	150	
Объемная скорость, ч ⁻¹	8	8	8	8	4	4	4	4	4	
Конверсия, объемн. %	57,1	56,2	58,3	58,8	62,6	65,3	68,5	67,9	68,5	
Фракция C ₅ +бензин, объемн. %	47,3	46,6	49,3	50,3	45,2	49,9	54,5	55,0	56,1	
Сухой газ, вес. %	5,6	5,2	5,4	5,3	7,9	7,4	7,4	6,6	6,2	
Кокс, вес. %	2,2	2,0	1,9	1,6	6,1	4,0	3,7	3,1	2,9	

Каждый из катионов или окислов металла может придавать катализатору индивидуальные особенности и в той или иной степени влиять на стойкость катализатора к термическому и гидротермическому воздействию. Стабильность цеолитного катализатора обуславливается физико-химическими свойствами катионов, гидроксильных групп, а также количеством сорбированной воды, введенного металла и других элементов.

В синтезе катализаторов крекинга решающую роль играет метод введения катиона в полость цеолита. В одной серии образцов в цеолитах типа X и Y ионы Na⁺ полностью обменивались на ионы Ca²⁺, Mn²⁺ и (PЗЭ)³⁺, в другой обмен проводили из растворов тех же солей, но взятых в смеси с хлористым аммонием как источником протонов; образовавшихся из ионов NH₄⁺ в период термической обработки катализаторов [17]. В табл. 27 указывается активность в процессе крекинга фракции 232—510 °C синтетических фожазитсодержащих катализаторов, обработанных 100%-ным водяным паром при 660 °C в течение 20—24 ч [17]. Там же приводятся данные о преимуществах этих катализаторов по сравнению с аморфными алюмосиликатами, которые приготовлены по методу, описанному в работе [31].

В результате проведенных опытов выявлено четкое различие в каталитических свойствах трех пар катализаторов катионной и катион-деканионированной форм. Увеличение кислотности катализаторов путем введения небольших количеств иона аммония способствовало резкому улучшению их эксплуатационных свойств [17, 22].

Активность катализаторов, содержащих цеолиты катионной формы, в два с лишним раза меньше, чем катализаторов с цеолитами катион-деканионированной формы. В аналогичном исследовании других авторов [32] четко установлено преимущество по активности и высокой стабильности иттрий-деканионированной формы цеолита типа Y с малым содержанием натрия по сравнению с отдельно взятыми иттриевой и деканионированной формами. Авторы [32] указывают условия их приготовления.

Одной из причин высокой активности катион-деканионированных цеолитных катализаторов предположительно является частичная протонизация цеолита. Подвижные ионы водорода (H⁺), особенно в условиях повышенной температуры, инициируют каталитический процесс крекинга.

Таблица 27. Активность в процессе крекинга синтетических фожазитов катион- и катион-декатнированных форм

Показатели	Катион-декатнированные и катионные формы цеолита				
	Ca ²⁺ (цеолит Linde 10X)	Mn ²⁺ H	Mn ²⁺	(PЭ) ³⁺ H ⁺	(PЭ) ³⁺
Условия катнонного обмена (при 82 °С)	—	Смесь растворов 2%-ного MnCl ₂ и 1%-ного NH ₄ Cl, 13 дней	2%-ный раствор MnCl ₂ , 2—12 дней	Смесь 5%-ного раствора (PЭ)Cl ₃ и 2%-ного рас- твора NH ₄ Cl, 18—2 ч	5%-ный раствор (PЭ)Cl ₃ , 12—2 ч
Состав катализатора, вес. %					
Na	0,65	1,25	1,10	0,31	0,5
обменная окись металла	10,9 (CaO)	6,8 (MnO)	10,3 (MnO)	23,5 [(PЭM) ₂ O ₃]	27,4 [(PЭM) ₂ O ₃]
Al ₂ O ₃	34,9	22,1	19,5	—	—
SiO ₂	52,1	69,3	61,0	—	—
Обменная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	10	16	16	16	16
Весовое отношение катализа- тор:сырье	0,6	0,38	0,38	0,38	0,38
Результаты крекинга					
конверсия, объемн. %	65,3	61,9	26,7	60,9	49,9
выход бензина + C ₅ , объемн. %	54,3	55,4	24,6	51,7	39,0
ΣC ₄ , объемн. %	13,2	11,3	4,4	12,5	11,0
сухой газ, вес. %	6,1	4,8	2,2	5,6	5,6
кокс, вес. %	3,7	0,9	0,4	2,3	2,9
H ₂ , вес. %	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Преимущества по сравнению с алюмосиликатным катали- затором	+4,9	+12	—	+7,4	+1,8
выход бензина + C ₅ , объемн. %	—	—	—	—	—
ΣC ₄ , объемн. %	—4,9	—5,5	—	—3,7	—1,7
сухой газ, вес. %	—2,5	—3,3	—	—2,2	—0,7
кокс, вес. %	—1,6	—3,8	—	—2,4	+0,1

В работе [11] было установлено, что на катализаторах, содержащих цеолиты декатионированной формы и формы СаУ, производительность была в два раза больше (при равных выходах бензина), чем в присутствии катализатора, содержащего цеолит формы СаХ.

Крекинг-бензин отличался низким содержанием непредельных, а газ — высоким содержанием изо соединений C_4 и C_5 .

За рубежом и в Советском Союзе особое внимание уделяется высококремнеземным цеолитам типа У (РЗЭ)-ионных форм и катализаторам на их основе, занявшим ведущее положение в нефтеперерабатывающей промышленности [20, 22, 33—36]. В связи с применением (РЗЭ)-катализаторов широкому исследованию подверглись синтетический аморфный и природный алюмосиликаты, неорганические окислы (Al_2O_3 и др.), используемые в качестве матрицы цеолитных катализаторов крекинга [22, 24, 29, 37]. Роль матрицы в каталитическом процессе была выявлена в специально проведенном исследовании (крекинг стандартного мидконтинентского газойля при $482^\circ C$, 4 ч^{-1} , продолжительность 10 мин), результаты которого представлены ниже (А — прокаливание цеолита и катализатора на воздухе 10 ч при $538^\circ C$ и атмосферном давлении, затем обработка 24 ч при $649^\circ C$ 100%-ным водяным паром при атмосферном давлении; Б — то же +48 ч нагревания при $850^\circ C$ в воздухе, содержащем 5% водяного пара) [22]:

	(РЗЭ)НУ				Алюмосиликат (чистый)	
	(чистый цеолит)		(90% алюмосиликата)			
	А	Б	А	Б	А	Б
Степень конверсии, объемн. %	67,8	6,3	67,5	58,2	34,4	35,2
Бензин, объемн. %	58,3	5,8	56,7	49,7	28,8	30,6

Приведенные данные свидетельствуют о значительном влиянии матрицы на стойкость цеолитов к действию водяного пара.

Указывается [22], что при диспергировании 4 и 10 вес. % цеолита в алюмосиликате повышается не только стабильность цеолита, но и исходная его активность. Нам представляется, что активность и стабильность катализатора, состоящего из двух кристаллоаморфных фаз одинаковой химической природы, объясняется синергическим эффектом. Отсюда следует, что название «матрица», указывающее на инертность материала, не соответствует выполняемой ею роли активного компонента. Иствуд [22] считает, что функциями матрицы являются механическое обволакивание каждого кристалла, отвод тепла от цеолита и придание катализатору необходимых диффузионных свойств. Последнее можно объяснить тем, что общая длина капилляров в одном шарике диаметром 3 мм обычного алюмосиликата достигает примерно 800 тыс. км. Особенно велика роль матрицы в формировании стабильного катализатора. В условиях водяного пара (100%, 1 кгс/см^2) при $650^\circ C$ остаточный натрий способен в различном количестве мигрировать из цеолита в матрицу с образованием Na-алюмосиликатного геля и может необратимо оплавляться в инертное вещество [29, 37]. Таким образом, аморфный алюмосиликат может не только снимать тепловую перегрузку с

кристаллов, которые он окружает, но и принимать на себя мигрирующий натрий из цеолита, активировать его и тем самым улучшать термостойкость гибридного катализатора.

В работе [24] показана зависимость от прокаливания и пропаривания фожазитсодержащих шариковых катализаторов их активности при крекинге кумола и керосино-газойлевой фракции. Использовались цеолиты типа X и Y H^+ , La^{3+} и Ca^{2+} -ионных форм, а также их матрица. Было установлено, что при крекинге газойля алюмосиликатная матрица менее активна, чем прокаленные и особенно пропаренные катализаторы гибридного типа. По выходу бензина активность различных катионных форм пропаренных катализаторов сравнительно близка. Цеолиты типа X и Y Ca- и La-декатонированных форм мало различаются (табл. 28 [24]).

Таблица 28. Активность гибридных катализаторов (в вес. % на сырье) при крекинге газойлевой фракции (450 °С, объемная скорость 1 ч⁻¹, продолжительность опыта 30 мин)

Продукты крекинга	Ma* A**	HY-Ma		HLaY-Ma		HCaY-Ma		HCaX-M	HLaX-M
		A	B**	A	B	A	B	B	
Бензин	30,4	37,3	54,6	37,4	50,2	42,3	52,6	51,0	51,3
Газ	11,7	16,2	10,8	24,5	20,7	15,3	14,7	17,5	13,5
Кокс	2,0	4,0	2,6	5,3	4,7	5,9	4,4	3,1	3,0

* Ma—матрица.

** A—обработка при 550 °С в сухом воздухе 6 ч; B—обработка 100%-ным водяным паром при 650 °С 6 ч.

Малое различие в активности при крекинге газойлевой фракции цеолитов типа X и Y Ca- и La-декатонированных форм объясняется, по-видимому тем, что все катализаторы обрабатывались в одинаковых условиях, а не в оптимальных для каждого из них.

В работе [35] указывается на значительно большую активность, селективность и стабильность промышленных цеолитсодержащих катализаторов — шарикового и микросферического по сравнению с активностью аморфного алюмосиликатного катализатора. Катализаторы испытывали на опытной установке, сырьем служил вакуумный дистиллят ромашкинской нефти (фракция 350—500 °С). При равновесной* активности шарикового и микросферического катализатора в течение 600—2000 ч работы выход продуктов (в вес. % на сырье) составил: бензин (C_5 — 195 °С) 41—43; газ (до C_3 включительно) 19,5—21; кокс 4,4—4,8. Октановое число бензина было 82 по моторному и 91—92 по исследовательскому методу.

При сопоставлении результатов исследований стабильности и селективности цеолитовых катализаторов следует учитывать, что

* Равновесная активность (средняя активность), в отличие от активности свежего катализатора, устанавливается при длительной эксплуатации в непрерывно действующей системе.

в большей части работ отсутствуют данные их рентгеноструктурного анализа. Высоккремнеземные цеолиты в жестких условиях воздействия температуры и водяного пара (640—840 °С) неизбежно должны в той или иной степени разрушаться, поэтому результаты многих разрозненных исследований несопоставимы.

В табл. 29 показана зависимость адсорбционной и каталитической активности таблетированного НУ от температуры его обработки в 100 %-ном водяном паре [38].

Таблица 29. Зависимость адсорбционной и каталитической активности НУ от температуры его обработки 4 ч в 100 %-ном водяном паре

Номер образца	Температура, °С	Адсорбционная емкость по парам воды, всс. %, при относительной влажности воздуха, %			Степень превращения <i>n</i> -декана, всс. %	Данные рентгеноструктурного анализа
		0,1	20	100		
1	—	22	23	27	76,0	Чистый фожазит (~100%)
2	550	22	22	30	76,9	15% аморфной фазы
3	650	11	13	21	63,4	45% аморфной фазы
4	750	1	1	6	10,1	90% аморфной фазы

Приведенные данные свидетельствуют о глубокой аморфизации катализатора, обработанного водяным паром. Но, несмотря на резкое ухудшение адсорбционных свойств (по парам воды) катализатора, обработанного водяным паром в течение 4 ч при 650 °С, цеолит оставался достаточно активным в реакции крекинга декана (образец 3). Опыты указывают, что допустимое содержание в активном катализаторе аморфной фазы как продукта разрушения кристаллов может составлять около 45—50%. Кинетика разрушения зависит, прежде всего, от структуры цеолита, а также от входящего в него катиона. Характерно, что при нагревании цеолит не распадается на составные части (SiO_2 и Al_2O_3), а образуется аморфный алюмосиликат.

По классификации М. М. Дубинина [39], цеолито-аморфные катализаторы имеют смешанную структуру: цеолиты характеризуются микропорами, а алюмосиликат — мезо- (переходными) порами.

В табл. 30 показаны результаты крекинга с рециркуляцией легкого и котельного топлива [22] на шариковых катализаторах — дюрабед-5, содержащем (РЗЭ)НХ в алюмосиликате, и дюрабед-7, содержащем (РЗЭ)НУ в алюмосиликате. Лучшие выходы бензина, сухого газа и кокса получены на цеолите (РЗЭ)НУ.

Ниже приводится углеводородный состав бензинов, получаемых при крекинге различного сырья на молекулярных ситах и обычных

Таблица 30. Результаты крекинга с рециркуляцией на катализаторах дюрабед-5 и дюрабед-7 [22]

Показатели	Алюмосиликатный катализатор	Дюрабед-5	Дюрабед-7
Легкое котельное топливо каталитического крекинга нефти			
Конверсия, объемн. %	35,6	35,6	35,6
Выход			
бензин, объемн. %	22,1	25,9	29,2
ΣC ₄ , объемн. %	8,7	7,9	6,2
сухой газ, вес. %	5,2	4,1	3,4
кокс, вес. %	4,3	2,2	1,4
Тяжелое котельное топливо каталитического крекинга нефти			
Конверсия, объемн. %	42,5	42,5	42,5
Выход			
бензин, объемн. %	24,5	26,3	30,6
ΣC ₄ , объемн. %	9,4	9,4	8,2
сухой газ, вес. %	6,2	5,2	4,7
кокс, вес. %	8,7	7,8	4,9

катализаторах (5 — цеолитный катализатор дюрабед-5; 1 — аморфный алюмосиликат дюрабед-1) [22]:

Катализатор	Калифорнийский прямой газойль		Калифорнийский газойль коксования		Гахсаранский газойль	
	5	1	5	1	5	1
Состав, вес. %						
парафины	21,0	8,7	21,8	12,0	31,9	21,2
циклопарафины	19,3	10,4	13,4	9,5	14,3	15,7
олефины	14,6	43,6	19,0	42,8	16,3	30,2
ароматические	45,0	37,3	45,9	35,9	37,4	33,1

Способы приготовления шарикового цеолитсодержащего катализатора детально описаны в патентах [16, 18, 25—27, 29, 40]. В смесителе специальной конструкции готовят алюмосиликатный гидрозоль смешением либо раствора силиката натрия ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,5\text{—}3$), кислого раствора сульфата алюминия и водной суспензии цеолита, либо раствора силиката натрия с предварительно введенным в него цеолитом (5—90% на сухой шарик) и кислого раствора сульфата аммония. Полученные из таких смесей гидрозоли, содержащие тонкодиспергированный цеолит и матрицу заданного состава (который можно регулировать), коагулируют в течение 2—3 с в среде с $\text{pH} = 8,5\text{—}8,7$. Затем шарики отмывают от продуктов реакции (в основном сульфата натрия) и направляют на ионный обмен. После этого их промывают, сушат и подвергают термopаровой обработке [16]. Условия ионного обмена для приготовления этого катализатора даны в табл. 25 (см. стр. 61). Необходимо, чтобы в процессе осаждения кристаллический порошок тщательно диспергировался в реакционной среде многокомпонентного состава. При использовании приготовленного по такому способу шарикового катализатора, со-

держашего 15% (РЗМ)₂O₃, степень превращения газойля составляла около 75 объемн. %. Бензина получалось на 9,6 объемн. % больше, чем в присутствии алюмосиликата, а сухого газа и кокса на 2,7 и 2,5 вес. % меньше [16].

В табл. 31 показано влияние матрицы на активность РЗЭ-фожазитсодержащих катализаторов при крекинге мидконтинентского газойля (232—510 °С, объемная скорость 4 ч⁻¹). По степени превращения и выходу бензина лучшие результаты получены на катализаторах, в которых в качестве матриц использованы металлический алюминий и α-Al₂O₃ [26]. Данные опытов указывают на то, что наряду с активными матрицами (алюмосиликат) инертные матрицы (α-Al₂O₃ и др.) могут также играть большую роль в структурообразовании катализаторов. Особенно они необходимы в синтезе катализаторов, служащих для переработки тяжелых видов сырья. α-Al₂O₃ является одним из лучших инертных наполнителей промышленных фожазитсодержащих катализаторов [22].

Таблица 31. Влияние матрицы на активность (РЗЭ)-фожазитсодержащих катализаторов крекинга

Показатели	(РЗЭ)НХ*		(РЗЭ)СаХ*	(РЗЭ)НУ		
	SiO ₂	алюмосиликат		металлический алюминий	α-Al ₂ O ₃	
Весовое отношение цеолит:матрица (РЗМ) ₂ O ₃ , вес. %	25:75	10:90	25:75	25:75	25:75	
Степень превращения сырья, объемн. %	4,35	3,35	4,97	0,27	—	
Выход дебутанизированного бензина, объемн. %	61,5	48,4	58,2	51,5	71,9	
сухого газа, вес. %	5,9	4,6	5,4	6,1	5,9	
кокса, вес. %	3,0	1,3	2,0	2,6	3,5	
H ₂ , вес. %	0,02		0,01	0,02	0,03	
Преимущества по сравнению с алюмосиликатным катализатором:						
бензин, объемн. %	+8,2	+5,8	+6,8	+8,9	+14,2	+12,8
сухой газ, вес. %	1,9—1,9	—1,1	—1,9	—0,2	—3,9	—2,6
кокс, вес. %	1,7—1,7	—1,4	—2,2	—1,0	—4,2	—4,2

* Образцы формовали в шарики методом диспергации цеолита в матрице.

** Образцы таблетировали (размер 4×1,7 мм); перед термопаровой обработкой все образцы, кроме образца с α-Al₂O₃, сушили, прокалывали при 538 °С 10 ч и затем пропаривали 20 ч при 648 °С.

Для приготовления катализаторов, указанных в табл. 31, использовали соли РЗМ: хлориды, нитраты и сульфаты. Ионный обмен проводили большей частью после введения цеолита в матрицу [26]. На шариковом катализаторе (РЗЭ)НХ — SiO₂ достигался относительно большой выход бензина.

В ряде патентов [18, 26, 40] подчеркивается, что для получения наиболее активного катализатора ионов (РЗЭ)³⁺ должно быть 40—89% от количества ионов Na⁺.

Общепринятой классификации катализаторов по индексу активности не существует. Методы оценки активности и селективности катализаторов крекинга обстоятельно рассмотрены в работе [41]. В соответствии с отечественными методами оценки можно считать высокоактивными катализаторы, дающие выход бензина более 45 вес.%, среднеактивными — около 35 вес.% и малоактивными — менее 35 вес.%.

Стойкость к отравлению металлоорганическими и азотистыми соединениями

При переработке высококипящего сырья стандартный алюмо, силикатный и цеолитный катализаторы крекинга отравляются щелочными [42] и особенно тяжелыми металлами: ванадием, никелем-железом и др. [35; 43—45; 46, с. 102—125]. Об отравлении катализатора, вызванного накоплением на его поверхности металлов, обычно судят по увеличению отложений кокса и образованию легких газов (H_2) [22]. Одним из критериев отравления является водородный фактор — отношение H_2 : газ ($C_1 - C_2$). Концентрация указанных металлов преимущественно в поверхностных слоях катализатора приводит к образованию слоя кокса толщиной $\geq 1-2$ мкм [47]. При регенерации катализатора металлы инициируют реакцию сгорания коксовых отложений до CO_2 , что вызывает нежелательный тепловой эффект [48, с. 53—58].

В работе [35] отложения ванадия на микросферическом цеолитном катализаторе составляли 0,001 вес.%, а на обычном аморфном алюмосиликате — в 28 раз больше. Чувствительность к отравлению металлами отмечена у равновесных промышленных катализаторов крекинга, например, редкоземельного катализатора дюралбед-5 [49].

Стойкость к азотистым соединениям основного характера цеолитных катализаторов начали изучать со времени их появления. Обычный аморфный катализатор крекинга, не стойкий к азотистым соединениям, пытались усовершенствовать путем введения в аморфную массу от 1 до 50 вес.% цеолита типа X. Такой катализатор гибридного типа менее чувствителен к отравлению соединениями азота, чем каждый из компонентов в отдельности. С повышением содержания азотистых соединений в сырье выход бензина уменьшается, что видно из следующих данных [50]:

Содержание азота, вес. %	0,016	0,054	0,060	0,182	0,294	0,403	0,431
Выход бензина, объемн. %							
на сырье	32,7	29,7	24,5	21,3	22,7	18,0	12,0

При повышенном содержании азота в сырье крекинг проводят при более высоких температурах и давлении, что неизбежно ведет к увеличенному выходу сухого газа и кокса. Поэтому в отдельных случаях при переработке тяжелого сырья с высоким содержанием азотистых соединений выгоднее его очищать до остаточного содержания азота $15-50 \cdot 10^4\%$ [50]. Как известно, цеолитные катализаторы так же, как и аморфные, обратимо отравляются пирролом,

порфиринами, хинолином, пиридином и другими азотистыми соединениями [10, 34, 49—51]. В случае аморфных катализаторов эти яды снижают выход бензина, повышают содержание непредельных углеводородов и увеличивают выход кокса в 1,5—2 раза [51]. В настоящее время нет единого мнения о причинах меньшей отравляемости цеолитов металлоорганическими и особенно азотистыми соединениями по сравнению с аморфным алюмосиликатом. По-видимому, меньшая подверженность к отравлению этими соединениями цеолитных катализаторов объясняется большей концентрацией в них кислотных центров с сильно выраженными кислыми свойствами. Поэтому процесс нейтрализации их проходит в меньшей степени.

Промышленные цеолитсодержащие катализаторы

Катион-декатенированные фожазитсодержащие катализаторы, преимущественно на основе цеолита типа Y в $(P3Э)^{3+}H^+$ -ионной форме, начали применять для крекинга во второй половине 60-х годов. Переход на массовый выпуск цеолитсодержащих катализаторов нового типа не потребовал коренной перестройки технической базы производства стандартного аморфного алюмосиликатного катализатора. При производстве цеолитных шариковых и микросферических катализаторов изменилась лишь одна операция — гидрозоль сульфата алюминия и двуокиси кремния начали смешивать с суспензией тонкодисперсного кристаллического порошка цеолита. Поэтому принципиальные основы современных технологических схем непрерывно действующего производства шарикового [52] и микросферического [53] катализаторов сохранились по настоящее время.

Цеолитный шариковый катализатор типа дюрабед-5 испытывали на промышленной установке крекинга системы термофор [54]. Катализатор содержал два компонента — стандартный аморфный алюмосиликат дюрабед-1 и цеолит типа X в $(P3Э)^{3+}H^+$ -ионной форме. Сырьем служила фракция 196—523 °С, состоящая из смеси тяжелогазойля (54 вес. %), легкого бензина (45 вес. %) и лигроина (1 вес. %). Полученные данные свидетельствовали о преимуществе нового катализатора перед старым [55]. Изменяя в аморфном алюмосиликате количество введенного цеолита от 2 до 50 вес. %, можно регулировать активность катализатора. В промышленных масштабах стали выпускать преимущественно дюрабед-5, содержащий от 2,5 до 5 вес. % $(P3M_2)O_3$. На этом катализаторе получают на 12 объемн. % (на сырье) больше бензина, чем на аморфном алюмосиликате, при меньшем газо- и коксообразовании. Дюрабед-5 характеризуется высокой селективностью, степень превращения составляет от 60 до 80 % при объемной скорости подачи сырья от 1,5 до 3,0 ч⁻¹. Кроме того, катализатор обладает высокой стабильностью и стойкостью к действию высокой температуры (порядка 650—760 °С) и водяного пара. Аморфный алюмосиликат не обладает такой стабильностью. Образующиеся при регенерации дюрабед-5 дымовые газы характеризуются высоким отношением CO : CO₂, что указывает на меньшее выделение тепла (на 8 %) и тем самым на

меньшую опасность превышения допустимой температуры при регенерации [54]. Катализатор успешно выдержал испытание. После четырехмесячной эксплуатации расход катализатора составил в среднем 0,22 т/сут на 100 т/ч циркулирующего катализатора, или около 240 г на 1 м³ свежего сырья.

Все катализаторы типа дюрабед отличаются высокой селективностью; под действием водяного пара она возрастает [18, 20].

При испытаниях микросферического катализатора Д-5 в псевдоожигенном слое на установке фирмы Техасо (США) [22, 55, 56] в течение шести месяцев степень конверсии увеличилась с 75,6 до 81,2 объемн.%, а выход бензина повысился с 50,7 до 56,1 объемн.% при неизменном выходе кокса. Непропаренные микросферические катализаторы в первый период эксплуатации характеризуются повышенной активностью, но пониженной селективностью. Однако по мере действия на них водяных паров последняя повышается [18, 22]. Можно предположить, что одной из причин этого является улучшение диффузионных свойств катализаторов гибридного типа. Селективность катализатора выражается отношением (в вес.%):

$$\frac{\text{Выход бензина}}{\text{Глубина превращения сырья}} \cdot 100$$

Селективность зависит от температуры опыта и объемной скорости подачи сырья. Чем выше выход бензина (при равных глубинах превращения и условиях испытания), тем селективнее катализатор. Ранее уже отмечалась зависимость селективности цеолита NaY от степени декатионирования [7].

На промышленных установках используют обычно микросферический катализатор флюид*, имеющий частицы неправильной формы размером от 10 до 120 (преимущественно 30—100) мкм. Тонкое диспергирование цеолита в аморфном алюмосиликате обеспечивает микросферическому и шариковому катализаторам прочность и повышенную сопротивляемость истиранию в подвижном состоянии, а также образование широких транспортных путей для легкого проникновения углеводородов в полость цеолита.

Ниже кратко описан способ приготовления микросферического цеолитного катализатора [57]. Цеолит (P3Э)X, тонкоизмельченный, в виде водной суспензии 30%-ной концентрации вводят в алюмосиликатную матрицу. Смесь матрицы с цеолитом, содержащим 24,5 вес.% окислов редкоземельных металлов и 1,6 вес.% натрия, перемешивают при 44 °С в среде с рН = 5 и фильтруют. Полученную массу формируют методом распылительной сушки. Образовавшиеся частицы обрабатывают 4%-ным раствором сульфата аммония, промывают вначале водой, затем водой с добавкой аммиака (рН = 7,2) для удаления ионов SO₄²⁻, а после этого сушат газами при их температуре на входе 540 °С, на выходе 150 °С. Высушенный ка-

* Fluid (англ.) означает жидкий, так как порошкообразный слой катализатора в движении производит впечатление кипящей жидкости.

тализатор обрабатывают водяным паром 24 ч при 650 °С, атмосферном давлении или прокаливают 3 ч при 840 °С.

Выход $C_5 +$ бензин соответственно равен (в объемн. %) для цеолитсодержащего катализатора 3,9 + 39,9, для алюмосиликатной матрицы, содержащей 13% Al_2O_3 , 29,1 + 1,0, а для матрицы, содержащей 25% Al_2O_3 , — 31,3 + 1,5.

Принципиальная схема производства микросферического промышленного катализатора XZ-25 (фирма Davison Chemical, США) приведена на рис. 11 [20].

Вместо цеолита X можно использовать любой другой. Приведенная схема получения микросферического катализатора принципиально не отличается от схемы, описанной в работе [53].

Технологическая схема производства отечественного микросферического катализатора близка к описанным выше и отличается от них деталями аппаратного оформления.

Предлагается [58] принципиально иной метод, где получение микросферы совмещается с процессом кристаллизации. Для этого каолиновую глину прокаливают, затем в виде водной пасты высушивают распылом. Полученная микросфера, прокаленная при 982 °С, при перемешивании в водном растворе гидроокиси натрия определенного состава кристаллизуется. Микросфера, содержащая цеолит, отделяется от маточного раствора, подвергается ионному обмену и термической активации.

Данные о некоторых промышленных цеолитсодержащих катализаторах крекинга, применяемых фирмами США, приведены в табл. 32 [20, 22, 45, 48, с. 53—58; 59—70].

Из высококремнеземных цеолитов нашли применение цеолиты типа X, Y и морденит. Из них наиболее эффективным в каталитических процессах оказался цеолит типа Y. Его синтез и свойства описаны в гл. II. На основе цеолита типа Y производят высокоглиноземные катализаторы дюрабед-7, дюрабед-8 и дюрабед-9. Все они более совершенной модификации, чем дюрабед-5. Разработаны редкоземельные катализаторы крекинга [22], используемые для различных видов сырья. В табл. 33 приводится состав и некоторые свойства цеолитных шариковых катализаторов крекинга в движущемся слое [22].

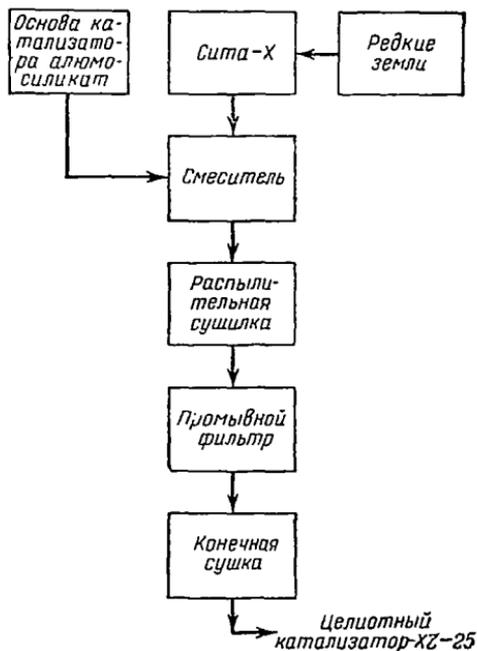


Рис. 11. Технологическая схема производства катализатора XZ-25

Таблица 32. Некоторые промышленные цеолитсодержащие катализаторы крекинга, применяемые фирмами США

Марка катализатора	Тип цеолита	Состав, вес. %	Тип катализатора	Фирма	Начало эксплуатации, годы
Дюрабед-5 и Д-5	NaX	Al ₂ O ₃ 12; (PЗМ) ₂ O ₃ 0,1—5,0; Na 0,1; Cr ₂ O ₃ 0,15	Шариковый и микроферрический То же	Socopy Mobil Oil Co	1962
Дюрабед-6 и Д-6	NaX	Al ₂ O ₃ 43; (PЗМ) ₂ O ₃ 2,5; Na 0,2; Cr ₂ O ₃ 0,15			1965
Дюрабед-7 и Д-7	NaY	Al ₂ O ₃ 46; (PЗМ) ₂ O ₃ 0,65; Na 0,36; Cr ₂ O ₃ 0,13	Шариковый	Socopy Mobil Oil Co	1968
Дюрабед-8	NaY	Al ₂ O ₃ 48,8; (PЗМ) ₂ O ₃ 1,2; Na 0,13; Cr ₂ O ₃ 0,2			1969
Д-9	NaY	(PЗМ) ₂ O ₃	Микроферрический » » » »	Davison Chemical Division of W. R. Grace	—
XZ-15	NaX	Al ₂ O ₃ 15; (PЗМ) ₂ O ₃ ; Na ₂ O 0,4			1964
XZ-25	NaX	Al ₂ O ₃ 31; (PЗМ) ₂ O ₃			1965
XZ-25 plus	NaX	Al ₂ O ₃ 30; (PЗМ) ₂ O ₃ ; Na ₂ O 0,1			1967
XZ-36	NaX	Al ₂ O ₃ 36; (PЗМ) ₂ O ₃ ; Na ₂ O 0,1	Таблетированный	Minerals and Chemical Phillip and Houdry process and Chemical Co	1967
HZ-1	NaX	Al ₂ O ₃ 45 (исходное сырье каолин)			1965
Фильтрол № 800, Фильтрол № 810, Т-S-150, Т-S-170, Т-S-260,	NaX и NaY	} Готовятся на основе глин Синтетический алюмосиликат с содержанием цеолита PЗЭ-Y (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 4,5)	Микроферрический Таблетированный Микроферрический	Filtrol Co	1964
Т-S-4	NaX				} Тонкоизмельченный со связующим
KSF	NaY	} Таблетированный или порошкообразный морденит (без связующего). Иногда тонкоизмельченный со связующим	Nalco Chemical Co	—	
KSG, ND-2	NaY			—	—
Zeolon 100, 200, 900	Синтетический морденит	—	—	Norton Co	1962—1965

Таблица 33. Состав и некоторые свойства цеолитных шариковых катализаторов крекинга в движущемся слое

Показатели	Дюрабед-1		Дюрабед-5		Дюрабед-7		Дюрабед-8	
	свежий	равно-весный	свежий	равно-весный	свежий	равно-весный	свежий	равно-весный
Катализатор	Алюмосиликат		(PЗЭ)X		(PЗЭ)Y		(PЗЭ)Y	
Химический состав, вес. %								
SiO ₂	90		85		51		49,5	
Al ₂ O ₃	9,7		12		46		48,8	
Cr ₂ O ₃	0,15		0,15		0,13		0,20	
Na ₂ O	0,13		0,13		0,36		0,13	
ионы SO ⁻	0,1		0,1		0,1		0,1	
(PЗМ) ₂ O ₃	0		2,5		0,65		1,20	
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,74	0,78	0,67	0,73	0,75	0,76	0,83	0,86
Гравиметрическая плотность, г/см ³	0,82	0,87	0,74	0,81	0,84	0,84	0,92	0,96
Удельная поверхность, м ² /г	195	85	200	135	130	115	105	70
Объем пор, см ³ /г	0,35	0,30	0,46	0,37	0,43	0,39	0,35	0,33
Средний диаметр пор, Å	72	141	92	110	132	138	135	200
Индекс прочности по методу LSA (время, требуемое для получения 50% тонкоразмолотых частиц, с)	1500	1500	1500	1500	1800	2000	1800	1800
Коэффициент диффузии, см ² /с × 10 ³	15	19	26	26	27	29	36	36

Высокоглиноземные катализаторы дюрабед-7, дюрабед-8 и другие, содержащие цеолит структуры Y и окись алюминия в качестве наполнителя, начали использовать после полученного опыта эксплуатации в промышленных условиях катализатора дюрабед-6, содержащего окись алюминия. Дополнительное введение в катализаторы дюрабед-7 и дюрабед-8 окиси алюминия способствовало повышению плотности по сравнению с катализатором дюрабед-5 и увеличению среднего диаметра пор (см. табл. 33). Это привело к возрастанию сопротивляемости катализатора к истиранию, определяемой длительностью превращения 50% катализатора в пыль.

Высокая плотность катализатора достигается в процессе соосаждения введением в качестве уплотнителя высокодисперсной α -Al₂O₃. Такой прием в синтезе обеспечивает высокие весовые скорости циркуляции катализатора и позволяет увеличивать скорость потока паров в реакторе и регенераторе без износа катализатора [22]. За несколько лет на установке крекинга типа термофор благодаря переходу от дюрабеда-5 к дюрабеду-8 удалось почти удвоить производительность по сырью и выходам целевых продуктов [22].

В табл. 34 приведены эксплуатационные качества шариковых катализаторов дюрабеда-7 и дюрабеда-8, проявляемые при переработке тяжелого сырья. Из данных таблицы видны явные преимуще-

щества этих катализаторов по сравнению с катализатором типа дюрабед-1. Значительно возросла степень конверсии и выход бензина. Не изменился лишь выход сухого газа.

Таблица 34. Эксплуатационные свойства цеолитовых шариковых катализаторов крекинга в движущемся слое [22]

Показатели	Дюрабед-1 (алюмосиликат)	Дюрабед-5 (P3Э)X более 90%	Дюрабед-7 [(P3Э)Y] 45% + +дюрабед-5 [(P3Э)X] 55%	Дюрабед-8 (P3Э)Y 43%; остальное дюр- абед-5 + +дюрабед-7
Характеристика сырья				
относительная плотность	0,8822	0,8911	0,8899	0,8816
анилиновая точка	84	83	85	86
содержание, вес. %				
серы	0,52	0,52	0,44	0,30
азота	0,068	0,089	0,093	0,080
пределы кипения, °C	204—487	204—479	182—500	188—503
Активность катализатора, объемн. %	30	43,5	45,0	52,0
Объемная скорость, ч ⁻¹	2,01	1,75	1,67	1,75
Весовое отношение катализатор:сырье	3,92	3,78	4,19	3,90
Температура, °C:				
катализатора+сырье	500	502	507	492
средняя в реакторе	479	477	482	479
Кратность рециркуляции сырья (переработанное:свежее)	1,20	1,20	1,23	1,20
Степень конверсии, объемн. %	54,2	68,0	71,5	74,5
Выход, вес. %				
газ до C ₄ включительно	15,3	16,7	16,8	17,1
в том числе сухой газ до C ₂ включительно	2,2	2,5	2,3	1,8
C ₃	4,5	4,6	4,7	5,1
C ₄	8,6	9,6	9,8	10,2
бензин+C ₅	34,0	45,1	48,2	51,7
легкий газойль	32,0	24,3	27,6	22,0
тяжелый газойль	15,2	9,1	2,6	5,6
кокс	3,5	4,8	5,2	3,6
	100,0	100,0	100,0	100,0

Хорошие показатели дюрабед-8 способствовали его внедрению в США на всех установках крекинга типа термофор [22]. Следует обратить внимание на результаты, получаемые при введении в катализаторы дюрабед-7 и дюрабед-8 цеолита типа дюрабед-5 (см. табл. 34) [22]. Смешение катализаторов, очевидно, удешевляет себестоимость их производства, а, кроме того, при этом, по-видимому, получаются продукты лучшего качества.

Разработан микросферический катализатор Д-9, предназначенный для использования его в псевдооживленном слое на промышленной установке [22]. Катализатор содержит декатионированный цеолит (P3Э)Y, обладающий, по оценке авторов, хорошей селективностью и устойчивостью к водяному пару и высоким температурам. Ниже приводятся данные процесса крекинга прямогонного газойля

и смеси его с газойлем коксования на катализаторе Д-9. Несмотря на неблагоприятное качество сырья, полученные показатели свидетельствуют о высокой крекирующей способности катализатора [22]:

	Прямогонный газойль	80% прямогонного газойля и 20% газойля коксования
Характеристика сырья		
плотность	0,9303	0,9291
анилиновая точка, °С	57	55
содержание, вес. %		
серы	0,99	1,06
азота	0,28	0,35
пределы кипения, °С	210—463	205—455
Активность катализатора, объемн. %	52	52
Весовое отношение катализатор:сырье	9,8	9,4
Температура, °С		
в реакторе	515	518
в регенераторе	651	660
Конверсия, объемн. %	64,2	61,2
Выход, вес. %		
сухой газ+H ₂	7,6	8,0
C ₄	7,2	6,4
бензин (90% выкипает до 196 °С)+C ₅	40,6	37,9
легкое котельное топливо	31,8	34,0
тяжелое котельное топливо	6,1	6,9
кокс	6,7	6,8
Октановое число бензина		
по моторному методу без ТЭС	82,6	82,5
то же+3 мл ТЭС	86,0	85,4
по исследовательскому методу без ТЭС	94,7	94,5
то же+3 мл ТЭС	98,1	97,9
Крекирующая способность — бензин : конверсия, объемн. %	75,1	73,2

Фирма Davison Chemical (США) также начала применять фозапитовые высокоглиноземные катализаторы, содержащие цеолит (РЗЭ)Х [20]. Результаты исследований этих катализаторов описаны в работах [20, 61—63, 71, 72]. Фирмой разработаны 4 типа микросферических РЗЭ-катализаторов: ХZ-15, ХZ-25, Х-25 plus и ХZ-36 для процесса крекинга в кипящем слое [72]. В табл. 35 приведены свойства некоторых микросферических катализаторов крекинга [73, с. 38—43]. Катализаторы ХZ-25 plus и ХZ-36 содержат больше цеолита типа Х, чем другие.

Катализаторы ХZ-15, ХZ-25, ХZ plus и ХZ-36 получены методом распылительной сушки смешанного, кристалло-аморфного геля. При синтезе катализатора ХZ-25 вместо дорогостоящих синтетических реагентов применялся каолин [20].

Катализатор ХZ-25 обладает значительно большей весовой скоростью подачи сырья (при одной и той же равновесной активности), чем старые низко- и высокоглиноземные промышленные катализаторы. Кроме того, в присутствии катализатора ХZ-25 меньше коксо- и газообразование.

Таблица 35. Свойства некоторых микросферических катализаторов крекинга

Показатели	Высокоглиноземные С-1-25	Низкоглиноземные С-1-13	Д-5	XZ-15	XZ-25	XZ-25 plus	XZ-36
Химический состав, вес. %							
SiO ₂	71,6	86,8	83,1	84,3	68,46	69,43	62,89
Al ₂ O ₃	28,0	13,0	14,9	14,7	31,0	30,0	36,0
Na ₂ O	0,04	0,03	0,05	0,07	0,06	0,09	0,07
ионы SO ₄ ²⁻	0,6	0,3	0,27	0,4	0,4	0,4	0,4
Fe ₂ O ₃	0,03	0,03	0,05	0,04	0,08	0,08	0,09
Насыпная плотность, г/см ³	0,46	0,43	0,49	0,38	0,52	0,52	0,55
Объем пор, см ³ /г	0,70	0,77	0,9	0,92	0,6	0,6	0,6
Активность (конверсия) после обработки (24 ч) паром, объемн. %	58	50	—	72	84	89	89

Ниже приведен выход продуктов при постоянной степени конверсии (62 объемн.%) на аморфных алюмосиликатных катализаторах и на катализаторе XZ-25 [20]:

	Низкоглиноземный	Высокоглиноземный	XZ-25
Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5	10	14,5
Выход			
бензина, объемн. %	42,5	51,5	55,0
бутана, объемн. %	10,6	10,0	7,6
легкого газойля, объемн. %	9,0	9,0	10,0
газа, вес. %	4,5	1,7	1,3
кокса, вес. %	6,8	4,1	2,9

Фирма Sunamid Co. (США) разработала и усовершенствовала микросферические катализаторы типа aegocat. Они содержат менее 1% цеолита типа Y (P3Э)³⁺-ионной формы. По нарастающей активности и селективности (по выходу бензина) эти катализаторы можно расположить в следующем порядке: TS-150 < TS-170 < TS-260 [59] (см. табл. 32). При работе на катализаторе TS-150, обработанном в жестких температурных условиях, степень превращения при объемной скорости сырья 2 ч⁻¹ была постоянной [30].

Фирма Davison Chemical (США), в отличие от фирмы Mobil Oil Co., не отмечает разницы в активности и селективности катализаторов процесса флюид, содержащих синтетические фожатиты типа X и Y (P3Э)³⁺-ионной формы (95—100% обмена) [71].

Нам представляется, что пока более перспективно применение катализаторов, содержащих высококремнеземный цеолит типа Y; они обладают определенными преимуществами по сравнению с катализаторами, содержащими NaX. Цеолит (P3Э)Y, характеризующийся высокой термической и паровой стабильностью, в 2—3 раза более активен, чем (P3Э)X [30]. В этой работе сообщается о результатах испытания опытных образцов катализатора, содержащих 50% (P3Э)Y. После 17-часового пропаривания при 832 °C степень превращения крекирующего сырья 70% при объемной скорости 6 ч⁻¹.

Установлено, что большие выходы бензинов, достигаемые на цеолитных катализаторах, компенсируют высокую их стоимость. Так, при замене старого аморфного высокоглиноземного катализатора С₁-25 цеолитным катализатором ХZ-25 экономический эффект составил около 0,9 долл. на 1 т свежего сырья [20]. О благоприятной экономике свидетельствует практически полное вытеснение в 1969 г. катализаторов старого типа цеолитными (молекулярно-ситовыми) [74].

Применение редкоземельных металлов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности не является случайным. Они использовались и ранее в самых различных реакциях [15]. В настоящее время, поскольку РЗМ являются отходами атомной промышленности, их можно применять в массовых масштабах. Редкоземельные металлы используют в основном в виде смесей солей, так как физико-химические свойства лантаноидов близки между собой и поэтому их смеси трудно разделимы. Одна из многих фирм США применяет в производстве цеолитных катализаторов промышленные концентраты, имеющие следующий типичный состав РЗМ (в вес. % в пересчете на окислы) [40]:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	Ho	Er	Y
24,0	48,0	5,0	17,0	3	2,0	2,0			
45—65	1—2	9—10	32—33	5—7	3,4	1—2		0,4	

При исследовании активности катализаторов, содержащих различные лантаноиды (5—6 вес. % в пересчете на окислы), в реакции крекинга (480 °С, объемная скорость 4 ч⁻¹) они оказались неравноценными [26]. Наибольшую активность проявили катализаторы, содержащие La, Ce, Pr, Nd и Sm, которые и преобладают в промышленных концентратах. Каждый из катализаторов в отдельности давал выход бензина около 49—45 объемн.%. Остальные введенные лантаноиды — от европия до лютеция — обеспечивали низкие выходы бензина (около 30 объемн.%). Поэтому ни один из перечисленных выше лантаноидов не может иметь экономического преимущества перед промышленной смесью.

Фирмы Minerals и Chemical Phillipp-Houdry (США) применяют высокоглиноземный цеолитсодержащий катализатор HZ-1, разработанный на основе природного дешевого каолинового сырья [64]. Физико-химические свойства катализатора приведены в табл. 36.

Благодаря введению большего количества неактивного наполнителя — окиси алюминия, по сравнению с его содержанием в дюр-абеде-1, достигается высокая стабильность и большая механическая прочность катализатора.

Катализатор HZ-1 эксплуатируется на ряде установок типа гудрифлоу. Результаты шестимесячного испытания при крекинге газойлю катализатора, состоящего из смеси катализаторов каолинового (94,1%) и аморфного (5,9%), и замены его (на 43,5 вес.%) цеолитным катализатором HZ-1 приведены в работе [60]. Из поведения катализатора HZ-1 следует, что он по уровню активности

Таблица 36. Характеристики гранулированных катализаторов крекинга

Показатели	Дюрабед-1		Дюрабед-6 [45]		Каолиновый [64]	HZ-1 [75, 76]
	свежий	равно-весный	свежий	равно-весный		
Химический состав, вес. %						
SiO ₂	90		54		53,0	52,4
Al ₂ O ₃	9,7		43		45	44,8
Cr ₂ O ₃	0,15		0,15		—	—
Na ₂ O	0,1		0,2		—	—
ионы SO ₄ ²⁻	0,1		0,1		—	—
Fe ₂ O ₃	—		—		0,3	0,3
(PЗМ) ₂ O ₃	—		2,5		—	—
Гравиметрическая плотность, г/см ³	0,82	0,87	0,82	0,86	0,78	0,88
Средний диаметр частиц, мм	3,6	3,0	3,6	3,0	4,3	3,8
Удельная поверхность, м ² /г	195	85	140	102	95	125
Объем пор, см ³ /г	0,35	0,30	0,44	0,40	0,44	0,35
Средний диаметр пор, Å	72	141	126	157	—	—
Коэффициент диффузии, см ² /(с·10 ³)	15	14	28	28	—	—
Индекс активности по методу Cat-Д, вес. %	29	—	45	—	—	37

близок к синтетическим цеолитсодержащим катализаторам типа дюрабед. Комбинированный катализатор, изготовленный на основе синтетического HZ-1 и природного каолинового, обладал достаточно высокой стабильностью и хорошей активностью по выходу бензина (42—43 вес.%) при крекинге тяжелого вакуумного сернистого газойля, выкипающего до 578 °C [64]. В США в 1969 г. 30 установок каталитического крекинга с движущимся слоем, включая установки гудрифлоу и термофор, стали применять цеолитсодержащий катализатор HZ-1. Несколько нефтяных фирм в 1970 г. на промышленных 11 установках крекинга флюид мощностью от 636 до 5400 м³/сут успешно испытали два цеолитных катализатора: HFZ-20 и HEZ-23, содержащих 52—59 вес.% Al₂O₃ со средним размером гранул 58—64 мкм и насыпной плотностью 0,86—0,90 кг/л [77]. Выявлено их преимущество по избирательности в образовании бензина и олефинов и меньшая подверженность к истиранию по сравнению с другими современными катализаторами крекинга. На некоторых заводах благодаря использованию цеолитных катализаторов увеличена производительность на 30% с одновременным уменьшением кратности циркуляции примерно на 50%. На нескольких предприятиях выход олефинов (C₃ и C₄) увеличен на 0,5—3,6%, а выход бензина — на 4—10% (на свежее сырье) при истирании катализатора менее 0,2 вес. %/ч. В качестве сырья использовалась фракция (254—552 °C), содержащая 0,07—0,12 вес.% азота, 0,3—0,67 вес.% серы и металлов (Ni, Fe, Cu, V) 0,50—0,86 вес. ч. на 1 млн. После 10-месячной эксплуатации высокоглиноземных катализаторов очень мало изменилась их насыпная плотность, что указывает на высокую устойчивость структуры катализаторов.

Фирма Filtrol, занимающаяся производством катализаторов на основе дешевого природного сырья, также перешла на производство цеолитсодержащих катализаторов № 800 (флюид) и № 810 (для движущегося слоя) [65]. Катализатор № 800 отличается селективностью; при его использовании выход бензина увеличивается на 9 объемн. % по сравнению с выходом на катализаторе без цеолита.

В Советском Союзе успешно ведутся промышленные разработки цеолитсодержащих (типа X и Y) катализаторов крекинга применительно к различным видам сырья. Одна из принципиально возможных схем фабрики по производству цеолитсодержащего катализатора показана в работе [78, с. 104—108].

В последние годы опубликованы работы, посвященные каталитическому крекингу вакуумного дистиллята (фракция 350—500 °С) ромашкинской нефти на цеолитных (типа X и Y) и аморфных катализаторах в гранулированной и микросферической формах [79—81]. Исследование процесса и поведения катализаторов проводилось на пилотных установках. Для каждого катализатора устанавливались оптимальные условия [79], а также условия, при которых достигалась равная глубина превращения [80]. Изучались изменения показателей процесса крекинга в зависимости от длительности работы катализатора на тяжелом сырье [35].

В оптимальных условиях процесса выходы бензина на цеолитных катализаторах на 12—14 вес. % выше, чем на аморфных, выше и их селективность, определяемая отношением выхода бензина к глубине превращения сырья [79]. При этом оптимальные выходы автомобильного бензина (фракция C₅ — 195 °С) на цеолитных ката-

Таблица 37. Материальные балансы крекинга в оптимальных условиях фракции 350—500 °С на цеолитных и аморфных катализаторах

Показатели	Гранулированные катализаторы		Микросферические катализаторы	
	цеолитный	аморфный	цеолитный	аморфный
Температура, °С	490	470	470—490	490
Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	—	—	—	—
весовая	2,8—2,0	1,0	3,5—5,3	2,0
объемная	3,0	3,0	6—7	6—7
Кратность циркуляции катализатора, кг/кг	—	—	—	—
Выход, вес. % на сырье	—	—	—	—
газ до C ₄ включительно	17,5—18,8	16,5	19,4—22,0	20,5
в том числе <i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	4,96—5,40	3,53	5,45—5,33	3,12
фракция C ₅ — 195 °С	40,6—40,8	26,0	43,3—42,8	31,1
в том числе <i>изо</i> -C ₅ H ₁₂	5,72—6,56	2,68	5,88—4,41	2,30
фракция 195—350 °С	22,0—22,3	23,8	20,0—16,8	21,8
Остаток выше 350 °С	15,1—13,0	27,9	12,0—13,0	20,4
Кокс	3,8—4,1	4,8	4,3—4,4	5,2
Потери	1,0	1,0	1,0	1,0
Селективность × 10 ⁻²	47,9—46,8	36,1	49,6—49,2	39,1

лизаторах достигаются при более высоких скоростях подачи сырья, что позволяет либо увеличить производительность установок по сырью, либо снизить одновременную загрузку в систему катализаторов. Коксоотложение также ниже, чем на аморфном катализаторе, а в получаемом газе изобутана содержится больше в 1,5—1,8 раза и изопентана в 2,0—2,5 раза.

В табл. 37 приводятся материальные балансы крекинга фракции 350—500 °С в оптимальных условиях на цеолитных и аморфных катализаторах [79].

Бензины, полученные на цеолитных катализаторах, имеют октановые числа в пределах 80—82 по моторному и 90—91 по исследовательскому методу. По мнению авторов [79], тяжелые газойлевые фракции (как более ароматизованные) могут быть использованы в качестве сырья для производства сажи. Глубина превращения сырья, равная 80 вес.%, на цеолитсодержащих гранулированных и микросферических катализаторах достигается при температуре, на 40 °С ниже, чем на аморфных, при скоростях подачи сырья в 3—4 раза больших [80]. Данные по каталитической активности катализаторов в процессе крекинга вакуумного дистиллята ромашкинской нефти при глубине превращения сырья 80% показаны ниже [80]:

Катализатор	Шариковый		Микросферический	
	цеолитный	аморфный	цеолитный	аморфный
Температура, °С	450	490	450	490
Скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,9	1,0	8,0	2,0
Кратность циркуляции	3,0	3,0	7,5	7,5
Выход, вес. % на сырье				
газ до C ₄ включительно	13,5	23,0	13,2	20,5
в том числе изо-C ₄ H ₁₀	4,18	4,44	3,72	3,12
бензин (фракция C ₅ —195 °С)	37,5	26,1	40,9	31,1
в том числе изо-C ₅ H ₁₂	4,48	2,61	4,27	2,30
фракция 195—350 °С	25,0	21,0	20,1	21,8
Остаток выше 350 °С, вес. %	19,7	23,3	21,5	20,4
Коксоотложение, вес. %	3,3	5,6	3,3	5,2
Селективность × 10 ⁻²	46,7	34,0	52,1	39,1

Бóльшие выходы бензина на микросферических катализаторах, чем на шариковых, авторы [80] объясняют проявлением на шариковых катализаторах внутридиффузионного торможения.

Для цеолитных катализаторов характерно меньшее газообразование и коксоотложение. В газе крекинга цеолитных катализаторов больше предельных углеводородов (особенно изобутана), меньше легких углеводородов C₁—C₂ и водорода. Водородный фактор (отношение H₂ : C₁—C₂) в 6—11 раз ниже. Бензин содержит меньше непредельных — 19,6—31,8 вес.% против 47,4—55,0 вес.% для аморфных катализаторов. На пилотной установке был исследован цеолитсодержащий катализатор в процессе двухступенчатого крекинга керосино-газойлевых фракций с целью получения авиа-

компонента (фракция н. к. — 165°C) [81]. Основные результаты двухступенчатого крекинга этих фракций приведены ниже:

	Катализатор	
	цеолитный	аморфный
Выход, вес. % на сырье		
газ до C ₄ включительно	28,00	22,90
в том числе изобутан	12,48	8,60
авиакомпонент (фракция C ₅ — 165°C)	35,70	21,00
в том числе изопентан	9,01	3,91
газойлевые фракции	31,60	49,0
Кокс	3,20	5,70
Потери	1,50	1,40
	100,0	100,0

Характеристика авиакомпонента

Сортность	127	115
Октановое число по моторному методу	100	96
Расход ТЭС, г/кг бензина	2,9	2,9
Групповой углеводородный состав, вес. %		
непредельные	2,6	4,9
ароматические	40,3	43,9
нафthenовые	2,9	6,0
парафиновые	54,2	45,2
в том числе изостроения	46,9	38,9

Испытание на лабораторной установке цеолитсодержащего катализатора СаНХ, приготовленного по методу без связующего, в проценте крекинга фракции 350—400 °С показало, что он на 6,6—7,5% активнее и на 8,4—9,4% селективнее промышленного аморфного шарикового катализатора [82].

Ниже приводятся результаты двухступенчатого каталитического крекинга керосино-газойлевой фракции на промышленной установке в присутствии цеолитсодержащего катализатора типа цеокар [36]:

	Катализаторы	
	цеокар-2	аморфный
Выход, вес. % на сырье		
газ до C ₄ включительно	24,9	18,8
в том числе изобутан	10,45	6,78
пентан-амиленовая фракция I ступени крекинга	3,60	3,10
фракция C ₅ — 165°C	41,10	23,60
в том числе изопентан	6,23	3,41
газойлевые фракции I и II ступеней крекинга	24,5	49,7
Кокс	4,3	3,4
Потери	1,6	1,4

Характеристика авиакомпонента

Сортность	120	109
Октановое число по моторному методу	96,3	93,9
Расход ТЭС, г/кг бензина	2,5	2,5
Групповой углеводородный состав, вес. %		
непредельные	0,5	4,3
ароматические	32,1	31,4
нафthenовые	10,7	15,1
парафиновые	56,7	49,2

Из приведенных данных видно, что при замене аморфного катализатора цеолитсодержащим выход авиакompонента (фракция C_5 — $165^\circ C$) увеличивается в 1,6 раза; возрастает также сортность авиакompонента. При этом расход катализатора снизился более чем на 30 отн. %.

Почти все ведущие фирмы США и многих других стран не только эксплуатируют цеолитные катализаторы, но и организовали их массовое производство. Динамика использования цеолитных катализаторов показана на рис. 12 [20]. Из данных, приведенных на рисунке, видно, что алюмосиликатный катализатор вытесняется цеолитными катализаторами.

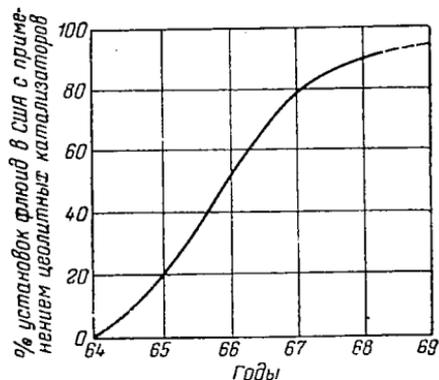


Рис. 12. Динамика использования цеолитных катализаторов на установках крекинга с псевдоожиженным катализатором

В США для процесса крекинга углеводородов используется более 100 тыс. т цеолитных катализаторов в год [22]. Катализаторы, не содержащие цеолитного компонента, составляют всего лишь 10% от этого количества [83].

Однако применение цеолитсодержащих катализаторов вызывает необходимость в изменении аппаратного оформления установок каталитического крекинга и в проектировании установок новой конструкции с учетом использования всех специфических особенностей цеолитсодержащих катализаторов [56]. Изменения в

конструкции реактора обусловлены прежде всего значительным увеличением объемных скоростей подачи сырья в процессе, обеспечивающих использование всего потенциала активности высококремнеземных цеолитсодержащих катализаторов. Это позволит получать повышенные выходы бензина при низком коксообразовании [22]. В регенераторе процессы также интенсифицируются в результате повышенных регенерационных характеристик катализатора. При этом содержание остаточного кокса не превышает 0,25 вес. %.

К катализаторам предъявляют следующие требования. Катализатор крупного зepнeния в условиях движения должен выдерживать значительные механические воздействия во избежание образования пыли в результате трения при соприкосновении шариков друг с другом и со стенками аппаратуры, т. е. обладать значительной механической прочностью, и он должен иметь соответствующий гранулометрический состав. Методы определения механической прочности катализаторов описаны в работе [46, с. 52]... Цеолитсодержащие катализаторы, в отличие от аморфных, не растрескиваются от напряжений под действием температуры. По-видимому, цеолитный наполнитель, нарушая однородность структуры, одновременно выполняет роль компонента, уменьшающего внутренние напряжения в

грануле; тем самым улучшается износостойчивость катализатора.

В процессах, протекающих с частыми регенерациями (крекинг) и периодическими (гидрокрекинг и др.), очень важны хорошие диффузионные свойства катализатора, а также устойчивость его структуры к действию температуры и водяного пара. Кроме того, требования к промышленным катализаторам зависят от типа установки.

Наряду с общими требованиями к цеолитсодержащему катализатору предъявляются и специфические: высокие кристалличность и степень диспергирования кристаллической фазы в аморфной, в значительной мере определяющие активность и длительность эксплуатации катализатора. Необходимо также помнить о вредном влиянии примесей (железо, медь, сульфаты металлов и др.), снижающих стабильность и селективность катализаторов.

Патентные и литературные сведения дают только общие представления о способах приготовления и о составе цеолитных, в частности высококремнеземных катализаторов, применяемых в процессе крекинга. В промышленных катализаторах крекинга цеолитов (PЗЭ) типа X и Y содержится в основном от 3 до 18 вес. %; в пересчете на $(PЗМ)_2O_3$ это составит от <1 до 5 вес. % [20]. Такие колебания, очевидно, обуславливаются прежде всего качеством перерабатываемого сырья, назначением процесса, типом цеолита и диффузионными свойствами катализатора. Поэтому в катализаторы практически можно вводить еще больше цеолитов. Совершенствование катализаторов продолжается не только путем увеличения в них количества цеолита, но и повышения качества второго компонента — матрицы (в частности, аморфного алюмосиликата), а также улучшения технологии процесса приготовления катализатора [74]. Следует ожидать, что за счет количества цеолита в катализаторе можно не только резко поднять его активность, но, изменив качество матрицы, одновременно повысить селективность его действия.

Катализаторы, содержащие высококремнеземные цеолиты, позволяют перерабатывать легкие и тяжелые вакуумные газойлевые нефтяные фракции 300—500 °С и выше с минимальным образованием кокса и сухого газа и с получением высокооктанового бензина, а также ценного газового сырья для нефтехимических синтезов и сырья для производства сажи. Переработка тяжелых углеводородов нефти стала возможной благодаря большей устойчивости цеолитных катализаторов к отравлению азотистыми и металлоорганическими соединениями по сравнению с устойчивостью стандартных аморфных алюмосиликатных катализаторов. Кроме того, на кристаллах цеолита Na^+ -, Ca^{2+} - и $(PЗЭ)^{3+}$ -ионных форм сгорание кокса начинается при температуре на 110 °С ниже, чем на матрице — аморфном алюмосиликате [84]. Это способствует более медленному процессу старения цеолитных катализаторов.

Благодаря применению взамен аморфного алюмосиликатного катализатора в процессе крекинга катализаторов, содержащих высококремнеземные цеолиты и обладающих высокой активностью, стабильностью и прочностью, выход целевых продуктов намного воз-

растает, а удельные расходы катализаторов по отношению к перерабатываемому сырью и получаемому бензину значительно сокращаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weis P. B., Frilett V. J., *J. Catalysis*, 1962, v. 1, № 3, p. 307—312.
2. Пигузова Л. И., Витухина А. С., «Химия и технология топлив и масел», 1963, № 6, с. 17—21.
3. Schwab L. M., Sieb R., *Z. Naturforschung*, 1963, Bd. 18A, № 2, S. 164—168.
4. Борескова Е. Г., Топчиева К. В., Пигузова Л. И., «Кинетика и катализ», 1964, т. 5, с. 903—909.
5. Weis P. B., Frilette V. J., *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, № 3, p. 382.
6. Adams C. E., Kimberlin C. N., Shoemaker D. P. In: *Proceedings of the 3rd International Congress of Catalysis*. Amsterdam, 1964. V. 1. New York, Publ. a. Division of John Wiley a. Sons, Inc., 1965, p. 1310—1317.
7. Пат. США 2916437 (1959).
8. Пигузова Л. И. и др., ДАН СССР, 1968, т. 179, № 2, с. 385—388.
9. Борескова Е. Г. Кандидатская диссертация. М., МГУ, 1965.
10. Борескова Е. Г., Топчиева К. В., Пигузова Л. И. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Под ред. М. М. Дубинина и Т. Г. Плаченова. М.-Л., «Наука», 1965, с. 367—374.
11. Пигузова Л. И. В кн.: Цеолиты, их синтез и применение. М.-Л., «Наука», 1965, с. 383—391.
12. Топчиева К. В. и др. В кн.: Труды IV Международного конгресса по катализу. Т. 2. Под ред. Я. Т. Эйдуса. М., «Наука», 1970, с. 144—151.
13. Шринская Л. П. и др., Изв. АН БССР, сер. хим., 1973, № 1, с. 5—8.
14. Мниачев Х. М., Гаранни В. И., Исаков А. И. В кн.: Научные основы подбора катализаторов гетерогенных реакций. М., «Наука», 1966, с. 214—222.
15. Мниачев Х. М. и др. Редкие земли в катализе. Под ред. А. М. Рубинштейна. М., «Наука», 1972. 262 с.
16. Франц. пат. 1310520 (1962).
17. Plank C. J., Rosinski E. J., Hawthorne W. P., I and ES, ser. Prod. Res. a. Develop., 1964, v. 3, № 3, p. 165—169.
18. Пат. США 3257310 (1965).
19. Росоловская Е. Н., Топчиева К. В., Вестн. МГУ, сер. хим. 1970, № 3, с. 293—296.
20. Кофлер Р. Д. Доклад на симпозиуме по применению редких земель в промышленности. Филадельфия, 1968.
21. Витухина А. С. Кандидатская диссертация. М., ВНИИ НП, 1969.
22. Eastwood S. C., Plank C. J., Weisz P. B. In: *Proceedings of the World 8th Petroleum Congress*. Moscow, 1971. V. 4. London, Applied Science Publishers, Ltd., 1971, p. 245—254.
23. Plank C. J., Rosinski E. J., *Chem. Eng. Progress*, 1967, v. 63, № 73, p. 26—30.
24. Топчиева К. В., Тахтарова Г. Н., Лескина Н. В., «Нефтехимия», 1971, № 2, с. 210—212.
25. Пат. США 3140249 (1964).
26. Пат. США 3140253 (1964).
27. Пат. США 3194754 (1965).
28. Пигузова Л. И., Никитин Ю. С., «Химия и технология топлив и масел», 1960, № 8, с. 15—21.
29. Пат. США 3391088 (1968).
30. Ebel R. H., Oil a. Gas J., 1968, v. 66, № 14, p. 116—118.
31. Пат. США 2900349 (1959).

32. Топчнева К. В., Росоловская Е. Н., ЖФХ, т. 44, № 4, 1970, с. 870—875.
33. Мнначев Х. М., Исаков Я. И., ДАН СССР, 1966, т. 170, № 1, с. 99—102.
34. Торchieva K. V. e. a. In: Proceedings of the 7rd International Petroleum Congress. Mexico, 1967. V. 5. London, Elsevier Publ. Corp., Ltd., 1967, p. 379—393.
35. Еркин В. Н. и др., «Нефтепереработка и нефтехимия», 1971, № 2, с. 3—7.
36. Дорогочинский А. З. и др. «Химия и технология топлив и масел», 1972, № 11, с. 10—14.
37. Пат. США 3459679 (1969).
38. Дубинин М. М. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 7, с. 1627—1630.
39. Дубинин М. М. В кн.: Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Т. 4. Новосибирск, «Наука», 1971, с. 37—55.
40. Пат. США 3210267 (1965).
41. Ciaretta F. G., Henderson D. S., Oil a. Gas J., 1967, v. 65, № 42, p. 88—93.
42. Strigt P., J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 4, p. 448—452.
43. Масажутов Р. М. и др. Отравление металлами и старение катализаторов крекинга. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1968, с. 33—73.
44. Oil a. Gas J., 1968, v. 66, № 12, p. 98—102.
45. Иствуд С., Сейлор Р., Шварц А. В кн.: Каталитические процессы переработки нефти. По материалам 7-го Мирового нефтяного конгресса в Мексике. Под ред. И. Ф. Благовидова. М., «Химия», 1971, с. 67—75.
46. Галимов Ж. Ф. и др. Методы анализа катализаторов в нефтепереработке. М., «Наука», 1973, 191 с.
47. Пат. США 3060117 (1962).
48. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. Пер. с англ. А. А. Слинкина и В. И. Якерсона. Под ред. А. М. Рубинштейна. М., «Мир», 1973, 385 с.
49. Elliott K. M., Eastwood S. C., «Petroleum», 1963, v. 26, № 2, p. 68—81.
50. Пат. США 2962435 (1961).
51. Орочко Д. И., Фрост А. В., Щекун В. В., «Труды ВНИГИ», 1954, вып. 6, с. 105—113.
52. Porter R. W., Chem. a. Metallurgical Engng., 1946, v. 53, № 4, p. 94—98.
53. Shearop W. H., Fullem W. R., Ind. Eng. Chem. 1959, v. 51, № 6, p. 720—726.
54. Evans L. P. e. a., Oil a Gas J., 1963, v. 61, № 36, p. 106—114.
55. Стормонт Д. Н., «Труды ЦНИИТЭнефтехим», 1966, вып. 2, с. 52—64.
56. Вип D. P. e. a. Chem. Eng. Progr., 1969, v. 65, № 6, p. 88—93.
57. Пат. США 3393147 (1968).
58. Пат. США 3506594 (1970).
59. Oil a. Gas J., 1966, v. 64, № 27, p. 114—117; № 20, p. 178.
60. Проспект западногерманской фирмы Kali-Chemie на Международной выставке «Химия-70», Москва, 1970.
61. Проспект фирмы Grace R. W. a. Co. Davison Chemical Division Petroleum Catalyst Department, Baltimore, Maryland, 1968.
62. Бакер Р. В. и др. «Труды ЦНИИТЭнефтегаз», 1965 вып. 6, с. 3—17.
63. Бакер R. W. e. a., «Hydrocarbon Processing, 1968, v. 47, № 2, p. 125—132.
64. Эверетт Э., Унифри, «Инженер-нефтяник», 1969, № 5, с. 21—28.
65. «Труды ЦНИИТЭнефтегаз», сер. нефтепереработка, 1965, вып. 6, с. 29—35.
66. Stogmont D. H., Oil a. Gas J., 1964, v. 62, № 47, p. 50—53.
67. Hydrocarbon Processing Petrol. Refiner, 1966, v. 45, № 1, p. 75.

68. Demmel E. J. e. a., Hydrocarbon Processing, Petrol. Refiner, 1966, v. 45, № 5, p. 145—148.
69. Chem. Eng. News, 1962, v. 40, № 11, p. 52—53.
70. Chem. Eng., 1970, v. 77, № 13, p. 105.
71. Baker R. W., Maher R. K., Blazek J. J., Oil a. Gas J. 1968, v. 66, № 14, p. 110—113.
72. Проспект голландской фирмы АК ZO на Международной выставке «Химия-70». Москва, 1970.
73. Литвиненко А. Г. и др. Производство и применение катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности за рубежом. М., ЦНИИЭнефтехим, 1970. 92 с.
74. Agey W. F., Oil a. Gas J., 1970, v. 68, № 3, p. 64—66.
75. Milles G. A. e. a., «Hydrocarbon Processing», 1967, v. 46, № 9, p. 121—126.
76. Aswill R. E., Cross W. J., Schwint J. A., Proc. Am. Petrol. Inst., 1966, v. 46, p. 269—273.
77. Гуссоу С., Хинггинсон Дж., «Инженер-нефтяник», 1972, № 6, с. 115—122.
78. Давидянц А. А., Первушкин Н. И. Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силкагелей. М., «Химия», 1972. 166 с.
79. Еркин В. Н. и др. «Химия и технология топлив и масел», 1971, с. № 11, с. 4—7.
80. Еркин В. Н. и др. «Нефтепереработка и нефтехимия», 1971, № 3, с. 17—19.
81. Еркин В. Н. и др. «Нефтепереработка и нефтехимия», 1971, № 10, с. 5—10.
82. Пугач И. А., Дорогочинский А. З., «Нефтяная и газовая промышленность», 1970, № 4, с. 39—41.
83. Miller R., Chem. Eng., 1972, v. 79, № 5, p. 60—61.
84. Goldstein M. S., I and EC, ser. Proc. Design a. Develop., 1966, v 5, № 2, p. 189—192.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА

Вторым, после каталитического крекинга, процессом современной технологии глубокой переработки нефти, получившим широкое развитие в нефтеперерабатывающей промышленности в конце шестидесятих годов, является процесс деструктивной гидрогенизации — гидрокрекинг. В этом процессе в присутствии водорода соединения, содержащиеся в тех или иных фракциях нефти, подвергаются реакциям расщепления, гидрирования, изомеризации и др. Гидрокрекинг осуществляется при воздействии катализатора, температуры и давления водорода (в токе водородсодержащего газа).

В зависимости от качества сырья применяют одно- или двухступенчатую схему процесса. В одноступенчатом комбинированном процессе наряду с образованием светлых продуктов происходит одновременно обессеривание и удаление азотистых соединений. По двухступенчатой схеме сырье предварительно облагораживают — удаляют основное количество азотистых и сернистых соединений, отравляющих катализатор, т. е. осуществляют гидроочистку. На второй ступени процесса происходит глубокое превращение облагороженного сырья [1]. Повышенное давление (50—140 кгс/см²), увеличивающее концентрацию водорода, тем самым усиливает реакцию насыщения образующихся молекул, повышает выход целевых продуктов и уменьшает газо- и коксоотложение.

Особенностью гидрокрекинга является возможность регулировать и направлять процесс так, чтобы можно было получать различные виды топлив: бензин, дизельное и реактивное или только дизельное и реактивное. В зависимости от химического состава перерабатываемого сырья и предъявляемых требований к целевым продуктам применяется та или иная система процесса. В качестве сырья используются средние и тяжелые газойли прямой перегонки нефти и вторичных процессов. Разработан вариант гидрокрекинга, по которому из бензиновых дистиллятов получают легкие изопарафины.

Технологические параметры процесса могут варьироваться в широких пределах. Температура от 340 до 500 °С, общее давление от 50 до 250 кгс/см², объемная скорость подачи сырья от 0,5 до 10 ч⁻¹. Как правило, чем более облагороженным является сырье, тем в более мягких условиях можно вести процесс (при температурах 320—390 °С и объемных скоростях подачи сырья 0,5—10 ч⁻¹).

Одно из преимуществ процесса гидрокрекинга, по сравнению с крекингом в отсутствие водорода, — наличие водородной среды, которая препятствует образованию на катализаторе кокса; если же он образуется, то в незначительном количестве. Это обусловлено подавлением вторичных реакций (полимеризации и конденсации) путем насыщения водородом непредельных и ароматических углеводородов.

Быстрому развитию гидрокрекинга способствовало применение цеолитсодержащих катализаторов. Компонентами катализаторов нового типа служат цеолиты типа X, Y, L, морденит и др. Наибольшее значение приобрел цеолит типа Y как самый широкопористый из группы высококремнеземных цеолитов. В качестве гидрирующего и одновременно изомеризирующего компонента используют металлы VI и VIII групп периодической системы элементов. Общими требованиями, предъявляемыми к цеолитным катализаторам гидрокрекинга, так же, как и к катализаторам крекинга, являются следующие: активность, селективность, термическая и гидролитическая стабильность, устойчивость к отравлению азотистыми, сернистыми и металлоорганическими соединениями, регенерируемость, механическая прочность и длительный срок службы.

Цеолитсодержащие катализаторы, испытанные в процессе гидрокрекинга, проявляют активность при температурах, на 40—50 °C ниже, чем аморфные; они обеспечивают выход бензина на 30—40 вес. % выше, чем в присутствии, например, аналогичных старых алюмосиликатникелевых катализаторов [2]. В этом одно из преимуществ новых катализаторов [3].

Фирма Union Oil Co впервые применила цеолит CaX с гидрирующими металлами: в катализатор было введено 9 вес. % окиси молибдена и 3 вес. % окиси кобальта. Катализатор, испытанный в гидрокрекинге газойлевой фракции 204—427 °C [4], вызвал коксообразование 1—4 вес. % вместо 10—20 вес. %, получаемых в тех же условиях на аморфном алюмосиликатникелевом катализаторе.

Гибкость процесса гидрокрекинга заключается не только в возможности получения бензина, реактивного, дизельного топлива, но и в возможности переработки различных видов легкого и тяжелого сырья [5]. Если парафинистое и нафтеновое сырье целесообразно перерабатывать на установках крекинга, то ароматическое следует перерабатывать на установках гидрокрекинга. Таким образом, гидрокрекинг дополняет процесс крекинга.

В настоящее время известно, что в США имеется более 50 промышленных установок гидрокрекинга [5]. На многих из них применяют цеолитные катализаторы. В 1964 г. в США 85% действующих установок гидрокрекинга работали по двухступенчатой схеме [6].

За период 1964—1969 гг. низко- и высокоглиноземные аморфные алюмосиликаты (содержащие 13 и 25% Al_2O_3), используемые в США в качестве кислотных компонентов катализаторов гидрокрекинга, были практически полностью вытеснены молекулярными ситами [7]. Мощность установок гидрокрекинга возросла от нуля

в 1960 г. до 114 285 т/сут в 1969 г. О быстром росте производительности установок гидрокрекинга в США указывается в работе [8].

В Советском Союзе в течение ряда лет проводятся исследовательские работы в области гидрокрекинга и разработаны процессы одно- и двухступенчатого гидрокрекинга сернистых и высокосернистых тяжелых дистиллятов [2].

Общие сведения по вопросам получения и свойствам цеолитных катализаторов читатель найдет в статьях [5, 7—14].

Методы получения цеолитсодержащих катализаторов и их испытания на различных видах сырья

Методы синтеза цеолитных катализаторов гидрокрекинга аналогичны методам получения аморфных катализаторов. Разница лишь в том, что при синтезе цеолитных катализаторов используется алюмосиликатная основа кристаллического строения, позволяющая применять разнообразные катионные формы (см. гл. II, стр. 32). Катализаторы гидрокрекинга по химическому составу относятся к многокомпонентным системам. В зависимости от выполняемых ими функций — расщепления, изомеризации и гидрирования — в состав катализатора входят цеолиты, аморфные алюмосиликаты (и те, и другие в основном с кислотным характером), а также гидрирующие металлы 6 и 8 групп периодической системы элементов. В качестве связующего кристаллической основы чаще всего применяют окись алюминия. В зависимости от фракционного состава перерабатываемого сырья и назначения процесса используют катализаторы в окисной и сульфидной формах с цеолитами различных ионных форм: Mg-, (P3Э)- и др., а также в декатонированной форме. Ниже описано получение наиболее распространенных форм катализаторов гидрокрекинга.

Катализаторы в окисной и сульфидной формах. Маслянский и соавт. [15] выявили активирующее действие кислотного компонента SiO_2 как носителя катализаторов гидрокрекинга — окислов и сульфидов молибдена. По мере увеличения в катализаторе компонента SiO_2 с 48 до 65% содержание в гидрогенизате бензиновой фракции к. к. 175 °С возрастало с 47 до 76 объемн. %. В то же время в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов реакции гидрирования и расщепления подавлялись. Позднее были обнаружены [16] гидрокрекирующие свойства сульфидных форм вольфрама. Сульфид вольфрама вводили в кислотную основу — алюмосиликат. Сернистый вольфрам выполнял одновременно несколько функций. Он способствовал расщеплению, гидрированию и др. Однако оказалось, что такой катализатор трудно регенерировать вследствие рекристаллизации вольфрама [17].

На примере реакции гидрокрекинга *n*-декана (288 °С, 82 кгс/см², объемная скорость подачи сырья 8,0 ч⁻¹) показан положительный эффект, полученный при осернении никелевого катализатора на основе алюмосиликата. В присутствии чистого алюмосиликата степень превращения была незначительной. При добавлении

окиси никеля она увеличивалась в три раза, а после осернения сероводородом — в семь раз [18]. Авторы [18] объяснили такое увеличение активности изомеризирующей способностью осерненного никеля. Сульфид никеля на окиси алюминия не давал такого каталитического эффекта.

Из окисных катализаторов гидрокрекинга промышленным эталоном может служить алюмокобальтмолибденовый, используемый, например, при переработке вакуумного дистиллята восточных сернистых нефтей, содержащего 2 вес. % серы и 0,1 % вес. % азота. За проход при давлении 50 кгс/см² на этом катализаторе выход моторных топлив может достигнуть 46—52 вес. %; из них 43—47 вес. % составляет дизельное летнее топливо и 41—49 вес. % высококачественное сырье каталитического крекинга [19]. В условиях повышенного давления (100—150 кгс/см²) выход летнего дизельного топлива может достигать 82,3 вес. %. Однако и окисные и сульфидные формы катализаторов имеют существенные недостатки. Они не дают продуктов высокого качества, по-видимому, вследствие слабо выраженных изомеризирующих свойств. Реактивное топливо получить не удастся. Дизельное топливо получается только летнее. Следует еще добавить, что катализаторы старого типа неустойчивы к азотистым соединениям, что сильно ограничивает возможность их применения для переработки тяжелых видов сырья. Никельсульфидный катализатор нового типа оказался при длительном испытании (4 месяца) более стойким к азотистым соединениям (содержание их в сырье 40 млн⁻¹), чем стандартный никельсульфидный аморфный алюмосиликат [20].

В работе [21] установлено активирующее действие сероводорода на цеолитный катализатор. В цеолит вводили гидрирующий металл, который либо непосредственно осерняли, либо цеолит пропитывали гидрозолем сульфида металла. Сульфидные цеолитные катализаторы проявляли в процессе гидрокрекинга и изомеризирующие свойства. Об этом можно судить по более высокому соотношению изо- и нормальных парафинов в продуктах реакции. Катализатор часто осерняют в начальный период испытания, чтобы уменьшить излишнюю его крекирующую активность, способствующую закоксуываемости катализатора. Специально осерненные катализаторы проявляют повышенную стабильность в процессе эксплуатации на различных видах сырья. Осернение осуществляют в реакторах установок гидрокрекинга путем подачи смеси водородсодержащего газа с сероорганическими соединениями (этилмеркаптан, сероуглерод, диметилсульфид и др.).

Катализаторы с цеолитами в декатионированной форме. Практикуются различные методы введения в цеолиты гидрирующих металлов Pt, Pd, Ni и др. В Советском Союзе и за рубежом в качестве крекирующего компонента широко применяют декатионированную (кислотную) форму Y. На рис. 13 показана зависимость гидрокрекирующей активности декатионированного платинового катализатора типа Y от мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ [22]. В качестве связующего использовалась окись алюминия.

Влияние химического состава платинового катализатора на его активность в процессе гидрокрекинга исследовалось при 150 кгс/см², 400 °С, циркуляции водородсодержащего газа 1000 л (при нормальных условиях) на 1 л сырья, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹; длительность испытания составляла 120 ч. Сырьем служил гидрогенизат первой ступени гидрокрекинга вакуумного газойля (87—429 °С), содержащий 0,01 вес. % азота, 0,05 вес. % серы, 25 объемн. % сульфурюющихся углеводородов. Зависимость выхода бензиновой фракции от состава катализатора и от длительности опыта показана на рис. 14 [22]. По мере возрастания мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ выход бензина вначале резко увеличивается,

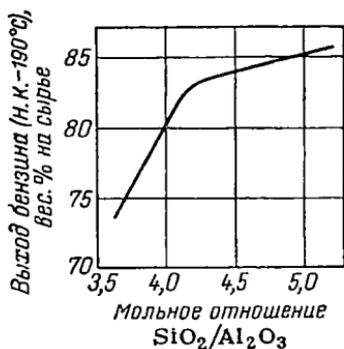


Рис. 13. Зависимость гидрокрекирующей активности декатионированного платинового катализатора типа Y от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

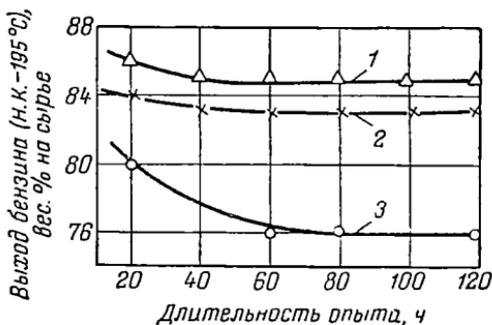


Рис. 14. Зависимость выхода бензиновой фракции от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитном катализаторе PtHY и длительности опыта: Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1 — 5,0; 2 — 4,2; 3 — 3,7.

а затем замедляется. Высокое октановое число бензина, равное 69, очевидно получено за счет содержания большего количества изопарафиновых углеводородов. Активность цеолитного катализатора более чем в 1,5 раза выше, чем стандартного аморфного.

Связь активности и стабильности платинового катализатора гидрокрекинга с количеством остаточного натрия декатионированной формы Y показана в работе [23]. В исследованных образцах содержалось 2,2—9,5 вес. % окиси натрия, что соответствует степени декатионирования цеолита 82—20%. При увеличении содержания окиси натрия или уменьшении степени декатионирования активность катализатора падает. Устойчивость платинового катализатора к действию температуры с повышением степени декатионирования возрастала до определенного предела (примерно до 800 °С).

Декатионированный катализатор PdH(90)Y в виде таблеток размером 3,2 × 1,6 мм перед гидрокрекингом фракции 226—293 °С восстанавливали водородом при 370 °С, 70 кгс/см² и осерняли керосином, содержащим 10% серы (в виде тиофена) в течение 2 ч при 343 °С [24]. В присутствии такого катализатора степень превра-

щения сырья в бензин (н. к. — 204 °С) составляла 61,5 объемн.%. Во фракциях C₄, C₅ и C₆ отношение изо- и нормальных углеводородов было соответственно следующим: 2,4; 12,1 и 15,0. Катализатор испытывали без регенерации при 235—340 °С в течение 6 месяцев. Необходимый подъем температуры составлял в среднем от <0,01 до 1,1 °С.

Было исследовано [25] влияние на активность катализатора метода введения металла в цеолит. Металл (палладий) вводили в декатионированный цеолит типа Y методом пропитки и ионным обменом. Катализатор имел следующий химический состав (в вес.%): Na₂O 1,5; Al₂O₃ около 25; SiO₂ около 75. Результаты исследования показали, что ионный обмен обеспечивает более однородное и высокодисперсное распределение металла на цеолите, чем пропитка (см. стр. 95, пример 4). При идеальном распределении гидрирующего компонента степень коксообразования в процессе конверсии может стать минимальной.

Катализаторы с цеолитами в катион-декатиионированной форме. Эта форма цеолита широко применяется для синтеза катализаторов гидрокрекинга. Она обеспечивает одновременно наличие у катализатора гидрирующих и крекирующих свойств.

Судя по патентной литературе, примерно с 1964 г. в процессе гидрокрекинга сырья различного вида широко применяют катализаторы магний-декатиионированной формы цеолита типа Y. Ниже приведены составы магнийсодержащих катализаторов и их каталитические свойства — изомеризирующая активность [25, 26], селективность и гидротермическая стабильность [27, 28]:

Состав цеолита и цеолитсодержащего катализатора	Проявленные свойства в процессе гидрокрекинга
1. 0,5PdMgHY. Размер кристаллов палладия < 50 Å (фирменная марка MB5382)	Применяется для получения высокооктанового бензина. По сравнению с никельпалладиевым катализатором отличается большими изомеризирующими свойствами. Выявлена возможность его применения при гидрокрекинге сырья коксования
2. 0,5 PdMg(35)H(55)Na(10) (металлы VI и VIII групп периодической системы элементов)	Отличается гидротермической стабильностью. Применяется в двухступенчатом гидрокрекинге с предварительной гидроочисткой на алюмокобальт(никель)молибденовом катализаторе; процесс ведется с целью получения высокооктанового бензина [30] с малым количеством легких углеводородов. Бензин (до C ₆ включительно) получается с октановым числом 91 (по исследовательскому методу с 3 мл ТЭС)
3. Комбинированные палладиевые катализаторы MB5382 (магнийсодержащий) и MB5390 (декатиионированный) в смеси с аморфным алюмосиликатным катализатором (40—75% от общего объема катализатора)	Используются для переработки сырья с 20—50 объемн. % ароматических соединений [21]

4. 0,5 PdMg(72)Y, 0,5PdCa(82)Y

5. 0,5PdMg(35)H(55)Na(10)Y
0,5PdH(90)Na(10)Y

6. 3PdMg(40)H(50)Na(10)Y
 α -Al₂O₃ — инертный носитель
с диаметром пор 50—150 Å

7. Гранулированные катализаторы:

а) 0,5 PdMg(40)H(50)Na(10)Y на Al₂O₃ (20%)

б) алюмосиликат (0,5 Pd)

Метод введения металла ионным обменом [25, 31] более эффективен, чем пропитка. В процессе гидрокрекинга и одновременно гидроизомеризации *n*-гексана катализатор, содержащий палладиймагниевою форму цеолита (при 390 °С), вдвое активнее, чем аморфный катализатор (при 425 °С), селективнее, чем платиновый катализатор, и обладает более выраженными изомеризирующими свойствами, чем катализатор с CaY

Катализаторы PdMgH- и PdH-формы [27] по активности оказались одинаковыми. Катализатор с носителем проявляет [27] синергический эффект. При двухступенчатом гидрокрекинге на различном сырье, содержащем от 5 до 100 млн⁻¹ азота, получают бензин и реактивное топливо. Обе формы показали устойчивость к отравлению азотистыми соединениями. Длительность эксплуатации до 1 года. При испытании в течение 40 сут. двух [24] катализаторов с целью получения бензина на цеолитном катализаторе наблюдалось повышение температуры на 0,056—0,112 °С в сут., а на аморфном — на 4,8 °С. В конце испытания температура не установилась

При повышении гидротермической стабильности магнийсодержащего катализатора срок его службы увеличивался [27]. Представляет интерес палладиевомагниевоый декаатионированный цеолит типа Y, который встречается в литературе под фирменной маркой MB5382. Обращает также на себя внимание применение в производстве магниевого катализатора гидрокрекинга в качестве связующего инертной широкопористой матрицы α -Al₂O₃ с диаметром транспортных пор 50—150 Å [27].

Повышенная изомеризирующая активность катализатора Mg-ионной формы цеолита Y по сравнению с катализатором Ca-формы цеолита Y [25] объясняется более высокой кислотностью магнийсодержащего цеолита [29]. На рис. 15 показана зависимость кислотности Бренстеда в цеолитах MgY и CaY от содержания в них Al₂O₃. Повышенная кислотность Mg-формы цеолита связана с большим поляризующим действием катионов Mg²⁺ по сравнению с катионами Ca²⁺, что является причиной более глубокого гидролиза катионов Mg²⁺.

Для цеолита типа Y (SiO₂/Al₂O₃ = 3,5—6) в реакции гидрокрекинга *n*-гексана, протекающей одновременно с гидроизомеризацией, установлен оптимум содержания платины (0,3—0,6 вес.%).

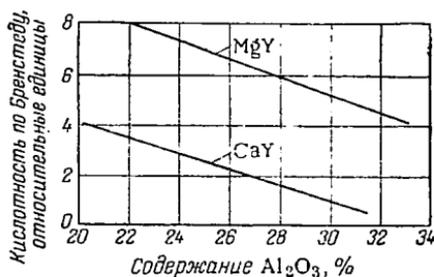


Рис. 15. Зависимость кислотности по Бренстеду в цеолитах типа Y от содержания в них Al₂O₃

При дальнейшем ее увеличении выход изогексанов не возрастал. Зависимость выхода изогексанов от содержания в катализаторе платины, степени обмена в цеолите NaY ионов Na^+ на ионы NH_4^+ и Ca^{2+} показана на рис. 16 [31].

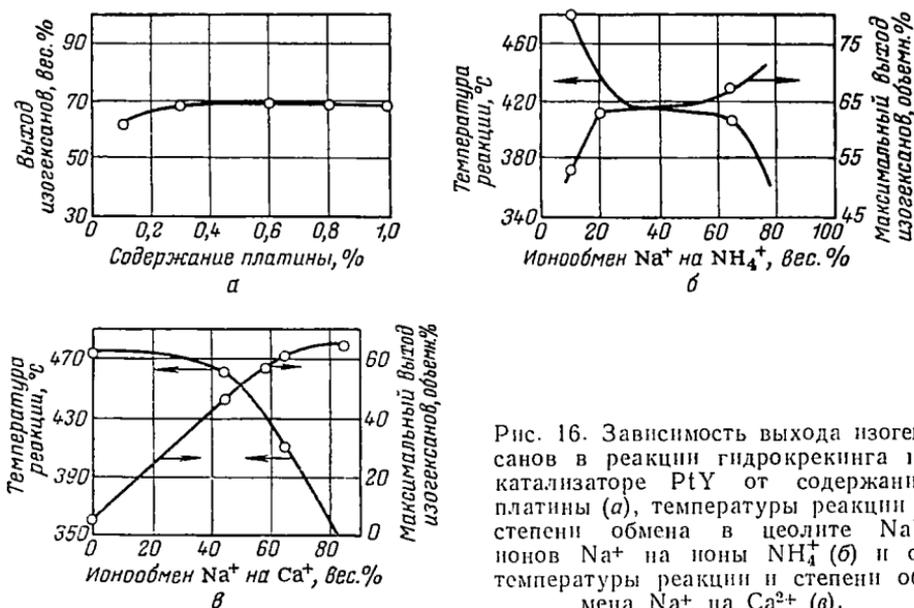
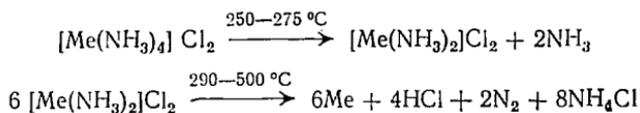


Рис. 16. Зависимость выхода изогексанов в реакции гидрокрекинга на катализаторе PtY от содержания платины (а), температуры реакции и степени обмена в цеолите NaY ионов Na^+ на ионы NH_4^+ (б) и от температуры реакции и степени обмена Na^+ на Ca^{2+} (в).

Указывается [27] на нестабильность водородной формы цеолита Y, содержащегося в катализаторе гидрокрекинга, в среде значительного количества водяного пара. Это согласуется с поведением катализатора в процессе крекинга. Более термически устойчивым является цеолит катион-декатнированной формы, например MgHY . В качестве катионов часто используют металлы II группы и лантаноиды периодической системы, которые проявляют стабилизирующее гидротермическое действие на структуру цеолита.

Катализатор PdHMgY , приготовленный ионным обменом цеолита типа Y при помощи раствора, содержащего ионы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, более активен, чем приготовленный пропиткой этого же цеолита раствором, содержащим ионы PdCl_4^{2-} . При постепенном нагревании катализатора аммиакаты металлов VIII группы разлагаются с образованием аммиака и с последующим его распадом до азота по схеме [32]:



В присутствии катализатора с 1% Pd, полученного ионным обменом, при 70 кгс/см² конверсия сырья составила 85%, в то время как при использовании катализатора, пропитанного раствором

палладия, конверсия колебалась от 68 до 25% [25]. Следовательно, гидрокрекирующие функции катализатора зависят от способа приготовления катализатора.

Палладий в катионной форме, несмотря на свою подвижность, не может легко отрываться; он довольно прочно удерживается в цеолите электростатическими силами. Однако в среде водорода, в связи с восстановлением и высокодисперсным состоянием металла, силы связи его с решеткой ослабевают и появляется опасность агрегирования. У никеля опасность к возможному агрегированию больше. Для достижения активности, близкой к активности катализатора, содержащего палладия (или платины) 0,5—2,0%, никеля необходимо вводить в катализатор ~5%. Сообщается [33], что в результате миграции из цеолита никеля размер его частиц на поверхности может достигать 240 Å, так как в отличие от катионов металлы удерживаются лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Никель даже в обычных условиях образует гранцентрированную кубическую решетку ($a = 3,5 \text{ \AA}$), но в состоянии тонкой дисперсности он образует плотнейшую гексагональную упаковку ($a = 2,65 \text{ \AA}$) [34, с. 458]. Палладий в отличие от никеля в восстановленном состоянии растворяет водород; при этом образуется химическое соединение PdH_2 , которое проявляет замедленную способность к агрегированию. После поглощения определенного количества водорода параметры решетки палладия возрастают.

Благодаря высокодисперсному состоянию металла увеличивается стойкость катализатора к соединениям серы, азота и к полициклическим ароматическим соединениям. При таком распределении палладия предотвращается также образование кокса [35, 36].

Влияние размера частиц металла на гидрирующую активность цеолитсодержащего катализатора гидрокрекинга видно из следующего примера. Катализатор MgHY с размером частиц (кристаллов) металла (Pt , Pd , Rh) не более 30 Å при гидрокрекинге (105 кгс/см², 280 °С, объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹) утяжеленного газойля (фракция 204—450 °С), очищенного от сернистых и азотистых соединений, показал степень превращения по бензину 50 объемн. % в отличие от практически нулевой активности катализатора с размером частиц металла около 115 Å [37]. Для получения такого же каталитического эффекта в последнем случае необходимо было повысить температуру процесса с 280 до 420 °С. Подобное поведение катализатора обусловлено тем, что восстановление его в среде водорода при 480 °С вели одновременно с прокаливанием. Для избежания агрегирования металла следует вначале прокалить катализатор, а затем его восстанавливать. Так, у того же катализатора, обработанного при 500 °С в течение 12 ч и затем восстановленного в тех же условиях, частицы палладия были размером 30 Å.

Разработан способ получения катализатора на основе цеолита Y Ni-формы, не содержащего благородных металлов. Для повышения стабильности катализатора никель вводили в цеолит типа Y комбинированным методом — ионным обменом катиона аммония и пропиткой сформованных гранул катализатора [38]. Содержание

никеля в катализаторе составило 5—7 вес.%, а окиси натрия — 2,75 вес.% и менее. Процесс гидрокрекинга фракции ромашкинской нефти 140—180 °С проводили в следующих условиях: весовая скорость подачи сырья 1 ч⁻¹, циркуляция водорода 1500 л (в нормальных условиях) на 1 л сырья, температура процесса 320 °С, давление 80 кгс/см². После 2000 ч степень превращения сырья была 39 вес.%, выход изопарафинов (С₅ и С₆) составил 26%. По-видимому, никель частично образует с окисью алюминия устойчивое соединение шпинельного типа [39], которое может способствовать увеличению прочности катализатора.

Разработан [40] способ получения полифункционального катализатора гидрокрекинга с использованием в качестве гидрирующих компонентов металлов VI и VIII групп периодической системы элементов и в качестве крекирующего компонента — цеолита Y (SiO₂/Al₂O₃ = 4,7) с катионами 2 и 7 групп. Цеолит типа Y, полученный кремнезольным методом, подвергался декатионированию путем двукратной обработки при 70 °С 2 н. раствором NH₄Cl. Порошок цеолита аммонийной формы, промытый от ионов хлора, подвергался катионному обмену на никель при 70 °С из раствора Ni(NO₃)₂ (50 г/л). Величина pH раствора поддерживалась в пределах 4,0—4,5. После промывки цеолит Ni-формы смешивали со связующим Al₂O₃. Таблетки прокаливали при 500—550 °С. Катализатор содержал 5—7 вес.% никеля. После обработки водородом (в течение 4—5 ч при 400—450 °С, 100—150 кгс/см² и циркуляции водорода 1000 объемов на 1 объем катализатора) катализатор испытывали в процессе одноступенчатого гидрокрекинга фракции 250—400 °С малосернистой нефти. При 400 °С было получено 65 вес.% бензина с октановым числом по моторному методу 75—79 и 30% дизельного топлива с цетановым числом 55 [40].

На катализаторе NiPdHY, содержащем 50% окиси алюминия, достигнута высокая степень конверсии ароматизированного сырья (37% ароматических углеводородов, 0,007 вес.% серы) в тяжелый бензин (С₇ — 204 °С), равная 60 объемн.% за проход [41]. Ароматических углеводородов в бензине содержалось всего 0,4—0,6 объемн.%. Полученный бензин имел низкое октановое число (51,5—54,0). Процесс проводили при 293—301 °С, 105 кгс/см² и объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹. Эти данные указывают на более сильно выраженные гидрирующие свойства катализатора по сравнению с NiW-катализатором старого типа, эксплуатируемым при 300 кгс/см².

Бензин, полученный на катализаторе NiPdHY из сернистого сырья, отличался повышенным октановым числом (на 4—7 пунктов по сравнению с бензином из малосернистого сырья). При увеличении содержания палладия в катализаторе до 1 вес.% были получены легкий и тяжелый бензины с октановым числом 87,2 и 95,5 после добавления 3 мл/л ТЭС (по исследовательскому методу). Одновременно было получено бессернистое дизельное топливо с цетановым числом 52,6 и высококачественное реактивное топливо с теплотой

сгорания 7000 ккал/кг и температурой начала кристаллизации — 73 °С [41].

Процесс гидрокрекинга на одном и том же сырье с целью получения бензина проходит при 343 °С, реактивного топлива — при 296 °С и дизельного топлива — при 258 °С [41]. Такая возможность управлять технологическими условиями процесса гидрокрекинга обусловлена, по-видимому, не универсальностью свойств цеолитного катализатора, а ухудшением его расщепляющих свойств с понижением температуры.

Обращает на себя внимание одна особенность в синтезе катализатора NiPdHY, заключающаяся в том, что основные его компоненты — окись алюминия и декатионированный цеолит типа Y — смешиваются в дегидратированном состоянии в виде частиц определенного размера. К сожалению, авторы [41] не характеризуют катализатор по пористой структуре, хотя это очень важно для проявления каталитических свойств. От состояния окислов перед смешением с цеолитом зависит формирование транспортных пор в катализаторе, что является одним из решающих свойств любого катализатора и особенно полифункционального для тяжелого и остаточных видов сырья.

Цеолитные катализаторы РЗЭ-катионной формы. За последнее пятилетие в синтезе катализаторов гидрокрекинга, по аналогии с катализаторами крекинга, нашли применение смеси редкоземельных металлов (лантаноидов) в качестве катионов, вводимых в цеолитовый компонент вместо катионов натрия [42—44].

Как уже было показано (см. стр. 62), катализаторы крекинга отличались от аморфных селективностью и термостойкостью; поэтому можно предположить наличие этих же свойств и у катализаторов гидрокрекинга. В работе [42] детально описаны методы получения активного и селективного катализатора гидрокрекинга с использованием цеолитов типа X и Y РЗЭ-ионной формы [42]. Ионный обмен проводят в избытке раствора промышленной смеси солей хлоридов РЗМ в среде с рН = 4—5,5 при температуре от комнатной до температуры ниже точки кипения раствора. Период многократного контакта изменяется от 30 мин до нескольких суток в зависимости от размера частиц цеолита. Обработку повторяют до тех пор, пока содержание натрия в цеолите не будет равно 1 вес.%, а содержание окислов РЗМ не достигнет 27 вес.%. Степень обмена определяется типом цеолита и колеблется от 75 до 90%. После обмена массу отмывают от растворимых солей, формируют с окисью алюминия в таблетки размером 1,6 × 3,2 мм, сушат и прокаливают в течение 3 ч при 540 °С. Для некоторых случаев катализатор обрабатывают водяным паром при 650 °С в течение 10 ч, затем в цеолитный компонент вводят окись молибдена (от 5 до 15 вес.%). Для этого формованный цеолит обрабатывают при 20 °С в течение 30 мин раствором молибдата аммония.

Таблетки после сушки (при 70—320 °С) прокаливают в токе воздуха 4—48 ч, затем обрабатывают раствором смеси солей CoCl_2 и NH_4Cl концентрацией 9 и 2 г/л в течение 24 ч при 20 °С. После сушки и прокаливания при указанных температурах проводят в течение 3 ч термоактивацию катализатора при 428 °С, заключающуюся в обработке катализатора смесью водорода и сероводорода (объем-

ное отношение 1 : 1). Готовый катализатор содержит 1,6 вес. % CoO и 8,5 вес. % MoO_3 . Он имеет явные преимущества по сравнению с обычным катализатором, содержащим 2,5 вес. % CoO и 7,9 вес. % MoO_3 [42]. Количество окиси алюминия в катализаторе может изменяться от 25 до 40 вес. %, а количество гидрирующего компонента — от 0,01 до 25 вес. %, включая металлы VI и VIII группы периодической системы элементов, используемые в окисной или сульфидной формах. Гидрирующий компонент (палладий или никель) вводят пропиткой либо цеолита P3Э-формы, либо механической смеси тонкоизмельченного (размер частиц 100 мкм) носителя окиси алюминия с цеолитом P3Э-формы, либо непосредственно алюмосиликатной пасты. Вместо гидрирующих металлов кобальта и молибдена вводят ванадий и никель или платину (в виде хлорплатиновой кислоты).

Катализаторы испытывали при использовании в качестве сырья утяжеленного (200—500 °C) и легкого (200—300 °C) газойля. Активность цеолитного катализатора Pd(P3Э)H_2 и алюмокобальтмолибденового катализатора при получении [42] бензина показана в табл. 38.

Таблица 38. Активность цеолитного катализатора Pd(P3Э)H_2 и алюмокобальтмолибденового катализатора при получении бензина

Показатели	Западно-техасский газойль (200—500 °C)		Легкий газойль каталитического крекинга (200—300 °C)	
	цеолитный катализатор	обычный катализатор	цеолитный катализатор	обычный катализатор
Давление, кгс/см ²	140		105	
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,0		2,0	0,5
Температура, °C	415	443	415	454
Конверсия, объемн. %	57	55	63	68
Выход, объемн. %				
C ₁ —C ₃	3,6	4,0	3,5	5,5
C ₄	10,9	3,3	13,5	12,3
изо-C ₄ во фракции C ₄	64	43	57	49
изо-C ₄ во фракции C ₅	8,6	2,3	12,4	11,0
изо-C ₅ во фракции C ₅	92	57	87	69
фракция 52—82 °C	9,1	2,9	9,0	10,2
фракция 82—199 °C	30,1	17,4	51,0	54,0
Октановое число (исследовательский метод с 3 мл/л ТЭС) фракций				
52—82 °C	—	—	96	92
82—199 °C	—	—	95	87
Общий выход жидких продуктов, объемн. %	112,0	107,6	117,8	119,5

Конверсия по сырью составила 57—63 объемн. %.

Из данных табл. 38 видно преимущество цеолитного кислотного катализатора Pd(P3Э)H_2 по сравнению с обычным кобальтмолибденовым.

В технологии производства катализаторов гидрокрекинга и крекинга, содержащих редкоземельные металлы, большое значение имеет полная утилизация рабочих растворов солей лантанонидов при ионном обмене катиона натрия в цеолитах на редкоземельные элементы. Она может быть достигнута путем использования исходного цеолита не Na^+ -формы, а $(\text{NH}_4)^+$ -формы [45]. Образующийся в результате ионного обмена раствор хлористого аммония в смеси с солями РЗМ используется повторно. Предложена [45] схема контактной камеры для ионного обмена.

Палладиевые катализаторы с цеолитами структуры морденита и эрионита. Авторы [46] отмечают необычно высокую активность морденита при гидрокрекинге фракции 230—343 °С с получением изопарафинов; процесс характеризуется низким газообразованием и высоким выходом бензина. Синтетический морденит декатионируют раствором NH_4Cl или HCl до остаточного содержания окиси натрия 2%. Затем в него вводят платину или палладий (от 0,01 до 2 вес. %) путем использования различных солей: хлорплатината аммония, хлорида палладия и др. Кроме того, при 10—66 °С вводят в качестве гидрирующих компонентов Fe, Ni, Co, MoO_3 . Морденит, содержащий тот или иной металл, обрабатывают в среде водорода предпочтительно при 370—385 °С. Кислотную форму морденита суспендируют при перемешивании в 28%-ном растворе аммиака, в среде с $\text{pH} = 8$. В суспензию вводят раствор PdCl_2 , приготовленный из смеси 1,6% PdCl_2 и 3 мл аммиака 28%-ной концентрации, растворенной в 100 мл воды. Готовый катализатор, высушенный и прокаленный при 510 °С в течение 10 ч, содержал 0,5 вес. % Pd, 0,9 вес. % Na_2O ; мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ было равно 10. Испытание проводили на гидроочищенном сырье (содержание азота 2 млн⁻¹) — фракции 230—340 °С при 400—410 °С, 70 кгс/см², объемной скорости 1 ч⁻¹ и кратности циркуляции водородсодержащего газа* (при нормальных условиях) 1800 м³/м³ сырья. Выход бензина (C_5 — 221 °С) был равен 65,8 вес.%, и выход фракции выше 221 °С составлял 18,4 объемн.%. В отличие от результатов, полученных на катализаторе, содержащем цеолит типа Y (0,5 PdHY), в присутствии широкопористого морденита (катализатор 0,5 PdH-морденит) получали бензин с более высоким октановым числом, газ содержал несколько меньше пропана и в 3,5 раза меньше бутана. Отношение $i\text{-C}_4 : n\text{-C}_4$ было 5,2 вместо 1,4 [46].

Преимущество по активности катализатора 0,5 PdH-морденита было установлено и при испытании его на таком же сырье, содержащем 50 млн⁻¹ азота. Отмечается своеобразная селективность действия 0,5 PdH-морденита (в отличие от катализатора 0,5 PdHY) в реакции гидрокрекинга нормальных парафинов, находящихся в высококипящих фракциях (350—550 °С), что особенно важно при получении топлив с низкой температурой застывания, включая

* Здесь и далее объем водородсодержащего газа указывается при нормальных условиях.

дизельное. Если процесс депарафинизации сочетается с обессериванием, применяется металл-кислотный морденит в комбинации с промышленным алюмокобальтмолибденовым катализатором [47].

С помощью dealюминированного *n*-морденита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$), содержащего до 5 вес. % металлов VI и VIII групп периодической системы элементов в процессе гидрокрекинга в присутствии водорода при 371 °С, 70 кгс/см², объемной скорости 1,0 ч⁻¹ получают легкие смазочные масла с парафинами нормального строения [48]. Наибольший эффект достигается на катализаторе PtH-мордените при переработке фракции 300—468 °С (индекс вязкости 85, содержание парафинов 14,7 вес. %, серы 2,2 вес. %), которая предварительно подвергается фурфуроловой очистке. Полученное масло содержит 1 вес. % парафинов и имеет температуру застывания —20,5 °С.

Отмечается [49] уникальная селективность в качестве адсорбентов морденитовых катализаторов в процессе удаления нормальных парафиновых углеводородов, являющихся нежелательным компонентом тяжелых смазочных масел.

В процессе гидрокрекинга бензина (93—165 °С), содержащего значительное количество азотистых и сернистых соединений, в качестве катализатора используют Pd(Pt)HNaY [50].

Ионы Na⁺ в этом катализаторе могут быть обменены на ионы Co³⁺, Zn²⁺ и Ni²⁺. Катализаторы можно эффективно использовать для получения легких изопарафиновых углеводородов из бензина и газового конденсата. На катализаторе, содержащем 1 % платины и не более 4 % Na₂O, процесс гидрокрекинга проводили при 490 °С, 14 кгс/см², объемной скорости подачи сырья 4 ч⁻¹, расходе водорода 0,47 м³/л бензина; продолжительность процесса была 4 ч. Бензин, содержащий 15 % ароматических углеводородов, 41 % нафтеновых и 44 % парафиновых, в процессе гидрокрекинга частично превращался в газообразные углеводороды и фракцию, обогащенную изогексаном. Октановое число полученного бензина достигало 88 против 58 у исходного [50].

Можно в процессе гидрокрекинга получить только газообразные углеводороды. Например, на мордените *n*-гептан полностью превращается в пропан и изобутан (при 350 °С, мольном отношении водород : углеводороды 7,4) [51].

Катализатор на основе эрионита, содержащий 0,5 вес. % Pd, впервые испытывали на сырье (40—230 °С), содержащем более 40 вес. % нормальных парафинов, менее 1 млн⁻¹ азота и менее 10 млн⁻¹ серы и на индивидуальных нормальных углеводородах C₅ — C₆. Опыты проводили при 399 °С, 35 кгс/см², объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ и циркуляции водородсодержащего газа (при нормальных условиях) 356 м³/м³. Длительность балансового опыта составляла 7 ч, а общая (многократных опытов) — 200 ч. Результаты опытов показали, что катализатор на основе эрионита менее активен, чем на основе фожазита, но значительно активнее в превращении индивидуальных нормальных углеводородов C₅ — C₆. Эрионит H-формы в процессе конверсии нормальных па-

рафинов так же активен, как и эрионит РЗЭ-формы, но он более селективен [52].

Большое влияние на активность катализатора гидрокрекинга оказывает пористость структуры. Особенно это важно при переработке тяжелых видов сырья. Отмечается [53], что при разработке Pt(Pd)-цеолитсодержащего катализатора для второй ступени гидрокрекинга в результате увеличения радиуса пор в катализаторе глубина превращения сырья возросла с 38 до 64 вес. % [53].

При синтезе катализаторов, в которых в качестве матрицы взята окись алюминия (или алюмосиликат), необходимо, чтобы количество транспортных пор было оптимальным. Только в этом случае будет использован весь потенциал активности цеолита. В случае использования гранулированных цеолитов большое значение имеет вторичная пористая структура, т. е. свободные промежутки между кристаллами в их агрегатах. Вторичные поры могут иметь самые различные размеры радиусов — от нескольких десятков до сотен тысяч ангстрем [54].

Катализаторы гидрокрекинга ускоряют основные реакции крекинга: расщепление, изомеризацию и гидрирование. Реакции расщепления и изомеризации зависят от степени кислотности катализаторов. По этому признаку при одинаковой катионной форме цеолиты различного типа в первом приближении могут быть размещены в следующий ряд: $M > Y > L > \text{Э} > X > A$, а при одинаковом типе цеолита катионы могут составить примерно следующий ряд: $H > (\text{PЗЭ}) > Al > Mg > Ca$. Аморфные синтетические силикаты, входящие в композицию катализаторов, можно расположить в такой (примерной) последовательности: $ZrO_2 - SiO_2 > Al_2O_3 - SiO_2 > MgO - SiO_2$. За ними следуют SiO_2 и Al_2O_3 . Гидрирующая активность катализатора определяется природой и способностью к обмену катиона в цеолите, а также гидрирующей активностью введенного в цеолит тонкодисперсного металла. В качестве металлов используют следующие (в убывающем по активности порядке): Pd(PdS), Pt, Re, Ir, Ni(NiS), Ni — Pd, Ni — W, Ni — Co, Ni — Cr, W(WS_2), Mo(MoS_2), Ni(NiO) — MoO_3 , Co(CoO) — MoO_3 , Ni(NiO) — WO_3 и др.

Кислотность катализатора необходимо регулировать, чтобы избежать побочных реакций. В катализаторах, предназначенных для гидрогенизационных процессов, должны преобладать расщепляющие, изомеризирующие или гидрирующие свойства. Изменяя состав катализатора, можно подбирать такое соотношение компонентов, при котором будут получаться различные целевые продукты: газообразные углеводороды, бензин, реактивное топливо или преимущественно дизельное топливо (или одновременно все перечисленные продукты). Для производства дизельного топлива из тяжелых дистиллятов, особенно вторичного происхождения, используют катализаторы с повышенными гидрирующими свойствами и относительно невысокой кислотностью, так как расщепления сырья с большой глубиной при этом не требуется. При получении реактивного топлива увеличиваются требования к гидрирующим свойствам ка-

тализатора, поскольку важно обеспечить содержание ароматических углеводородов в топливе не более 14—18 вес.%. Изамеризующие свойства катализатора в обоих случаях должны проявляться в максимальной степени.

Для варианта получения бензина из средних и тяжелых дистиллятов в катализаторе должны превалировать расщепляющие свойства. Это относится и к варианту гидрокрекинга бензиновых дистиллятов с получением изопарафиновых углеводородов: C_4 , C_5 и C_6 . Следует учитывать, что при содержании в сырье азотистых оснований и при низкой степени кислотности в катализаторе необходимо повышать температуру процесса гидрокрекинга. Содержание цеолита в катализаторе определяется не сырьем и не его фракционным составом, а в первую очередь целевым продуктом. Например, при получении бензинов и газообразных продуктов в катализаторе должно содержаться цеолита больше, чем при получении дизельного топлива. Таким путем можно регулировать селективность действия катализатора. Однако природа взаимосвязи гидрирующего, расщепляющего и других компонентов пока изучена мало.

Некоторые авторы определяют полифункциональный катализатор сложного состава как смешанный катион-декатионированный катализатор. С этим трудно согласиться. Если допустить, например, в катализаторе $PdMgHY$ существование определенной химической взаимосвязи между катионом и анионом, то такого типа катализатор можно отнести не к смесям, а к соединениям, аналогичным кислым двойным солям полиалюмокремниевых кислот.

Стойкость к отравлению азотистыми и сернистыми соединениями

Известно, что катализаторы на носителях (алюмосиликат, окись алюминия и др.) весьма чувствительны к отравлению при воздействии на них оснований, в частности азотистых (пирол, порфирины, хинолин, пиридин и др.). Так, в процессе гидрокрекинга дистиллята коксования на аморфном алюмосиликатплатиновом катализаторе при $400^\circ C$, 70 кгс/см^2 , объемной скорости подачи сырья $0,5 \text{ ч}^{-1}$ можно наблюдать следующее уменьшение выходов бензина (в вес.%) в зависимости от содержания азота в сырье [55]:

Содержание азота, вес. %	0,004	0,01	0,12	0,24
Конверсия, %	76	51	37	14

В присутствии азота в сырье (0,04—0,07 вес.%) первоначальная активность цеолитного катализатора хотя и снижается, однако отравление носит обратимый характер, а устойчивость его равновесной активности остается вполне удовлетворительной. Устойчивость цеолитного катализатора к отравляющему действию азотистых соединений значительно выше, чем у аморфного алюмосиликатного катализатора крекинга, содержащего платину и сульфид никеля [11].

Декатионированный цеолит типа Y, содержащий 0,5—8,5 вес. % Na_2O и палладий, обладает меньшей чувствительностью к отравляющему действию азотистых соединений, чем аморфный алюмосиликатный катализатор, содержащий NiS [56]. При использовании газойля каталитического крекинга (содержание азота 50 млн^{-1}) палладиевый цеолитный катализатор весьма эффективен, а никелевый алюмосиликатный катализатор склонен к дезактивации. При переработке газойля каталитического крекинга, облагороженного гидрированием (содержание азота 2 млн^{-1}), наличие палладиевого цеолитного катализатора позволяло снижать давление и получать бензин с октановым числом на 2—4 пункта выше, чем в присутствии никелевого алюмосиликатного катализатора. Показатели процесса гидрокрекинга гидрооблагороженного газойля каталитического крекинга на катализаторах различного типа приведены в табл. 39 [56].

Таблица 39. Показатели процесса гидрокрекинга гидрооблагороженного газойля каталитического крекинга на катализаторах различного типа

Показатели	Палладий в декатионированном цеолите Y			Сульфид никеля на аморфном алюмосиликате	
Общее давление, кгс/см ²	104	55	34	104	55
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,5	1,3	1,0	1,3	0,4
Температура, °C	324	341	390	304	399
Глубина превращения сырья, вес. %		60		60	50
Скорость повышения температуры процесса, °C/сут	0	0,05	—	0	4,4

Известно о полной обратимости отравления сернистыми соединениями цеолитного катализатора при повышении температуры процесса. Так, в процессе испытания на пилотной установке оказалось, что в случае гидроочищенного сырья (содержание серы 0,04 вес. %) процесс можно вести при 327 °C. При содержании серы в этом же сырье 0,5 вес. % для достижения той же степени превращения сырья температуру следует повысить на 14 °C. В результате дальнейшего проведения процесса содержание серы уменьшалось до первоначального. Это позволяло и температуру снижать до первоначальной [11].

В этих исследованиях отмечено, что отравляющее действие сернистых соединений проявляется меньше, чем азотистых. Глубина обессеривания сырья зависит от характера и содержания гидрирующих компонентов в катализаторе. В присутствии азота в сырье требуются, как правило, более высокие рабочие температуры, что неминуемо приводит к повышенным выходам сухого газа и кокса за счет снижения выхода бензина [57]. Удаление высокомолекулярных гетероциклических азотистых соединений значительно сложнее, чем обессеривание; достаточно присутствие следов соединений азота, чтобы снизить активность катализатора до неприемлемого уровня. Активность катализатора можно восстановить его окислительной регенерацией [58] или повышением давления в реак-

ционной системе для создания в ней равновесного состояния. Повышенная стабильность активности цеолитных катализаторов на сырье, содержащем азотистые соединения, позволяет расширить возможности одноступенчатой схемы процесса гидрокрекинга [59].

В отдельных случаях, например при переработке газойля коксования (213—460 °С) практикуется применение трехступенчатого процесса: 1) гидроочистка на алюмокобальтмолибденовом катализаторе для удаления серы и азота; 2) гидрогенизация в присутствии $\text{Pd} = \text{Al}_2\text{O}_3$, в процессе которой происходит гидрирование ароматических углеводородов; 3) гидрокрекинг на катализаторе $0,5 \text{ PdHY} = \text{Al}_2\text{O}_3$ [60—62]. Исходный газойль содержал 65 объемн.% сульфурюющихся соединений, 0,363 вес.% азота и 2,1 вес.% серы. После гидроочистки оставалось 0,01 вес.% азота, 0,019 вес.% серы и 25 объемн.% сульфурюющихся углеводородов.

Как показала промышленная практика, окислы или сульфиды металлов Co и Mo на основе Al_2O_3 хотя и являются основными компонентами в катализаторах гидроочистки, однако они недостаточно эффективны в переработке тяжелых серу- и азотсодержащих газойлей и остаточного сырья. В работе [63] для гидроочистки применяли 4 типа катализаторов: А, В, С и F. В качестве носителя использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Во все катализаторы вводили гидрирующий алюмокобальтмолибденовый компонент с соотношением (в вес.%) $\text{Co} : \text{Mo} = 3 : 14$. При изготовлении катализаторов типа А и В этот компонент вносили в окись алюминия на стадии золя, а при изготовлении катализаторов типа С и F — пропиткой растворами солей Co и Mo . Все катализаторы, кроме типа А, содержали расщепляющий компонент — цеолит HY (25 вес.%). Для получения HY в суспензию окиси алюминия вводили цеолит NH_4Y . Для приготовления катализатора типа F использовали фторированную окись алюминия. Во всех случаях массу таблетировали и прокаливали при 537 °С в течение 6 ч. Перед испытанием катализатор нагревали в среде азота при 370 °С, затем через него пропускали водород, содержащий 8% сероводорода.

Испытания проводили в микрореакторе (загрузка 40 мл) при 400—437 °С, 70—210 кгс/см² и скорости подачи водорода 540—9000 м³/м³ сырья. В качестве сырья использованы тяжелые газойли относительной плотности $d_{15}^{15} = 0,9937$, содержащие 1,3 вес.% серы, 6300 млн⁻¹ азота, 66 млн⁻¹ ванадия, 41 млн⁻¹ никеля, 18 млн⁻¹ железа и др. [63]. Активность катализаторов в процессе гидроочистки тяжелых газойлей в зависимости от содержания в сырье азотистых соединений и продолжительности испытания показана на рис. 17. Из данных рис. 17 видно, что наиболее быстро азотистыми соединениями отравляется катализатор типа 1, не содержащий цеолита. Наиболее устойчивым оказался катализатор типа 4. Аналогичное поведение наблюдалось у платинового аморфного алюмосиликатного катализатора при определенном его составе [64].

Разработан процесс гидрокрекинга фракции 215—454 °С в комбинации с предварительной ее очисткой [30]. Сырье содержало 1,0 вес.% серы и 0,9 вес.% азота. Для гидроочистки применяли

катализатор, содержащий 3% CoO , 15% MoO_3 и 5% окиси алюминия, стабилизированной окисью кремния. Такой катализатор проявляет сильные гидрирующие и слабые кислотные свойства. В двухступенчатом процессе, происходившем при 360—415 °С, содержание азота снижалось до 0,3 вес. % при давлении 52 кгс/см² и до $20 \cdot 10^{-4}$ вес. % при давлении 105 кгс/см². Процесс гидрокрекинга проводили на магниевом декаатионированном цеолите Y (см. стр. 94, пример 1). 80 вес. % цеолита, содержащего 0,5 вес. % Pd, смешивали с 20% окиси алюминия, в состав которой входило 0,3 вес. % Pd. На таком катализаторе при 360—410 °С, 105 кгс/см², объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ выход тяжелого бензина (C_7 — 204 °С) составил

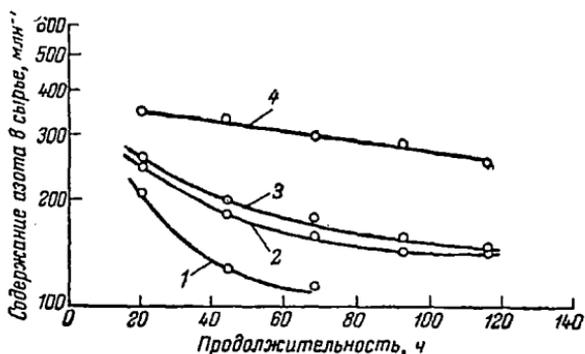


Рис. 17. Активность цеолитсодержащих катализаторов в процессе гидроочистки тяжелых газойлей в зависимости от содержания азотистых соединений и продолжительности испытаний:

1 — кобальтмолибденовый на основе окиси алюминия без цеолита; 2 — кобальтмолибденовый на основе окиси алюминия (металлы введены пропиткой); 3 — кобальтмолибденовый на основе окиси алюминия (металлы введены в стадии золя); 4 — кобальтмолибденовый на основе фторированной окиси алюминия (металлы введены пропиткой).

72 объемн.%; октановое число (по исследовательскому методу с 3 мл ТЭС) было равно 91 [30]. Авторы этой работы отмечают, что при содержании в сырье азота более $20 \cdot 10^{-4}$ вес. % температура процесса гидрокрекинга может превысить 415 °С, что приведет к закоксовыванию катализатора, а следовательно, к образованию легких газов (C_1 — C_4) за счет целевого продукта — бензина.

В литературе большое внимание уделяется использованию металлов Pt-группы: Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os (преимущественно Pd) путем введения их в цеолит вместо натрия. Исследовано влияние количества Pd на активность катализатора, содержащего цеолит типа Y (1,1 вес. % Na_2O), в процессе гидрокрекинга сырой нефти и остатка атмосферной перегонки нефти [65]. Оба вида сырья содержали чрезвычайно большие количества соединений азота. Обычные аморфные катализаторы, очень чувствительные к отравлению ядами, на таком сырье неэффективны. Цеолитсодержащие катализаторы испытывали при 360—405 °С, 105—140 кгс/см², объемная скорость подачи сырья изменялась от 0,2 до 2,5 ч⁻¹, кратность цир-

куляции водородсодержащего газа составляла от 1080 до 2520 м³/м³ сырья. Показатели конверсии достигали 30—80 объемн.%, чаще всего они составляли 50—60 объемн.% на сырье. Оптимальным количеством палладия является 2—3 вес. % на катализатор. Данные испытаний в процессе гидрокрекинга, полученные на тяжелых видах сырья, показаны в табл. 40 и 41 [65].

Характеристика сырья приводится ниже [65]:

	Сырая нефть	Остаток атмосферной перегонки
Относительная плотность d_{15}^{15}	0,8328	0,9358
Содержание серы, вес. %	0,14	2,0
Содержание общего азота, млн ⁻¹	140	2300
Коксуемость по Конрадсону, %	0,8	5,2
Содержание фракции, выкипающей выше 427 °С, объемн. %	20	70
Содержание азота во фракции, выкипающей выше 427 °С, млн ⁻¹	600	2600
Фракционный состав, выкипает в интервале температур, °С, объемн. %		
до 221	32,0	—
221—343	34,2*	13,1
343—427	13,8	16,9
427—538	17,0*	33,4**
>538	3,0	36,6**

* Содержание азота соответственно 10 и 600 млн⁻¹.

** Содержание азота соответственно 1290 и 3780 млн⁻¹.

Установлено [65], что палладий, входящий в цеолит типа Y, может одновременно изменять гидрирующие и крекирующие свойства катализатора. При испытании катализаторов на обычном сырье, содержащем меньше азота, влияния количества какого-либо другого металла Pt-группы на превращение в процессе гидрокрекинга не наблюдалось.

Катализатор с 2% палладия, испытанный в реакторе с неподвижным слоем на двух видах сырья, был значительно активнее катализатора, содержащего 0,5% палладия. Так, при переработке остатка прямой перегонки нефти, содержащей 2300 млн⁻¹ общего азота, конверсия была равна 50%, выход фракции C₅ — 221 °С составил 52 объемн.% на сырье. Активность цеолитного катализатора, содержащего 2% Pd, сохранялась 230 ч, цеолитный катализатор, содержащий 0,5% Pd, потерял активность уже после 20 ч работы (см. табл. 41). В тех же условиях стандартный аморфный катализатор с 2% Pd после 20 ч испытания обеспечил всего лишь 2% конверсии. Таким образом, наиболее эффективным катализатором при переработке высокомолекулярных нефтяных фракций, содержащих большое количество азота, оказался цеолитный катализатор с 2% Pd [65].

О необходимости строго определенного соотношения в платиновом катализаторе на основе алюмосиликата (25% Al₂O₃) крекирующих (кислотных свойств) и гидрирующих функций было известно еще в 1961—1962 гг. [64, 66]. С повышением в алюмосиликате со-

Таблица 40. Гидрокрекинг луизианской сырой нефти на цеолитном катализаторе при 105 кгс/см² (содержание общего азота 140 млн⁻¹)

Показатели	Содержание палладия в катализаторе, вес. %							
	2,0				0,5			
Число пробегов	9	10	11	12	13	14	15	16
Циркуляция водородсодержащего газа, м ³ /м ³ сырья	1980	2880	2520	900	1620	3420	2700	3060
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,9	0,8	1,0	1,6	1,0	0,9	1,0	1,0
Температура, °С	343	327	357	343	324		357	354
Продолжительность, ч	204	408	431	295	304	328	352	386
Конверсия, объемн. %	52	40	71	4	Процесс не идет			
Выход, объемн. % на сырье					Процесс не идет			
сухой газ (вес. %)	0,6	0,6	2		То же			
С ₄	5	5	17		»			
С ₅ —221 °С	69	58	77		»			
221—343 °С	16	22	20		»			
343—454 °С	6	9	20		»			
>450 °С	10	11	20		»			

держания платины, а следовательно, с увеличением поверхности металла выход бензиновой фракции возрастал. Наибольший его выход достигал при поверхности платины 0,7 м²/г катализатора, что соответствовало содержанию платины около 3 вес. % [66]. Подсчитано, что среднее расстояние между кислотными центрами платинового катализатора составляет 10 Å, а между кристаллами платины — 1500 Å (для алюмосиликата, содержащего 1 вес. % Pt). Это означает, что кристаллы находятся в окружении кислотных центров, в результате чего, по мнению авторов, и образуются гидрокрекирующие активные участки, не закоксовывающиеся в процессе гидрокрекинга. Число этих участков определяется площадью поверхности диспергированного металла в катализаторе [67].

Таблица 41. Гидрокрекинг остатка атмосферной перегонки восточно-техасской нефти (содержание общего азота 2300 млн⁻¹). Условия процесса: 400 °С, 105 кгс/см², циркуляция водородсодержащего газа 1800 м³/м³ сырья; объемная скорость 0,5 ч⁻¹

Показатели	Кристаллический цеолитный катализатор		Аморфный алюмосиликатный катализатор
	содержание палладия, вес. %		
	2	0,5	2
Длительность испытания катализатора, ч	230	20	20
Конверсия, объемн. %	50	0	2
Выход, объемн. % на сырье			
сухой газ (вес. %)	3	—	—
С ₄	9	—	—
С ₅ —221 °С	52	—	—
>221 °С	50	—	—

Итак, бóльшая устойчивость цеолитных катализаторов к азотистым основаниям по сравнению с катализатором, содержащим аморфный алюмосиликат, так же как и в случае катализаторов крекинга, по-видимому, в первую очередь, обусловлена наличием большого количества кислотных активных центров и их природой. Причина устойчивости к азотистым соединениям (основного характера) кислотных катализаторов, содержащих гидрирующие компоненты, заключается, по-видимому, в образовании комплекса:



и в установлении равновесия катализатора с реакционной средой. Устанавливаемое равновесие очевидно определяется соответствием между степенью дисперсности, зависящей от количества металла, степенью декатионирования и химическим составом цеолита.

Испытания катализаторов на укрупненных и промышленных установках

Устойчивость цеолитов к отравлению соединениями серы и азота привела к промышленному применению их в процессе гидрокрекинга [68]. Внедрению цеолитных катализаторов предшествовали проведенные в 1959 г. длительные испытания изомеризующего катализатора под шифром MB5390. Последний проработал 2500 ч без отложения кокса при температуре на 50—100 °С ниже, чем при использовании аморфного алюмосиликата [36]. Это позволило применить его в качестве компонента катализатора гидрокрекинга. В качестве основы катализатора был взят синтетический высококремнеземный цеолит типа Y, который по сравнению с другими цеолитами имеет самые широкие поры. К этому времени цеолиты типа X и Y были уже получены и в США, и Советском Союзе (см. гл. II, стр. 23). Затем разработкой цеолитных катализаторов гидрокрекинга занялись и другие страны.

Длительные испытания цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга проведены фирмой Union Oil Co California [69, 70]. Промышленный процесс гидрокрекинга этой фирмы известен под названием юникрекинг. В 1967 г. стало известно о палладиевом цеолитном катализаторе, проработавшем без регенерации более двух лет на установке юникрекинг в Лос-Анджелесе [9]. Полученные бензины с различными концами кипения имели высокие октановые числа от 91 до 97. В процессе гидрокрекинга начали применять палладий-декатиионированный цеолит типа Y, выпускаемый фирмой Linde под шифром MB5390 (SK-300) и предназначенный для изомеризации парафиновых углеводородов. Кроме изомеризирующей способности была выявлена его высокая селективность при получении бензина, значительно бóльшая, чем аналогичного платинового катализатора [31]. Так, на палладиевом катализаторе выход бензина составил 76 вес. % при 250 °С, а на платиновом он не превышал 68 вес. % при 290 °С. Сочетание в цеолитных катализаторах (после внесения в них соответствующего металла) таких функций, как расщепле-

ние, изомеризация и гидрирование, обусловило целесообразность их применения в качестве многокомпонентного, полифункционального катализатора в различных вариантах промышленного процесса гидрокрекинга.

Были проведены опыты по получению бензина и реактивного топлива из высокомолекулярной фракции (204—538 °С), содержащей 30 % непредельных и ароматических углеводородов, в присутствии магний-декатенированного цеолита типа Y (3 вес. % Na_2O , до 3 вес. % Pd) [27]. В качестве матрицы была применена $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализатор в условиях пониженных температур, высоких объемных скоростей подачи сырья (до 8 ч^{-1}) и давлении 35—210 кгс/см² работал более 1 года. Конверсия с получением бензина в зависимости от условий опыта за проход составляла от 30 до 80 объемн. % при начальных температурах 232 и 316 и конечных 400—454 °С. В зависимости от следующего содержания азотистых соединений (в млн⁻¹): 1—10, 10—50, 50—2000, — начальные температуры процесса изменялись в диапазонах (в °С): 271—304, 305—360, 360—382.

Благодаря применению в синтезе катализатора дешевого инертного компонента (Al_2O_3) механическая прочность катализатора возрастала, улучшались его диффузионные свойства и снижалась стоимость. В дальнейшем такой метод получения катализатора гидрокрекинга оказался наиболее перспективным.

Синтетические фожазитсодержащие катализаторы, промотированные благородными металлами VIII группы периодической системы элементов, обеспечивали высокую стабильную производительность процесса при объемной скорости сырья не менее $2,4 \text{ ч}^{-1}$ [71].

В связи с развитием в последние годы одноступенчатого процесса гидрокрекинга, без предварительной очистки сырья, фирма Esso Research and Engng Co начала применять комбинированный Ni-W-катализатор, содержащий цеолит (PЗЭ)-ионной формы [72]. В состав катализатора входят (в вес. %): 5,8 никеля, 9,9 вольфрама и 1,9 натрия. Никель вводится ионным обменом с последующей обработкой вольфрамом аммония. В качестве компонента (связующего) цеолитсодержащего катализатора используется промышленный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки (10—70 %). Многие фирмы применяют PЗМ в синтезе цеолитных катализаторов гидрокрекинга с целью повышения их селективности, стабильности к отравлению ядами и снижения температуры процесса гидрокрекинга.

Имеются сведения о применении катализаторов типа (PЗЭ)NY, которые длительное время заметно не снижают первоначальной активности в процессе переработки сернистого и азотсодержащего тяжелого дистиллята при 380—400 °С; процесс характеризуется высокими показателями превращения тяжелого дистиллята в моторные топлива.

В связи с применением для гидрокрекинга утяжеленного сырья возникла потребность в усовершенствовании цеолитсодержащих катализаторов. Для усиления полифункциональных свойств катализатора применяется комбинация цеолита Y(Z-14HS) (синтез см.

табл. 7, стр. 23) с кислотным аморфным алюмосиликатом, в которую методом пропитки вводят никель, кобальт или их смесь (от 12 вес.%) [73, 74].

В табл. 42 приведены данные о составе некоторых цеолитсодержащих катализаторов, применяемых в процессе гидрокрекинга за рубежом.

Таблица 42. Данные о составе некоторых цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга, применяемых за рубежом

Тип цеолита	Фирма	Промышленная марка	Состав	Литературный источник
X	Union Oil Co. of	—	CoO, MoO ₃ , CaX	4
Y	California (США)	MB5382	Pd (1%), MgY	26, 27
Y	Union Carbide Corporation Linde (США)	MB5390	Pd (0,5%), NY (1,5% Na ₂ O) в смеси с Al ₂ O ₃	21, 36
		MB5382	Pd (0,5%), MgNY в смеси с NiO на окиси алюминия	30
Y	Esso Research and Engineering Co. (США)	MB5390	В осерненном виде	46
M		—	Pd на мордените	46
Y		—	NiY и Pt в осерненном виде	56
X, Y	—	—	Pd (0,5%)	59
X, Y	Socony Mobil Oil Co. (США)	MB5390	Цеолиты (PЗЭ)-ионной формы, металлы VI и VIII групп периодической системы элементов, осажденные на Al ₂ O ₃	42
X	—	—	Металлы VI и VIII групп в композиции с цеолитом (PЗЭ)X (окисная или сульфидная форма в виде таблеток или шариков)	43, 44
—	Shell International Research (Голландия)	—	Металлы W (Mo), Ni(Co), введенные в цеолиты (мольное отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =3,7—7,1) и затем активированные галоидами	61
—	Radische Anilin und Soda-Fabrik A. G. (ФРГ) L'Institut Français du Retrole (Франция)	—	Металлы W (Mo), Ni(Co), введенные в цеолит и затем активированные галоидом (для первой ступени процесса). Металл Pt или Pd, введенный в цеолит (для второй ступени процесса)	53

Из этой таблицы видно, что в промышленном гидрокрекинге широко применяют декатионированный цеолит типа Y с палладием в качестве гидрирующего металла, а также морденит. Промышленные катализаторы марки MB5382 и MB5390 применяют в смеси с Al₂O₃ или с алюмосиликатом; количество их зависит от используемого сырья.

В Советском Союзе разработана технология одноступенчатого и двухступенчатого процессов гидрокрекинга на различных типах катализаторов с применением многочисленных видов сырья.

Агафонов с соавторами [75] разработали новый комбинированный процесс изориформинг, протекающий в две стадии (гидрокрекинг + риформинг) в присутствии цеолитного катализатора. В процессе гидрокрекинга (100 кгс/см², 300—350 °С, объемная скорость 1,5 ч⁻¹, циркуляция водородсодержащего газа 1500 л/л сырья прямыхгонных бензиновых фракций (105—180 и 140—180 °С) получен изокомпонент (С₅ — С₆) с октановым числом 86 по исследовательскому методу; одновременно происходило облагораживание тяжелой бензиновой фракции (удаление сернистых и азотистых соединений и увеличение нафтеновых и ароматических углеводородов). Тяжелая бензиновая фракция (85—180 °С) может быть использована в качестве сырья для каталитического риформинга.

Компаундированием изокомпонента и тяжелой бензиновой фракции в соотношении 28 : 72 был получен товарный автомобильный бензин, имеющий октановое число 93 (без ТЭС) по исследовательскому методу и 85,5 — по моторному. В лабораторных условиях катализатор проработал больше трех месяцев. Рекомендованный срок работы цеолитсодержащего катализатора до первой регенерации 6 месяцев, общий срок его работы 18 месяцев [75].

Заслуживает внимания накопившийся большой опыт по созданию цеолитных катализаторов гидрокрекинга и в других социалистических странах. В частности в ГДР [76] разработан катализатор 9521, предназначенный для второй ступени гидрокрекинга. По данным проспекта, в никельсодержащий катализатор введен цеолит. Катализатор имеет насыщенную плотность 0,75 ± 0,1 кг/л и предел прочности при сжатии 200 кгс/см². В присутствии этого катализатора при переработке гидроочищенных средних дистиллятов (фракция 180—370 °С, содержание серы менее 0,01 объемн. %, содержание азота не более 1 млн⁻¹) получается высокооктановый компонент бензина. Показатели процесса гидрокрекинга следующие:

Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2
Температура, °С	345—380
Давление, кгс/см ²	100
Объемное соотношение водорода и сырья	10000:1
Выход продуктов, объемн. %	
легкая фракция бензина (н.к. — 100 °С)	
(октановое число по моторному методу, без ТЭС, 89; соотношение изо- и нормальных углеводородов более 10:1)	28,5
тяжелая фракция бензина (100—180 °С)	
(октановое число по моторному методу, без ТЭС, 75; соотношение нормальных парафиновых углеводородов 52)	40,7
олефины	1,1
ароматические углеводороды	12,5
нафтены	34,0
Продолжительность периода до первой регенерации катализатора, месяцы, не менее	3,3
Срок службы, годы, не менее	2

Таким образом, высокоактивные, селективные и низкотемпературные цеолитные катализаторы гидрокрекинга получают главным образом на основе гидротермически устойчивого цеолита типа Y различных катионных форм и гидрирующих металлов VI и VIII групп периодической системы элементов.

Некоторые особенности регенерации цеолитных катализаторов гидрокрекинга. Катализаторы гидрокрекинга продолжительное время (около 6 месяцев) могут эксплуатироваться без регенерации, т. е. без заметных отложений кокса [27]. По истечении определенного времени, так же, как и все высокотемпературные катализаторы, их необходимо регенерировать [12, 77]. Многократная регенерация цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга не является простой. Это объясняется прежде всего их многокомпонентным составом, а также различной структурой с достаточно сложной природой физико-химических связей. На затрудненность регенерации указывает наличие разнообразных ее способов.

Систематические исследования химизма и специфических особенностей процессов коксоотложения на цеолитных катализаторах начались только в последние годы [78, с. 55—67]. По-видимому, основная задача при проведении регенерации катализаторов гидрокрекинга — правильный выбор условий, обеспечивающих сохранность гидрирующего металла в тонкодисперсном состоянии. Остальные требования те же, что и при регенерировании других цеолитных катализаторов, например катализаторов крекинга.

Один из способов регенерации закоксованных катализаторов гидрокрекинга, содержащих катионы РЗМ, заключается в двухстадийном снятии кокса [79]. На первой стадии кокс выжигают в струе кислородсодержащего газа, на второй остаточный кокс снимают конверсией с водяным паром, сопровождающейся образованием водорода, окиси и двуокиси углерода. Не исключается обработка катализатора в конечной стадии водородом.

Отмечается одна из важных особенностей регенерации закоксованных (РЗЭ)-цеолитных катализаторов кислородсодержащим газом, в котором парциальное давление водяных паров превышает $0,035 \text{ кгс/см}^2$. Такие условия могут создавать опасность агломерации высокодисперсных металлов (Pt, Pd, Ni и др.), независимо от того, каким методом они были введены в цеолит (ионным обменом или пропиткой) [37].

Для сохранения наибольшей активности PdHMgY-катализатора размеры кристаллов металла должны быть близки к 20 \AA . В процессе окислительной регенерации размер микрочастиц металла может возрасти до 200 \AA . Раньше это пытались объяснить чувствительностью цеолитных катализаторов, содержащих металлы, к разрушению при соприкосновении с парами воды, но позднее было экспериментально установлено, что такое разрушение катализатора обуславливается в основном процессом агломерации металла.

Метод регенерации катализатора, описанный в работе [37], значительно отличается от широко распространенного — чередования двух процессов — окисления и восстановления. Он заключается

в повторном диспергировании агломерированного металла размером частиц 200 Å до первоначального, равного примерно 30 Å. Такое диспергирование достигается путем осернения металлов сероводородом или смесью его с инертным газом при 260—415 °С и последующего окисления при более высокой температуре (415—600 °С) в среде кислорода (воздуха) и паров воды с парциальным давлением 0,00035—0,035 кгс/см². Вся операция повторного диспергирования может занимать время 1—4 ч вместо 48 ч при старом методе. После окисления катализатор должен, как обычно, проходить восстановление в среде водорода при 371—537 °С [37]. Таким методом активность катализатора восстанавливается полностью. Зависимость между активностью и степенью агломерации металла устанавливалась с помощью электронных микрофотографий и диффракции рентгеновских лучей. Для этого использовался эталонный образец катализатора с 100 %-ной агломерацией металла, активность которого полностью была потеряна. Указанный метод регенерации, очевидно, можно применять для катализаторов гидрирования и изомеризации.

Возможность обеспечения высокого уровня гидрирующей активности катализатора гидрокрекинга при строго определенном дисперсном состоянии металла (размер частиц не более 20—30 Å) доказана экспериментально. Получить металл с такой степенью дисперсности можно легко пока только в цеолитах с молекулярно-ситовыми свойствами. Устойчивость активности катализатора к действию температуры и водяного пара при регенерации будет прежде всего определяться структурным фактором, а затем уже природой гидрирующего компонента.

Представляет практический интерес низкотемпературная регенерация [43] катализатора гидрокрекинга, содержащего цеолит типа X (PЗЭ)³⁺-ионной формы с гидрирующими металлами VI и VIII групп периодической системы элементов. Катализатор испытывали в процессе гидрокрекинга высококипящего сырья (фракция 304—507 °С), содержащего более 0,1 вес. % азотистых соединений, 0,57 вес. % серы и более 15 вес. % ароматических углеводородов. Сопоставлены условия регенерации катализаторов двух форм: Ni-W-(PЗЭ)-цеолитного и Ce-Pt-цеолитного окисной и сульфидной форм. Коксоотложения полностью снимались путем обработки катализатора водородом.

В случае, когда обработка катализатора только водородом может оказаться малоэффективной (при коксовых отложениях в результате переработки тяжелых видов сырья), предлагается [80] регенерировать катализатор 0,5—2,0 PdH₂ в две стадии: 1) обработка смесью водорода и углеводородной фракции (213—343 °С), содержащей 60—100 вес. % ароматических углеводородов; 2) контактирование только с водородом.

С помощью такого способа можно значительно повысить степень регенерации катализатора. Подача на закоксованный катализатор указанной выше смеси в условиях 260—343 °С облегчает процесс деполимеризации коксовых отложений.

Сульфидные катализаторы, содержащие металлы VIII группы периодической системы элементов и осерненные H_2S или в процессе гидрокрекинга сернистого сырья, рекомендуется [77] регенерировать в три ступени: 1) восстановление серы при 400—590 °С любым водородсодержащим газом до постоянного ее уровня в течение 1 ч (не менее); 2) окисление кислородсодержащим топочным газом при 315—649 °С для снятия коксовых отложений; 3) вторичное восстановление в менее жестких условиях. Такая последовательность операций позволяет получить более активный катализатор, чем при обычной двухступенчатой обработке, заключающейся в окислении и последующем восстановлении, при которой во многих случаях первоначальная активность восстанавливается всего лишь на 50%.

Свежие специально осерненные цеолитные катализаторы могут работать в течение 6 месяцев, однако при накоплении кокса, содержащего до 10 вес. % нелетучих (которые, в свою очередь, содержат до 5 вес. % серы), неминуемо требуется регенерация.

Цеолитные катализаторы гидрокрекинга, обладающие высокой гидрокрекирующей активностью и одновременно селективностью действия, а также повышенной устойчивостью против отравления азот- и серусодержащими соединениями, позволили значительно повысить технико-экономические показатели процесса. Применение цеолитных катализаторов дало возможность снять некоторые ограничения по содержанию в сырье азота, серы, полициклических ароматических углеводородов и эффективно перерабатывать более тяжелые виды сырья. Таким путем можно значительно расширить ресурсы сырья.

Тем не менее предельно допустимое содержание дезактивирующих компонентов в сырье, в первую очередь азотистых, затем сернистых и ароматических соединений, нормируется и для цеолитных катализаторов. Для стабильной работы цеолитного катализатора при получении бензина из газойлей допустимое количество азотистых соединений в сырье не должно превышать 500 млн⁻¹ (для аморфных катализаторов оно равно 100—200 млн⁻¹). Допустимое содержание в сырье сернистых соединений, являющихся ядом, особенно для платиновых катализаторов, в процессе получения бензина — 0,1—0,5 вес. %. Содержание полициклических ароматических соединений при одноступенчатом процессе гидрокрекинга должно быть не более 30—50%. При более высоком их содержании процесс проводят в несколько стадий.

В Советском Союзе разработаны и внедряются в промышленность процессы гидрокрекинга различных видов сырья, позволяющие получать моторные топлива высокого качества [81]. Наряду с переработкой прямогонных дистиллятов достигнуты определенные успехи в процессе гидрокрекинга дистиллятов вторичного происхождения (газойля каталитического крекинга и коксования) с получением дизельных топлив [82]. Для указанных видов сырья рекомендуется использование двухступенчатого процесса гидрокрекинга. обстоятельный обзор по гидрирующим процессам с применением различ-

ного типа катализаторов, в том числе и цеолитных, содержится в работе [83, с. 64—96].

Открытие высококремнеземных цеолитов, в основном структуры Y, включая его модифицированные формы (эффективный диаметр полостей 6—15 Å), привело к быстрому развитию промышленного процесса гидрокрекинга и его разновидностей. Среди гидрирующих компонентов наиболее перспективными оказались палладий, затем никель (или кобальт) и молибден, реже — вольфрам. Вторым компонентом сложного цеолитсодержащего катализатора, выполняющим роль связующего при его грануляции, служат главным образом алюмокобальтмолибденовые, алюмоникельмолибденовые композиции, типичные для широкопористых катализаторов гидроочистки. Имеются сведения [84], что в этой композиции кобальт проявляет гидрокрекирующую активность при температуре на 50 °C ниже, чем никель.

В патентах и литературных работах нет сведений о способах и технических режимах изготовления промышленных катализаторов гидрокрекинга. Вместе с тем непрерывный рост требований к качеству моторного топлива вызывает необходимость в более широком развитии гидрогенизационных процессов, в первую очередь гидрокрекинга [85], осуществление которого требует использование многокомпонентных, высокоэффективных и селективных катализаторов. В каждом конкретном случае (в зависимости от типа сырья и целевого продукта) должны синтезироваться катализаторы с заданным сочетанием функций. Преимущества катализаторов такого типа заключаются именно в их полифункциональных свойствах.

В зарубежной промышленной практике имеются системы гидрокрекинга — изомакс и юникрекинг, в которых используются многокомпонентные цеолитные катализаторы. В разрабатываемых в Советском Союзе процессах гидрокрекинга также нашли применение цеолитсодержащие катализаторы. В связи с этим совершенствование высококремнеземных цеолитных катализаторов, раскрывающих для процессов гидрокрекинга большие возможности, является весьма актуальным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хавкин В. А. Кандидатская диссертация. М., ВНИИ НП, 1967.
2. Осипов Л. Н. и др. В кн.: Исследование и применение гидрогенизационных процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1968, с. 68—80.
3. Осипов Л. Н., Хавкин В. А., «Химия и технология топлив и масел», 1966, № 5, с. 5—8; № 12, с. 14—17.
4. Пат. США 2983670 (1961).
5. Varal W. J., Huffman H. C. In: Advances in Hydrocracking of Distillates. Proceedings of the 8th World Petroleum Congress. Moscow, 1971. V. 4. London, Applied Science Publishers, Ltd., 1971, p. 119—127.
6. Oil a. Gas. J., 1964, v. 62, № 42, p. 60—61.
7. Hatch G. F., «Hydrocarbon Processing», 1969, v. 48, № 2, p. 77—88.
8. Ciaretta F. G. In: Proceedings of the 7th World Petroleum Congress. Mexico, 1967. V. 1B, Amsterdam, Elsevier Publ. Co., Ltd., 1968, p. 139—160.
9. Stormont D. H., Oil a. Gas J., 1967, v. 65, № 14, p. 149—159.

10. Leopard F., Petrol. Times, 1970, v. 74, 1900, p. 5—6.
11. Воорхис А., Смит У., Макларен Д. «Труды ЦНИИТЭнефтегаз», сер. нефтепереработка, 1965, вып. 2—4, с. 76—94.
12. Scott J. W., Paterson N. J. In Proceedings of the 7rd International Petroleum Congress. Mexico, 1967. V. 4. London, Elsevier Publ. Co., Ltd., 1968, p. 97—111.
13. Chen N. V. e. a., Oil a. Gas J., 1968, v. 66, № 47, p. 154—157.
14. Vlugter J. C., Van' T., Spijker P. In: Proceedings of the 8th World Petroleum Congress. Moscow, 1971. V. 4. London. Applied Science Publishers, Ltd., 1971, p. 159—168.
15. Маслянский Г. Н., Шендерович Ф. С., ЖФХ, 1940, т. 14, вып. 9—10, с. 1301—1307.
16. Haensel V., Stine Z. O., «Hydrocarbon Processing», 1967, v. 46, № 6, p. 155—160.
17. Калечиц И. В. и др., Изв. СО АН СССР, 1958, № 10, с. 3—12.
18. Langlois G. E., Sullivan R. F., Clark J., J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 11, p. 3666—3671.
19. Пережигина И. Я. Кандидатская диссертация. М., ВНИИ НП, 1968.
20. Oil a. Gas J., 1962, v. 60, № 13, p. 184—185.
21. Пат. США 3239451, 3287252 (1966).
22. Паршина А. И. и др., «Нефтепереработка и нефтехимия», 1966, № 12, с. 17—20.
23. Пигузова Л. И. и др., «Нефтепереработка и нефтехимия», 1968, № 10, с. 4—6.
24. Пат. США 3269934 (1966).
25. Пат. США 3236761 (1966).
26. Пат. США 3159568 (1964).
27. Пат. США 3267022 (1966); 3364135 (1968).
28. Англ. пат. 1002921 (1965).
29. Ward J. W., J. Catalysis, 1970, v. 17, № 3, p. 355—358.
30. Пат. США 3364133 (1968).
31. Пат. США 3236762 (1966).
32. Kerr G. T., Chester A. W., «Thermochimica Acta», 1971, v. 3, № 2, p. 113—124.
33. Yates D. J. C., J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 5, p. 1676—1683.
34. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. Пер. с англ. М. Н. Варгафтика. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1969, 592 с.
35. Chem. Week, 1965, v. 96, № 17, p. 119—120.
36. Rabo J. A., Pickert P. E., Mays R. L., Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, № 9, p. 733—736.
37. Пат. США 3287257 (1966).
38. Бондаренко Т. А. и др. Авт. свид. № 287910 (1970). Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 36.
39. Лейбуш А. Г. и др., Хим. пром., 1961, № 2, с. 16—22.
40. Пигузова Л. И. и др. Авт. свид. № 187734 (1966); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1966, № 21.
41. Пат. США 3132090 (1964).
42. Пат. США 3173854 (1965); 3304254 (1967).
43. Пат. США 3210265 (1965).
44. Пат. США 3236147 (1966).
45. Пат. США 3524820 (1970).
46. Пат. США 3259564 (1966).
47. Burbidge B. W., Keen J. M., Eyles M. K., Advances Chem. Ser., 1971, № 102, p. 400—407.
48. Англ. пат. 1134015 (1968).
49. Франц. пат. 1542316 (1968).
50. Пат. США 3503871 (1970).
51. Франц. пат. 1496969 (1967).
52. Robson H. E. e. a., Advances Chem. Ser., 1971, № 102, p. 417—425.

53. Billon A. e. a., «Hydrocarbon Processing», 1966, v. 45, № 3, p. 129—134.
54. Дубнини М. М. и др. Изв. АН СССР сер. хим., 1961, № 8, с. 1387—1395.
55. Пат. США 3023159 (1962).
56. Швейц. пат. 454104 (1968).
57. Англ. пат. 1048343 (1966).
58. Mays R. L. e. a., Oil a. Gas J., 1965, v. 63, № 20, p. 91—95.
59. Storgmont D. H., Oil a. Gas J., 1964, v. 62, № 42, p. 60—61.
60. Пат. США 3132086 (1964).
61. Франц. пат. 2004209, 2004210, 2015902 (1970).
62. Пат. США 3132089 (1964).
63. Пат. США 3393148 (1968).
64. Larson O. A., McIver D. L., I and EC, ser. Prod. Res. a. Develop., 1962, v. 1, № 4, p. 300—305.
65. Пат. США 3346482 (1967).
66. Соонрадт Н. Л. е. а., Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, № 9, p. 727—732.
67. Beuther H., Larson O. I and EC, ser. Proc. Desing a. Develop., 1965, v. 4, № 2, p. 177—181.
68. Oil a. Gas J., 1964, v. 62, № 45, p. 118.
69. Пат. США 3256177 (1966).
70. Bradley W. E., Campbell R. A., Morgal R. W., Oil a. Gas J., 1965, v. 63, № 17, p. 71—75.
71. Пат. США 3427243 (1969).
72. Пат. США 3394074 (1968).
73. Baker R. W., Blazek J. J., Maher P. K., «Hydrocarbon Processing», 1968, v. 47, № 2, p. 125—132.
74. Пат. США 3431196 (1969).
75. Гафонов А. В. и др., «Нефтепереработка и нефтехимия», 1971, № 4, с. 1—3.
76. Проспект катализаторов нефтехимического комбината Лейна-Верке им. В. Ульбрихта на выставке катализаторов ГДР. Москва, 1970. 67 с.
77. Пат. США 3357915 (1967).
78. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 86 с.
79. Пат. США 3433732 (1969).
80. Пат. США 3254021 (1966).
81. Осипов Л. Н. и др., «Нефтепереработка и нефтехимия», 1966, № 2, с. 8—10.
82. Гафонов А. В. и др., «Химия и технология топлив и масел», 1970, № 11, с. 6—8.
83. Орочко Д. И. и др. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1971. 350 с.
84. Kaolu F. J., Nasson H. Q., Abdou J. K., J. Inst. Petrol., 1969, v. 55, № 545, p. 338—342.
85. Гафонов А. В., «Химия и технология топлив и масел», 1964, № 1, с. 1—7.

КАТАЛИЗАТОРЫ В ПРОЦЕССАХ НЕФТЕХИМИИ

В последние годы цеолиты, особенно высококремнеземные, широко применяют в каталитических процессах нефтехимической промышленности: изомеризации, алкилирования, диспропорционирования, трансалкилирования, гидрирования, гидродеалкилирования и др. О промышленных катализаторах имеется мало сведений. Чаще всего описывается их использование в исследовательских работах.

Ниже рассмотрены наиболее важные области возможного применения в нефтехимических процессах высококремнеземных цеолитов (в особенности цеолитов типа Y и морденита) различных катионных форм. В катализаторах нефтехимических процессов цеолит может играть роль основного активного компонента или использоваться в качестве носителя активных компонентов — металлов. В последнем случае могут быть получены полифункциональные катализаторы, которые используют для совместного проведения реакций гидрирования и изомеризации (например, при проведении процессов гидроизомеризации нормальных парафиновых углеводородов).

Катионообменные цеолиты

Изомеризация. С увеличением мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и при переходе от цеолита типа X к цеолиту типа Y изомеризирующая активность возрастает. Аморфный алюмосиликат между ними занимает промежуточное положение. Введение в цеолит трех- и четырехвалентных (Al^{3+} , Ce^{4+}) катионов приводит к резкому возрастанию его активности, но цеолиты с многовалентными катионами имеют несколько пониженную селективность [1].

Сырьем для промышленных процессов изомеризации нормальных парафиновых углеводородов служат *n*-бутан, готовые фракции бензина (часто прямогонного), содержащие *n*-пентан и *n*-гексан, а также циклогексан. Процессы изомеризации представляют большой практический интерес. Так, из изопентана — продукта изомеризации *n*-пентана — получают изопрен, являющийся сырьем для производства синтетического каучука, а алкилированием изопарафинов получают компоненты высокооктанового топлива, предназначенного для двигателей внутреннего сгорания.

В процессе изомеризации *n*-пентана [2], *n*-бутана и циклогексана при атмосферном давлении [3] была выявлена активность декатио-

нированного морденита (*n*-морденита) в отсутствие благородного металла. Ниже приведены данные о глубине изомеризации циклогексана в метилциклопентан на декатионированном синтетическом мордените (НМ) и его различных катионных формах (обмен не выше 70%) в отсутствие благородного металла [4, 5]. Опыты проводили при 30 кгс/см², мольном отношении Н₂/С₆Н₁₂, равном 3,2, и объемной скорости 1 ч⁻¹:

	НМ	LiM	NaM	MgM	CaM	ZnM	CdM	AlM
Температура, °С*	300	300—450	300—450	360	420		374	300
Выход метилциклопентана, %	39,9	Изомеризация не идет		9,9	6,2	27,1	34,6	18,7

* При более высокой температуре процесс не селективен, так как возрастает выход продуктов реакции расщепления (до 4 вес. %).

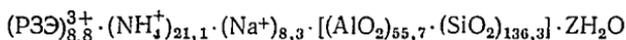
Впервые была выявлена меньшая активность двух- и трехвалентных катионных форм морденита по сравнению с декатионированной его формой. Различие катионных форм по изомеризующей активности указывает на их индивидуальную особенность. Как и следовало ожидать, щелочные катионные формы морденита (Li- и Na-формы) оказались неактивными.

Активность декатионированного морденита обусловлена благоприятным геометрическим соответствием эффективных размеров его каналов (6,6 Å) и размеров молекул циклогексана (6,1 Å) и его изомера метилциклопентана. По-видимому, это способствует проявлению высокого адсорбционного потенциала, приводящего к снижению энергии активации реакции. В присутствии цеолита НL* (2 вес.% К₂О) при 350 °С, давлении водорода 5 кгс/см² *o*-ксилол изомеризовался более селективно, чем в присутствии Н-морденита (1,76 вес.% Na₂O). Для НL и НМ количество продуктов распада (С₇ + С₉) составляло соответственно 12 и 17,6 вес.%, а сумма ксиолов (*n* + *m*) была равна 49,4 и 48,9 вес.% [6, 7]. В работе [8], посвященной изомеризации *o*-ксилола, была установлена связь активности катализатора с кислотностью цеолита. Цеолиты, содержащие редкоземельные элементы, также обладают изомеризующими свойствами. При использовании цеолита типа Х, содержащего 0,22 вес.% Na₂O и 26,5 вес.% (РЗЭ)₃О₃, *n*-гексан изомеризовался в жидкой фазе при 204 °С, давлении 28 кгс/см², объемной скорости 0,1 ч⁻¹ и отношении Н₂ : *n*-гексан = 1,5 : 1. Получен следующий состав катализата (в вес.%): изобутан 9,6; изопентан 9,1; 2,2-диметилбутан 3,2; 2,3-диметилбутан и 2-метилпентан 20; 3-метилпентан 9,9 [9].

Алкилирование. На реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами основаны важнейшие промышленные процессы. Таким путем получают этилбензол, изопропилбензол (кумол), стирол и другие производные. Этилбензол является исходным сырьем для синтеза стирола — сырья для получения бутадиен-стирольного

* Декатионированный цеолит.

каучука и полистирола. Изопропилбензол — исходный продукт для получения α -метилстирола, применяемого в производстве органического стекла, фенола, ацетона, ацетофенона и других веществ. Некоторые алкилароматические углеводороды являются полупродуктами в производстве высокоэффективных моющих средств, эмульгаторов, синтетических волокон и др. Кислотные катализаторы старого типа ($AlCl_3$ и др.) имеют следующие недостатки: они вызывают коррозию аппаратуры, регенерация катализаторов сложна, а производство на их основе вредно для обслуживающего персонала. Фирма Linde (США) производит промышленный катализатор SK 500, изготовленный на основе кислотного (декатенированного) цеолита типа Y, который в реакциях алкилирования оказался активнее минеральных кислот [10, 11]. Химический состав его имеет следующую формулу [12]:



Цеолит не содержит аморфной фазы.

При парофазном алкилировании бензола этиленом или пропиленом в присутствии такого катализатора за один проход при атмосферном давлении, объемной скорости от 2 до 5 ч⁻¹, 150—250 °С, мольном отношении бензол: олефин около 5 достигается 80% превращения. В тех же условиях при 7—14 кгс/см² алкилирование протекает полностью.

В Советском Союзе на высокоактивном отечественном цеолите CaY или $HY(SiO_2/Al_2O_3 = 3,3—6,0$, прессованные таблетки размером 3 × 4 мм) в процессе алкилирования бензола пропан-пропиленовой фракцией при их мольном отношении 4 : 1, 1 кгс/см², объемной скорости по бензолу 0,6 ч⁻¹, 300 °С получен катализат, содержащий 19,5% изопропилбензола (такой выход составляет 75% от теоретического) [13]. Данные табл. 43, где показано влияние природы катионов на протекание реакции алкилирования бензола пропиленом [14, 15], свидетельствуют о высокой активности цеолитов двух- и трехвалентных катионных форм. При примерно одинаковой степени обмена натрия на разные редкоземельные элементы полученные катализаторы мало отличались по активности, что указывает на возможность применения промышленной смеси лантаноидов. В реакции получения монопропилбензолов высокоактивным оказался цеолит HY [14, 15].

С увеличением степени обмена Na^+ в цеолите на другие катионы выходы монопропилбензолов и всех алкилбензолов возрастают неравномерно. Авторы указывают, что причиной этого является неравноценность (по активности) расположения катионов в цеолите. В случае двухвалентных ионов кальция образцы со степенью обмена до 50% имеют низкую активность, при 50%-ном обмене наблюдается резкое ее увеличение и глубина превращения пропилена приближается к 100%. При дальнейшем увеличении степени обмена ионов Na^+ на ионы Ca^{2+} выход кумола (изопропилбензола) и алкилбензолов замедляется.

Таблица 43. Влияние природы катионов на протекание реакции алкилирования бензола пропиленом

[мольное отношение $C_6H_6/C_3H_6=2,5/1$; объемная скорость $C_6H_6=0,6$ ч⁻¹]

Катализатор ($SiO_2/Al_2O_3=4,2$)	Степень обмена Na^+ на Me^{n+} , экв. %	Температура, °C	Содержание в алкилате, вес. %		Выход кумола, % от теоретического (на пропилен)	Радиус катиона Me^{n+} , Å
			изопропилбензола	полналкилбензолов		
NaY	—	250	Следы	—	Следы	0,98
HY	75		27,4	3,7	51,2	—
MgY	80		19,8	9,8	37,4	0,78
CaY	75		16,6	11,9	32,8	1,06
CdY	76		17,6	10,5	35,4	1,03
SrY	80		6,5	7,8	10,6	1,27
BaY	63		0,8	—	1,4	1,43
LaY	60		15,1	13,5	28,0	1,22
CeY	61		23,4	5,7	44,3	1,18
PrY	60		24,5	4,9	46,1	1,16
NdY	63	26,9	4,3	51,6	1,15	
SmY	60	22,9	7,0	43,9	1,13	
Смесь окислов редкоземельных элементов	64	20,0	10,8	38,2	—	
Стандартный алюмосиликатный	—	250	8,3	1,8	13,7	—

При одинаковом содержании в цеолитах типа Y катионов кальция и неодима последние проявляют значительно большую активность (на 20—30%). Это объясняется большой поляризующей способностью трехвалентных катионов [14]. Неактивность морденита Ca-формы в реакции алкилирования бензола пропиленом объясняется неблагоприятной его структурой. При использовании H-морденита выход изопропилбензола увеличился с 1,3 до 33,1% от теоретического (в пересчете на пропилен) при следующих условиях опыта: 250 °C, скорость подачи смеси бензол — пропилен 10,2 мол/(л·ч); мольное отношение $C_6H_6/C_3H_6 = 2,5/1$ [16]. Эти опыты свидетельствуют о том, что на декагидрированном мордените реакция идет во внутрикристаллических каналах с размером входных пор не менее 8 Å, в отличие от CaM с размером пор 4—5 Å.

В реакции образования кумола цеолиты по активности располагаются в следующем порядке: $SrY < CaY \sim CdY < MgY$, т. е. в порядке, обратном радиусам катионов [17].

При алкилировании бензола этиленом использовалась этан-этиленовая смесь, содержащая 90 объемн.% этилена и около 10 объемн.% этана. В качестве катализатора был испытан цеолит CaY (90) ($SiO_2/Al_2O_3 = 4,2$).

Результаты алкилирования бензола этиленом на цеолите CaY приведены в табл. 44 [17].

Промотирование хлористым пропилом реакции алкилирования бензола пропиленом на цеолитах типа X и Y показало значительный эффект. Так, до введения в исходное сырье хлористого пропила цеолиты по активности располагались в ряд: $CaY > HX > CaX >$

Таблица 44. Результаты алкилирования бензола этиленом на цеолите CaY (мольное отношение $C_6H_6/C_2H_4=2/1$)

Температура, °С	Скорость подачи смеси, мол/(л·ч)	Состав алкилата, вес. %				Выход этилбензола, % от теоретического	Выход алкилбензолов, % на этилбензол
		бензол	этилбензол	бутилбензол	полналкилбензолы		
250	5,1	92,8	7,2	Следы	—	11,0	11,0
300	5,1	82,3	15,7	1,7	0,3	25,5	28,7
350	5,1	71,0	19,3	5,2	2,2	33,5	46,3
400	5,1	68,9	22,3	3,0	0,4	44,1	50,9
350	10,2	86,1	10,7	2,1	1,1	16,8	21,8
350	10,2	89,9	9,2	0,9	—	28,2	31,0

$> NaY \cong 0$, а после промотирования (10%) последовательность изменилась следующим образом: $NaY > CaX \cong HX > CaY$ [18].

Реакция алкилирования ароматических углеводородов на аморфных алюмосиликатах протекает неселективно. Изучение реакции алкилирования метанолом ароматических углеводородов и их диспропорционирования на синтетических фожазитах типа X и Y, содержащих катионы щелочных и щелочноземельных металлов [19—22], показало следующее. При взаимодействии толуола и метанола на фожазитах с катионами щелочноземельных металлов ароматическое ядро подвергается метилированию с образованием ксилолов, а также три- и полиметилбензолов. При этом выход *n*-ксилола возрастает по мере уменьшения радиуса обменного катиона; по этому признаку цеолиты можно расположить в следующий ряд: $MgNaY(X) > CaNaY(X) > SrNaY(X) > BaNaY(X)$. Цеолит $MgNaY$ уже при 25%-ном обмене натрия на магний показал высокую каталитическую активность в реакциях алкилирования и диспропорционирования [19].

Цеолиты $SrNaX$ и $BaNaY$, обладающие малой активностью в реакциях изомеризации, показали высокую избирательность при алкилировании *o*-ксилола: на этих цеолитах получают триметилбензолы, среди которых 45—68 вес.% приходится на 1,2,3-триметилбензол (гемимеллитол). Последний является ценным сырьем для производства синтетических смол и пластификаторов. Лучшие результаты достигнуты на $BaNaX$ [20]. В случае алкилирования толуола метанолом на синтетических фожазитах, содержащих катионы щелочных металлов, процесс протекает совершенно иначе. Если на литиевой и натриевой формах цеолита метилирование толуола происходит в ядре с образованием, главным образом, ксилолов, то на рубидиевой и цезиевой формах в продуктах реакции алкилирования присутствуют этилбензол и стирол, что свидетельствует об алкилировании боковой цепи [21]. Аналогично протекает процесс алкилирования ксилолов, метилнафталинов и фенолов [22].

Промышленное значение имеет реакция алкилирования изобутана и изопентана олефинами $C_2 - C_5$ в интервале температур 200—550 °С, давления от 1 до 300 кгс/см² на цеолитах с размером входных пор не менее 7 Å, в том числе на цеолитах типа X, Y, морденита

и др. [23]. В результате алкилирования изобутана пропиленом при 250 °С на цеолите (PЗЭ)НХ, содержащем 24,8 вес.% (PЗМ)₂O₃ и 0,3 вес.% Na и обработанном водяным паром (в течение 24 ч при 649 °С), выход продуктов алкилирования (в основном изопарафинов) составил 65%.

В реакциях алкилирования модифицированные фожазиты, НУ [24], а также СаУ [16] используют более широко, чем СаХ, NaХ и НМ. В работе [24] проведено алкилирование различных углеводородов олефинами, спиртами, эфирами и др. На фожазитах, НУ и (PЗЭ)У реакции в жидкой фазе идут более эффективно, так как уменьшается скорость старения катализаторов, связанная с окклюзией больших молекул полядерных углеводородов, неспособных выйти из полостей цеолита. Например, при этилировании бензола этиленом через 790 ч работы конверсия этилена снизилась с 80 до 50% [24]. Присутствие в цеолите гидроксильных групп приводит к более сильной адсорбции фенола; при этом температура, необходимая для этилирования фенола, должна быть выше, чем при этилировании бензола.

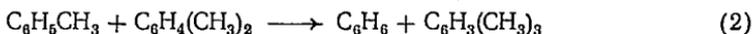
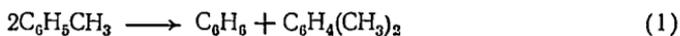
Реакция алкилирования фенола олефинами (C₆, C₁₀) проводится на цеолите Н-, Са- и Mg-форм типа У с целью получения *o*-моноалкилфенолов [25]. Условия процесса алкилирования обеспечивают выход алкилфенолов 70—80 вес.%. Полученные продукты используют для синтеза присадок к моторным маслам, гербицидов и других веществ.

Катализатор SK500 (США) на основе цеолита типа У применяется в процессах алкилирования бензола этиленом, пропиленом, а также фенола, тиофенола, тиофена и др. [10].

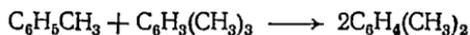
Таким образом, модифицированные высококремнеземные цеолиты являются высокоэффективными катализаторами алкилирования, о чем свидетельствует их применение в многочисленных процессах нефтехимического синтеза [26].

Диспропорционирование и трансалкилирование. В зависимости от условий процесса и природы используемых реагентов цеолиты, рассмотренные выше, могут служить катализаторами принципиально иных реакций, таких, как диспропорционирование и трансалкилирование ароматических углеводородов. При диспропорционировании алкилароматических углеводородов достигается превращение двух молекул моноалкилбензола в эквимолекулярные количества бензола и диалкилбензолов. Трансалкилирование моноалкилбензола ароматическими углеводородами, содержащими несколько алкильных заместителей, обеспечивает получение только полиалкилбензолов. Схематично эти однотипные процессы показаны ниже.

1. Диспропорционирование: двух молекул толуола с получением бензола и ксилола (1); одной молекулы толуола и одной молекулы ксилола с получением бензола и псевдокумола (2):



2. Трансalkилирование: одной молекулы толуола и одной молекулы мезитилена с получением двух молекул ксилола:



Протекание той или иной реакции зависит от состава углеводородов в реакционной смеси. Меняя концентрации исходных веществ, можно регулировать выходы продуктов. Это является большим преимуществом таких процессов. Так, с целью увеличения выхода ксилолов при диспропорционировании толуола в реакционную смесь для смещения равновесия в сторону образования ксилолов добавляют небольшие количества триметилбензолов.

В работах [27, 28] на синтетических цеолитах подвергали диспропорционированию толуол и другие ароматические углеводороды. Результаты показаны в табл. 45.

Т а б л и ц а 45. Результаты диспропорционирования ароматических углеводородов на синтетических цеолитах при атмосферном давлении

Диспропорционирование	Катализатор	Условия процесса	Степень превращения, вес. %	Продукты	Выход, % от теоретического
Толуола	Ca(0,75)Y	450 °С, 0,2 ч ⁻¹	44,7	Бензол, ксилолы, полиметилбензолы	48,5 28,4 1,5
»	Sm(0,6)Y	400 °С, 0,3 ч ⁻¹	42,0	То же	43,9 29,1 4,9
Изопропилбензола	Ca(0,75)Y	250 °С, 0,3 ч ⁻¹	41,6	Бензол, этилбензол, диизопропилбензол	28 1,1 28,3
Этилбензола	Ca(0,75)Y	400 °С, 0,3 ч ⁻¹	44,8	Бензол, толуол, диэтилбензолы	39,1 2,1 30,3
Изопропилбензола	H(0,75)Y	250 °С, 0,6 ч ⁻¹	30,5	Бензол, этилбензол, диизопропилбензол	17,8 2,4 24,2

Реакции диспропорционирования представляют значительный интерес. Особенно большое практическое значение имеет реакция диспропорционирования толуола до бензола и *n*-ксилола. На цеолите CaY при объемной скорости 0,3 ч⁻¹ реакция диспропорционирования толуола начинается примерно при 300 °С, этилбензола при 250 °С, а кумола при 150 °С. Цеолит NaY оказался инертным. Самариевая катионная форма цеолита типа Y, взятая при более низкой температуре, оказалась активнее кальциевой (см. табл. 45). Диспропорционирование этилбензола осложняется образованием толуола. Повышение температуры приводит к увеличению степени превращения исходных углеводородов, но выходы соответствующих диалкилбензолов проходят через максимумы [27, 28]. В работе [28] впервые выявлено значительное повышение активности цеолитных катализаторов в реакции диспропорционирования толуола, сопро-

вождающейся образованием бензола, ксилолов и триметилбензолов, в присутствии двуокиси углерода как промотора.

При использовании цеолита CdX (54%-ный обмен), проявляющего, в отличие от неактивного цеолита NaX, высокую избирательность, процесс диспропорционирования толуола проходит одновременно с деалкилированием [29]. При введении воды в реакционную зону степень превращения толуола возрастает; присутствие олефинов не оказывает влияния на протекание реакции. Это подтверждает заключение Бенеси [30] о благоприятном протекании реакции диспропорционирования толуола в присутствии кислоты Бренстеда.

Реакция диспропорционирования при атмосферном давлении в интервале 400—500 °С может протекать одновременно с реакцией изомеризации, например монометилнафталинов, причем более активно она идет в присутствии цеолита CaY, чем в присутствии CaX, с образованием нафталина и изомеров диметилнафталина [31]. О применении цеолитного катализатора в процессе диспропорционирования толуола в бензол и ксилол сообщается в патентах [32]. В Японии и США разработан ряд процессов для получения бензола и ксилолов из толуола методом диспропорционирования [33—35]. Состав катализаторов не опубликован.

Фирма Atlantic Richfield диспропорционированием толуола получает смесь углеводородов C₈ следующего состава (в вес. %): *n*-ксилол 26; *o*-ксилол 24; *m*-ксилол 50. Выход жидкого продукта составляет 95—97 объемн. %; в процессе гидродеалкилирования он составляет 82 объемн. % [35]. Показана [36] возможность диспропорционирования на цеолитах типа X, Y и мордените пропилена (дешевого сырья для нефтехимического синтеза) в более ценный продукт — бутилен. В отсутствие водорода при 250 °С и объемной скорости 150 ч⁻¹ выход бутилена составляет 6,2 вес. % на сырье.

В присутствии цеолитов в поливалентной катионной и аммонийной форме с диаметром эффективных полостей 6—15 Å подвергали реакции трансалкилирования смесь ароматических углеводородов, содержащую C₉ и толуол [37]. В качестве матрицы использовали окись алюминия (20 вес. %). Катализаторы содержали от 0,05 до 5 вес. % металлов VIII группы периодической системы элементов. Для усиления селективности действия катализатора вводили мышьяк, сурьму, висмут, селен, теллур или их комбинацию. Например, применяли декатионированный цеолит типа Y (или морденит), содержащий платину и мышьяк (на 1 атом платины 0,4 атома мышьяка). Реакция может протекать в газовой или жидкой фазе в среде смеси толуола и 1,2,4-триметилбензола при 450—500 °С, 35 кгс/см², отношении H₂ : углеводороды 8—10 : 1, объемной скорости 2 ч⁻¹. Анализ полученных продуктов указывал на происходящий процесс трансалкилирования, сопровождающийся высоким выходом ксилола, и на отсутствие неароматических углеводородов.

При получении из нефтяного сырья ксилолов [38] с помощью процессов диспропорционирования и трансалкилирования цеолитные катализаторы оказались высокоэффективными и перспектив-

ными. *o*-Ксилол используется в производстве фталевого ангидрида, а *n*-ксилол — для получения терефталевой кислоты. Фталевый ангидрид широко употребляется для органического синтеза, в частности в производстве пластмасс. Из терефталевой кислоты получают синтетическое волокно.

Гидрирование. В последние годы рядом авторов была выявлена уникальная способность высококремнеземных цеолитов в катион-деканионированной форме в отсутствие металлов катализировать реакции гидрирования. О механизме таких превращений углеводов нет единого мнения. Ниже рассмотрены представители катализаторов такого типа.

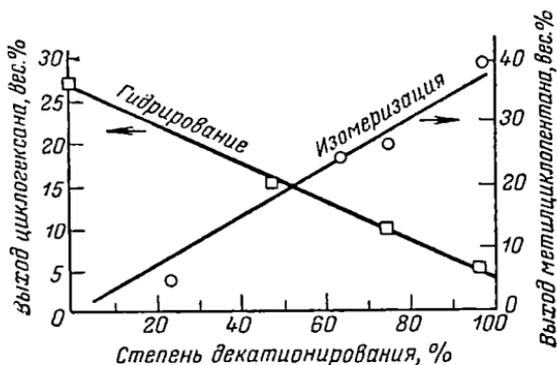


Рис. 18. Связь изомеризирующей и гидрирующей активности морденита в зависимости от степени обмена Na^+ на H^+ .

В работах [39, 40] выявлена очень важная способность синтетического морденита Na-, Li- и Ca-форм гидрировать бензол при 200—250 °C и 30 кгс/см² в отсутствие металлов, обладающих гидрирующими свойствами. Аналогичная реакция на цеолите типа Y протекала слабо. При гидрировании бензола в присутствии морденитов выход циклогексана составил около 100%. С увеличением радиуса катиона цеолита активность его линейно возрастала, а с увеличением степени деканионирования падала. Наименьшей активностью обладала K-форма и наибольшей — Na-форма морденита [5]. Результаты гидрирования бензола на катионных формах синтетического морденита при 250 °C, 30 кгс/см², 1 ч⁻¹ приведены ниже [5]:

Катализатор . . .	NM	LiM	NaM	KM	MgM	CaM	ZnM	CdM	AlM
Выход циклогексана, вес. % . . .	19,7	87,7	98,3	11,0	69,4	98,6	59,7	17,4	77,0

(при 200 °C)

На рис. 18 показана связь изомеризирующей и гидрирующей активности морденита в зависимости от степени деканионирования (обмена Na^+ на H^+) при проведении реакций в следующих условиях: изомеризация циклогексана при 300 °C, 30 кгс/см², 1 ч⁻¹, $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 3,2$; гидрирование бензола при 192 °C, 30 кгс/см²,

5 ч^{-1} , $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 5$ [4]. Авторы этой работы справедливо связывают различную способность гидрирования морденита с размером радиуса катиона и, следовательно, с различными диффузионными осложнениями.

Рассмотрим структурные особенности морденита. Диаметр однопористых каналов морденита, равный $6,6 \text{ \AA}$ (средний диаметр по Мейеру), близок к размерам молекул бензола, критический диаметр которых около $6,5 \text{ \AA}$, и к размерам молекул циклогексана — критический диаметр $6,1 \text{ \AA}$. Свобода перемещения молекул, находящихся в узких каналах морденита, весьма ограничена вследствие близости размеров каналов и реагирующей молекулы. При минимальном расстоянии между атомами реагирующей молекулы и ближайшими атомами решетки морденита воздействие электростатических полей будет, по-видимому, максимальным. Электростатические силы в Na-мордените, находящиеся на более коротком расстоянии от молекул бензола, чем в цеолите NaY, и более сильное поляризующее действие в нем поля (диаметр канала $6,5 \text{ \AA}$, диаметр полости в цеолите NaY $\sim 13 \text{ \AA}$) в большей степени ослабляют связи в бензоле и таким путем способствуют снижению энергии активации реакции. Об этом свидетельствуют повышенные теплоты адсорбции на узкопористом NaM по сравнению с теплотами адсорбции на широкопористом фожазите [41]. Причины такого различия в поведении двух цеолитов заключаются, по-видимому, не только в более высоком отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в мордените, но, главным образом, в его структурных особенностях.

Роль щелочных и щелочноземельных катионов в реакции гидрирования пока изучена недостаточно. Можно предполагать, что она сводится к уменьшению в той или иной мере свободного объемного пространства цеолита и, как следствие, к более полной загруженности реагирующими молекулами его каналов. Полное гидрирование этилена на мордените K-формы наблюдается при 235°C и всего лишь на $20,2\%$ при 215°C [40]. В реакции гидрирования пропилена выявлена гидрирующая активность цеолита типа Y Na^+ -, La^{2+} - и Sr^{3+} -ионных форм [42]. Необходимым условием прохождения реакции при 200°C является длительная активация цеолита в среде водорода при 350°C . При увеличении степени обмена в цеолите Na^+ на Me^{3+} активность катализатора проходит через максимум.

Цеолит NaY не проявляет гидрирующих свойств. Декатионированный цеолит типа Y оказался малоактивным. В отличие от них цеолит NdY имел высокую, но неустойчивую активность. Степень гидрирования в проточной системе при 78°C за 5 мин составляла $88,5 \text{ вес. \%}$, а за 30 мин — $40,8 \text{ вес. \%}$ при незначительном отложении кокса на катализаторе ($0,01 \text{ вес. \%}$). По гидрирующей активности катализаторы можно расположить в следующий ряд [43]: $\text{NdY} > \text{CaY} > \text{HY}^* > \text{NaY}$. Причину различной гидрирующей активности следует, по-видимому, искать в неодинаковой физико-хими-

* Декатионированный цеолит.

ческой природе катионов и адсорбционной способности катализаторов.

Данные других авторов по исследованию реакции гидрирования олефинов на высококремнеземных цеолитах в различных катионных формах имеются в работе [44].

Полученные результаты исследований представляют большой теоретический и практический интерес, так как можно надеяться, что дальнейшие исследования позволят разработать дешевые гидрирующие катализаторы, не содержащие благородных металлов.

Металлцеолитные полифункциональные катализаторы

Гидроизомеризация. Введение в катион-декатинированные формы цеолитов активных металлических компонентов, оказывающих катализирующее действие на реакции окисления — восстановления, позволяет в ряде случаев осуществлять процессы, которые вяло протекают на кислотных катализаторах. Ниже рассмотрены примеры использования металлцеолитных катализаторов в реакциях гидроизомеризации углеводов.

О гидроизомеризующих свойствах декатинированного цеолитного катализатора с платиной в качестве гидрирующего компонента сообщается впервые в работе [1]. В ней изучалось влияние природы катиона в цеолите Y на активность катализатора в реакции изомеризации *n*-гексана при 330—370 °С, давлении 31,5 кгс/см², объемной скорости подачи сырья 2,0 г/г катализатора при мольном отношении $H_2 : C_6 = 3 : 1$. В результате установлено, что все типы цеолитов Na-формы практически не обладают активностью в реакции изомеризации, в то время как цеолит типа Y декатинированной и Ca-формы, содержащие 0,5% платины, оказались активными катализаторами. Газообразный продукт, полученный на неактивном цеолите NaX, состоял преимущественно из метана.

Чрезвычайно важно, что присутствие в сырье небольших количеств серы и значительных количеств воды не оказывает заметного влияния на активность PdHY-катализаторов [1, 45—47]. Показано [47], что 0,5PdHY-катализатор MB5390 (SK-100) обладает высокой активностью и селективностью в реакциях изомеризации *n*-пентана и *n*-гексана примерно при 350 °С, 30 кгс/см², объемной скорости 1 ч⁻¹. Выход соответствующих изомеров составил 95% от выхода, допускаемого термодинамическим равновесием. По изопентану он составил 57,9 вес.%, а по изогексану 72,8 вес.%. Этот катализатор после непрерывной трехмесячной работы на пилотной установке не изменил своей активности и отличался нечувствительностью к воде, стойкостью к закоксовыванию и действию серосодержащих соединений. При содержании серы в сырье 0,001% активность цеолитного катализатора MB5390 не изменялась, что выгодно отличает его от известных бифункциональных катализаторов — платина на окиси алюминия, промотированных фтористоводородной кислотой.

Высокая стойкость катализатора к действию серы объясняется атомарной дисперсностью Pt или Pd, обусловленной катионообмен-

ным способом введения металла в цеолит [48] с последующим его восстановлением.

В реакции изомеризации *n*-пентана цеолитный катализатор MB5390 (SK-100) обратимо отравляется сернистыми соединениями (меркаптанами, тиофеном), которые превращаются в H₂S. Активность катализатора снижается пропорционально количеству содержащейся серы. При уменьшении содержания ее в сырье катализатор полностью восстанавливал свою активность (рис. 19) [49, 50].

Устойчивость к действию серы платинового катализатора на основе CaY объясняют введением в катализатор 0,5% платины путем обмена катиона кальция на комплексный катион [Pt(NH₃)₄]²⁺, в отличие от способа пропитки его раствором соли, содержащим платину в анионной форме ([PtCl₆]²⁻) [48]. Устойчивость катализатора к сернистым соединениям при получении цеолита ионным обменом вызвана более прочными связями атома платины с водородом (H—Pt—H), чем при хемосорбировании водорода цеолитом, полученным способом пропитки. В последнем случае в присутствии 10⁻³% тиофена или сероводорода катализатор быстро дезактивируется. Так, при изомеризации *n*-гексана (345 °С, 30 кгс/см²) на катализаторе с платиной, введенной пропиткой, выход 2,2-диметилбутана в присутствии тиофена за 24 ч работы снизился с 14 до 7%.

Установлена [51] зависимость активности катализатора 0,5PdCaY (SiO₂/Al₂O₃ = 4,5) при изомеризации *n*-гексана от условий предварительной обработки катализатора водородом, воздухом или азотом. Выявлены следующие оптимальные условия активации [51]: обработка воздухом при 380 °С, 5 ч; восстановление катализатора водородом при 250—400 °С, 10 ч. Восстановление палладиевого катализатора водородом проводят при больших его объемных скоростях подачи под давлением 31,5 кгс/см² [52]. После активации под атмосферным давлением и при 482 °С активность катализатора хотя и восстанавливается, но затем при повышенном давлении и рециркуляции водорода она быстро снижается в результате образования кристаллического палладия (что обычно выявляется рентгеноструктурным анализом).

Предложен [52] способ активации, заключающийся в предварительном нагреве катализатора 0,5PdNaY до 160 °С 8 ч, в результате чего происходит дегидратация цеолита: содержание влаги уменьшается с 4,4% до критического содержания, составляющего не более 1,8%, и дальнейшей его обработке в присутствии водорода. При одновременном обезвоживании и восстановлении металла водородом (500 °С) наблюдается аломерация частиц металла — уве-

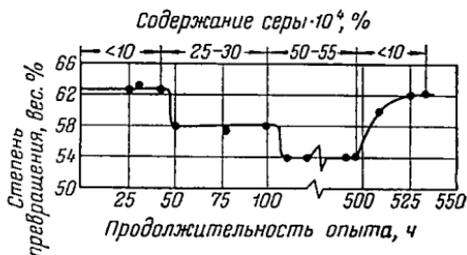


Рис. 19. Влияние серы на изомеризацию *n*-пентана в присутствии цеолитного катализатора MB5390.

лишение их в 3 раза, что приводит к падению активности и стабильности катализатора [52]. Перед восстановлением ионы металлов должны быть жестко связаны с алюмосиликатным каркасом, что и достигается предварительной дегидратацией цеолита, так как вода способствует подвижности и агрегации металла. Увеличение в цеолите содержания металла с 0,05 до 2 вес. % (введенного понообменным способом) обеспечивает возрастание активности в реакциях изомеризации, гидрокрекинга, риформинга и гидродеалкилирования [53]. Увеличение содержания металла не вызывает повышения активности; наоборот, оно облегчает процесс агрегирования и тем самым ухудшает рабочее состояние металла (см. стр. 108).

Установлено [54], что катализатор, содержащий оптимальное количество палладия, вдвое эффективнее при реакции изомеризации *n*-гексана, чем катализатор, содержащий оптимальное количество платины.

В 1959—1961 гг. в США цеолиты — молекулярные сита типа Y, содержащие Pd, начали использовать в качестве катализатора для изомеризации нормальных парафиновых углеводородов [55]. В Советском Союзе проводят исследования, посвященные использованию цеолитных Pt- и Pd-катализаторов для реакций изомеризации, гидрирования и гидронизомеризации. Для этого служат цеолиты типа X и Y отечественного производства [14, 46, 56—60]. Результаты реакции изомеризации *n*-гексана на цеолитах типа Y различного химического состава представлены в табл. 46 [51, 56]. Из данных табл. 46 видно, что на Pd-цеолитном катализаторе наилучшие результаты получены при максимальном мольном отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 46. Результаты реакции изомеризации *n*-гексана на цеолитах типа Y различного химического состава
(30 кгс/см², 1,5 ч⁻¹; H₂: C₆H₁₄=3,2)

Состав катализатора	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Температура, °C	Содержание во фракции C ₆	
			изогексанов	неогексана
0,5% PdCaY	3,4	400	58,0	7,3
	4,5	350	70,3	11,0
1% PdHY	3,2	430	47,5	3,9
То же со связующим (12%)	3,2	430	40,2	3,5

Увеличение мольного отношения окислов SiO₂/Al₂O₃ в цеолите обеспечивает значительное повышение выходов изогексанов, способствует снижению температуры процесса.

Было установлено [14], что в отличие от Pt- и Pd-катализаторов, обладающих высокой изомеризующей способностью, Rh- и Ir-катализаторы проявляют главным образом гидрирующие и гидрокрекирующие свойства. Если на первых двух катализаторах (400 °C, 30 кгс/см², объемная скорость 1 ч⁻¹) было получено около 60%

изомерных гексанов (селективность близка к единице), выход изомерных гексанов на Rh- и Ir-катализаторах не превышал нескольких процентов. Цеолиты типа X и Y Na-формы не проявляли активности в реакциях изомеризации циклогексана в метилциклопентан и гидроизомеризации бензола через циклогексан также в метилциклопентан. Поэтому высококремнеземный цеолит типа Y Ca-формы оказался весьма активным. Влияние природы катиона в цеолите на степень изомеризации циклогексана и гидроизомеризации бензола в метилциклопентан показано в табл. 47 [14, 59].

Таблица 47. Влияние природы катиона в цеолите на степень изомеризации циклогексана и гидроизомеризации бензола в метилциклопентан

Катализатор (0,5% Pb)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Глубина изомеризации углеводородов, вес. %	
		циклогексан*	бензол**
NaX } CaX }	2,5	9,3	Следы 10,3
NaY } CaY }	3,4	18,0	Следы 20,1
NaY } CaY }	5,0	57,0	Следы 67,3

* Условия опыта: 350 °С; 30 кгс/см²; объемная скорость 1 ч⁻¹; H₂/C₆H₁₂ = 3,2;

** 320 °С; 30 кгс/см²; объемная скорость 0,5 ч⁻¹; H₂/C₆H₆ = 5.

Из данных табл. 48 [58], где приведены результаты изомеризации нормальных углеводородов на цеолите CaY, содержащем 0,5 Pd, видно, что этот катализатор обладает высокой активностью в реакциях изомеризации *n*-бутана и *n*-пентана. По-видимому, активность обусловлена присутствием ионов Ca²⁺, которые могут подвергаться гидролизу.

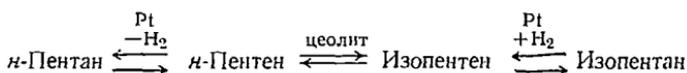
Таблица 48. Результаты изомеризации нормальных углеводородов на цеолите CaY, содержащем 0,5 вес. % палладия (30 кгс/см²; 1 ч⁻¹; H₂ : C_nH_{2n} = 3,2)

Углеводород	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Температура, °С	Выход изомеров, вес. %	Выход продуктов гидрокрекинга, вес. %
<i>n</i> -Бутан	4,1	400	27,0	3,2
<i>n</i> -Пентан	3,4	420	52,8	3,7
	5,0	360	58,0	3,8
<i>n</i> -Гептан	3,4	360	47,2	10,3

При изомеризации гептана селективность его ниже, что, очевидно, связано с более высоким молекулярным весом углеводорода и с малой кислотностью катализатора (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,4$) [58].

Катализатор 0,45 LaNH_4Y (прессованный), не содержащий благородного металла, проявлял в реакции изомеризации *n*-гексана активность, о чем свидетельствует выход монометилизомеров, равный 20% [54]. Введение даже малых количеств в цеолит благородного металла способствует заметному увеличению изомеризирующей активности этого катализатора; особенно это видно по количеству образующегося 2,2-диметилбутана. Активность повышалась линейно с увеличением в цеолите Y количества Pd до 0,25 вес. % и Pt до 0,40 вес. %. Выход изомера 2,2-диметилбутана, равный 16 мол. %, близок к равновесному значению.

По мнению многих авторов [46, 60—62, 63, с. 155—180], изомеризация *n*-пентана протекает ступенчато, через образование промежуточных олефинов. Процесс основан на дегидро-гидрирующей и изомеризирующей способности катализатора:



Данные, полученные в работе [60], свидетельствуют в пользу такого механизма. В этой работе установлено следующее: 1) водород оказывает тормозящее действие на реакцию изомеризации *n*-пентана, однако подавление реакции при замене азотом водорода указывает на непосредственное участие его в реакции; 2) взятые в отдельности цеолит CaY и Pt (на угле) практически не изомеризируют *n*-пентан; 3) механическая смесь гранул цеолита CaY (без связующего) и Pt (на угле) обладает почти такими же изомеризирующими свойствами, как и Pt на цеолите CaY. Данные работы [60] свидетельствуют о бифункциональном характере металл-цеолитных катализаторов.

Ниже приведены результаты исследования активности цеолитных катализаторов в реакциях изомеризации *n*-пентана (30 кгс/см², 1 ч⁻¹) [4, 5]:

Катализатор	Температура, °C	Выход изопентана, вес. %
H-морденит	280	50
0,5 PdH-морденит	280	45,8
0,5 PdCaY	350	50
0,6 Pd на алюмосиликатной аморфной основе (40 кгс/см ² ; 1,5 ч ⁻¹)	400	40—54

Из приведенных данных видно, что H-морденит без палладия и в его присутствии в одинаковой степени изомеризует *n*-пентан. В тех же условиях, но при более высокой температуре палладиевые катализаторы цеолитный (CaY) [45] и аморфный алюмосиликатный [64] также проявляют одинаковую активность при изомеризации *n*-пентана. Высокая каталитическая активность морденита, обусловленная его большей кислотностью, чем у фожазита, отмечалась еще

в работе [30]. Проявление активности зависит и от условий, при которых используется катализатор. В присутствии азота при 280 °С, 30 кгс/см² изопентана образуется всего 5%, в отсутствие водорода реакция протекает с малой скоростью, а при тех же условиях в водородной среде выход изопентана возрастает до 50% [65].

В присутствии катализаторов, содержащих высококремнеземные природные цеолиты (шабазит, морденит, эрионит и др.) или синтетические (X, Y, морденит) с металлами VIII группы периодической системы элементов (0,1—10 вес. %), а также Mo и Re, происходит изомеризация циклических соединений. Например, толуол полностью превращается в метилциклогексан (55,6%) и в диметилциклопентаны (42,7%) [66]. Указываются [66] следующие условия изомеризации толуола на платиновом катализаторе, содержащем цеолит типа Y: 300 °С; давление водорода 14 кгс/см²; мольное отношение H₂ : толуол = 4 : 1, объемная скорость по толуолу 0,26 ч⁻¹.

За последние годы в Советском Союзе и за рубежом развиваются исследования по деалюминированию цеолитов с целью использования их в катализе. Деалюминирование достигается обработкой цеолитов минеральными [67—69] или органическими кислотами, а также хелатами, например, двуназиевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон «Б») или непосредственно этилендиаминтетрауксусной кислотой [70, 71]. Алюминий растворяется в алюмокремниевом скелете без заметного разрушения структуры. Следствием деалюминирования является увеличение содержания в решетке двуокиси кремния на единицу массы цеолита, что способствует его устойчивости в кислых жидких и газовых средах, стойкости к действию пара, а также термической стабильности. Кроме того, процесс деалюминирования, сопровождающийся декатионированием, приводит к некоторому увеличению диаметра эффективных пор и свободного объема каналов и полостей в структуре цеолитов. Таким образом, процесс химического модифицирования позволяет увеличить ассортимент широкопористых высококремнеземных цеолитов и тем самым расширить возможности их применения в адсорбционных и каталитических процессах [67—73].

На деалюминированном мордените (мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ = 37), содержащем 2 вес. % палладия, степень изомеризации *n*-гексана в водородной среде больше, чем в присутствии декатионированного морденита. Общий выход изомеров составляет в первом случае 88,9%, а во втором 56,3 вес. % [72].

Деалюминированные мордениты с мольным соотношением SiO₂/Al₂O₃, достигающем 28,6, были испытаны в реакции изомеризации *o*-ксилола в *n*- и *m*-ксилол [67]. Катализаторы готовили пропиткой таблеток цеолита раствором аммиака палладия (0,5 вес. %). Испытание проводили в импульсной установке под давлением водорода 5 кгс/см². Катализатор прокачивали в токе сухого воздуха и восстанавливали водородом. В начале и конце каждого испытания ставили контрольный опыт. Активность катализатора в реакции изомеризации *o*-ксилола оценивали по содержанию *m*- и *n*-ксилола во фракции C₈ ароматических углеводородов.

В табл. 49 показано изменение активности морденита в зависимости от отношения в них $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при изомеризации *o*-ксилола.

Таблица 49. Изменение активности морденита в зависимости от отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при изомеризации *o*-ксилола (5 кгс/см²; импульс 0,0114 г; загрузка катализатора 200 мг)

Состав катализатора			Температура, °С	Содержание во фракции C_8 ароматических углеводородов, объемн. %	
мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	содержание Na_2O , вес. %	связующее вещество, вес. %		<i>m</i> - и <i>p</i> -ксилола	<i>o</i> -ксилола
13	1,52	20	250	5,9	94,1
			300	24,6	75,4
18,8	0,42	20	200	11,4	88,6
			250	54,7	45,3
25	0,47	—	200	6,2	93,8
			250	40,0	60,0
28,6	0,46	20	200	2,6	97,4
			250	26,8	73,2

Повышение степени dealюминирования морденитов приводит к уменьшению содержания в них натрия. После увеличения отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до определенной величины содержание натрия остается постоянным. Однако полученные результаты не позволили установить, что же определяет изомеризирующие свойства морденитов — отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ или содержание в них натрия. Для решения этого вопроса образцы морденитов с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 9,3 и 25 авторами [67] были декатионированы путем пятикратных последовательных обработок 30%-ным водным раствором NH_4Cl до содержания в них Na_2O 0,05 вес. %. Влияние остаточного натрия на изомеризирующую активность катализатора показано в табл. 50 [67].

Таблица 50. Влияние остаточного натрия на изомеризирующую активность катализатора

Состав катализатора				Активность катализатора в реакции изомеризации <i>o</i> -ксилола, выход, объемн. %	
до декатионирования		после декатионирования		до декатионирования	после декатионирования
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Na_2O , вес. %	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Na_2O , вес. %		
25	0,47	25	0,05	40,0	71,0
9,3	1,76	9,1	0,05	28,6	71,0

Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение изомеризирующей активности морденитов обусловлено удалением из них натрия и что для получения активных изомеризирующих катализаторов морденит должен содержать только сотые доли этого ка-

тиона. Уменьшение изомеризирующей активности деалюминированных морденитов при увеличении мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ вызвано, по-видимому, удалением ионов алюминия, способствующих активности морденита в реакции изомеризации.

В реакции изомеризации *n*-гексана активность бифункционального никелевого катализатора возрастает по мере увеличения кислотности носителя при переходе от NaY к CaY , но одинаковом содержании в цеолите никеля [74]. Это свидетельствует о проявлении аддитивности двух функций катализатора, обусловленных действием металлических и кислотных участков в цеолите.

Риформинг. В процессе каталитического риформинга бензинов протекают, главным образом, реакции дегидрирования нафтеновых и парафиновых углеводородов, реакции изомеризации и гидрокрекинга парафиновых углеводородов. Ароматизованный продукт служит базовым компонентом автобензинов или является сырьем для получения индивидуальных углеводородов, используемых в нефтехимической промышленности. В США ароматические углеводороды получают в процессе каталитического риформинга бензинов. Выход их достигает 80% на сырье; из них около 13% углеводородов C_6 — C_8 выделяется для химического синтеза [75]. Сырьем в процессе риформинга служат низкооктановые бензины (50—60 по моторному методу) — легкие нефтяные дистилляты или тяжелые фракции термического крекинга, содержащие в основном парафиновые и нафтеновые углеводороды. Во избежание отравления промышленного платинового катализатора на основе Al_2O_3 сырье проходит предварительное гидрооблагораживание, заключающееся в обессеривании, удалении азотистых соединений, смолистых и непредельных углеводородов, а также металлоорганических соединений.

С помощью катализаторов риформинга получают следующие продукты: бензины с высоким октановым числом, ароматические углеводороды (C_6 — C_9), сжиженный нефтяной газ, легкие индивидуальные углеводороды (C_3 , C_4) и водород. Поэтому катализаторы должны обладать полифункциональными свойствами: расщепляющими (гидрокрекинг парафиновых углеводородов); изомеризирующими (изомеризация парафиновых углеводородов); они должны также способствовать дегидрогенизации (нафтеновых углеводородов), дегидроциклизации (парафиновых углеводородов) и т. д. Катализатор включает два основных компонента: матрицу — носитель (необходимую главным образом для расщепления) и гидрирующий металл, вызывающий реакции гидрирования, дегидрирования и дегидроизомеризации. В группу активных носителей входят окись алюминия, аморфный и кристаллический (цеолит) алюмосиликаты и др. В качестве гидрирующих компонентов используют в основном металлы VI и VIII групп периодической системы элементов.

Как известно, расщепляющая способность матриц (носителей) обуславливается их кислотностью. Кроме того, кислотные свойства могут придавать катализатору галоиды (фтор, хлор). Качество матрицы влияет не только на полифункциональные свойства катализатора (расщепляющие, изомеризирующие и др.), но и на его структуру,

термическую стабильность и диффузионные особенности. Методы приготовления катализаторов риформинга имеют много общего с методами приготовления катализаторов гидрокрекинга (см. стр. 91). Трудности при синтезе катализаторов заключаются в количественном подборе составляющих компонентов, обеспечивающих их заданные функции.

При разработке цеолитсодержащих катализаторов риформинга решающее значение имеют преимущества цеолита в роли активного компонента по сравнению с Al_2O_3 , являющейся основным компонентом промышленного катализатора риформинга. Цеолитная матрица, обладая высокой кислотностью, которую можно регулировать в широком диапазоне, не оказывает корродирующего действия; поэтому введения промотирующих галоидов не требуется. Кроме высокой расщепляющей активности цеолиты обладают молекулярно-геометрической селективностью действия.

Основное преимущество цеолитного катализатора, содержащего платину, — его меньшая чувствительность к отравлению азотистыми соединениями (при их концентрации до 0,02 вес. % по хинолину) [50], в то время как при использовании обычных платиновых катализаторов для обеспечения длительного срока их службы требуется глубокая очистка сырья от азотистых соединений до их содержания 0,0002 вес. %. Цеолит — пористый кристалл — благодаря своей уникальной структуре обеспечивает высокую дисперсность дорогостоящего металла, что приводит не только к большей гидрирующей активности катализатора, но и к снижению расхода платины. Однако полностью заменять в катализаторе риформинга окись алюминия, обладающую слабокислотными свойствами, цеолитом совершенно не обязательно. Это зависит от назначения катализатора.

Большое влияние на свойства катализатора оказывают метод его приготовления, физико-химические показатели готового катализатора и заданная степень конверсии, от которой зависит распределение получаемых продуктов в реакции [76]. Ниже кратко рассмотрена возможность использования цеолитов для приготовления катализаторов риформинга.

Сообщается [49] об устойчивости активности и селективности действия в процессе риформинга катализатора, содержащего 0,5 вес. % Pt в цеолите (P3Э)X (обмен Na^+ на $(P3Э)^{3+}$ — 90%). При испытании такого катализатора на пилотной установке риформинга в случае переработки фракции, выкипающей до 196 °C и содержащей 0,02% азотистых соединений по хинолину, его активность не снижалась на протяжении 150 ч. Выход бензина с октановым числом 99 (3 мл ТЭС, исследовательский метод) составляет 85%. Катализатор галоидом не промотирован. На обычном промышленном катализаторе риформинга, испытанном в тех же условиях, октановое число бензина после 24 ч работы снизилось с 101 до 92. Известно, что для полного удаления азотистых соединений из катализатора требуется давление водорода, достигающее нескольких сот килограммов на 1 см^2 .

Аналогичный процесс риформинга тяжелого бензина проводится на синтетических фожазитах ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5-5$), содержащих многовалентные катионы с различной степенью обмена и платину (0,5 вес. % и менее) [77].

Для процесса риформинга очевидно более необходимы цеолиты Al^{3+} -, $(\text{PЗЭ})^{3+}$ -, Ca^{2+} - и других ионных форм, так как по кислотным свойствам они будут занимать промежуточное положение по сравнению с цеолитами декатионированной и исходной Na^+ -формы. Благодаря этому будет меньше опасности для проявления чрезмерной гидрокрекирующей активности катализатора, которая приведет к снижению выхода бензина.

Процесс гидроформинга фирма Standart Oil Co. (США) проводит на платиновом катализаторе (0,01—10 вес. %), содержащем 0,1—15 вес. % морденита (фирмы Norton Co. США), который вводят в коллоидный раствор окиси алюминия (99,9—85 вес. %) [78].

Приготовленный гель высушивают, таблетуют и прокаливают. Катализатор не содержит галоида. Сырьем процесса служит тяжелый бензин с содержанием серы 0,005 вес. % и азота до 0,01 вес. %.

С целью одновременного осуществления конверсии низкооктановых парафиновых углеводородов и обессеривания сырья гидроформинга (40—230 °С) более целесообразно вместо высококремнеземного цеолита применение низкокремнеземного цеолита типа NaA. Последний использован в $\text{Zn}(\text{Cd})$ -ионной форме в комбинации с Pd-гидрирующим компонентом [79].

Фирма Universal Oil Products Co. (США) для получения из газелина, содержащего 0,001—0,5 вес. % серы, высокооктанового продукта риформинга и сжиженного нефтяного газа (C_3 и C_4) использует синтетический морденит с сильными расщепляющими свойствами [80]. Сообщение [80] представляет практический интерес, так как в нем даны условия получения катализатора риформинга в шариковой форме. Вначале готовят золь из смеси алюминия и водного раствора гексаметилентетралина, в который вводят в виде тонкодисперсного порошка заданное количество морденита (20 вес. % и менее) декатионированной формы (0,21 вес. % Na, 0,04 вес. % Ca). Полученные в колонне формования шарики выдерживают в аммиачном растворе, промывают водой, сушат и прокаливают. Затем шарики обрабатывают раствором хлорплатиновой кислоты. В готовом катализаторе содержится 0,75 вес. % платины и 0,75 вес. % хлорида. Отмечается, что с увеличением в катализаторе содержания хлора с 0,09 до 0,75 вес. % (для усиления его кислотных свойств) выход сжиженного газа возрастал с 20,3 до 39,8 вес. %.

Поскольку цеолиты хорошо адсорбируют углеводороды нормального строения, процесс риформинга в присутствии цеолитных катализаторов позволяет получать бензины, обогащенные в головных фракциях изопарафинами.

Разработан новый стационарный процесс конверсии углеводородов — селектоформинг, отличающийся высокой селективностью катализатора (фирма Mobil Oil Co. США [81]). В качестве сырья используют нормальные парафины в смеси с изопарафинами и аро-

матическими углеводородами (к. к. 215 °С), которые превращаются в высокооктановый бензин и пропан. Октановое число бензина повышается от 100 до 106. Пропан, получаемый в процессе, используется в качестве сырья для производства полипропилена; образующийся водород характеризуется высокой чистотой. Процесс селектоформинга проводится при 14—42 кгс/см²; 315—454 °С; объемной скорости 1—6 ч⁻¹ в присутствии платинового катализатора, проявляющего (в определенном соотношении) крекирующие и гидрирующие свойства. Вследствие селективного действия катализатора в катализате сохраняются ароматические углеводороды при одновременном протекании изомеризации парафинов [81]. Образующиеся в процессе пентаны подвергаются гидрокрекингу. Получаемое топливо имеет более низкую приемистость к ТЭС, чем обычно. Позднее появились сведения [82] о цеолитсодержащем катализаторе селектоформинга, не содержащем драгоценных металлов. При этом наряду с высокооктановым бензином получен газ с большим содержанием пропана и бутана.

Промышленный процесс селектоформинга показал путь рациональной комбинации каталитических процессов гидрокрекинга и риформинга фракции 40—230 °С. Такой новый процесс по мере его совершенствования должен привести к постепенному сокращению, а может быть, к полному отказу от добавок тетраэтилсвинца в автомобильные бензины.

Итак, цеолитные катализаторы нашли свое место и в отдельных вариантах процессов, обобщаемых названием риформинга, в которых кислотные функции катализатора имеют второстепенное значение.

Цеолитные носители металлсодержащих катализаторов

Уникальные свойства структуры цеолитов, свободный объем которых доступен для большинства реагирующих молекул углеводородов, определяют их преимущества по сравнению с аморфными алюмосиликатами при использовании цеолитов в роли носителей активных компонентов — металлов. Металл, введенный обменом на ион Na⁺, распределяясь равномерно в объеме цеолитного кристалла, в восстановительной среде может быть близок к атомарно-дисперсному состоянию, образуя при этом активные центры. Последнее дает возможность в необходимых случаях подавлять такие каталитические реакции, как изомеризация, диспропорционирование и другие, которые могут снижать селективность действия катализатора в заданном направлении.

Сильно кислотные цеолиты, обычно используемые в качестве носителей в металлсодержащих катализаторах, могут привести к гидрокрекингу, промежуточным процессом которого является гидрогенизация олефинов. Поэтому количество вводимого в катализатор сильно кислотного цеолита — носителя металла, вызывающего глубокую изомеризацию, необходимо строго контролировать [63, с. 132].

Катализаторы гидрирования и дегидрирования. В работе [83, с. 64—96] детально описаны способы приготовления различных окисных и сульфидных катализаторов старого типа и цеолитсодержащих катализаторов нового типа. Эти катализаторы применяют в гидрогенизационных процессах нефтепереработки и нефтехимии, направленных на получение ценных продуктов: циклогексана, метилциклогексана, бензола и др.

В реакции гидрогенизации бензола активность бифункционального никелевого катализатора убывает по мере возрастания кислотности носителя в последовательности: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 >$ алюмосиликат $>$ цеолит типа Y [74]. Катионные формы цеолита типа Y Na-, Li-, Ca- и Mg-ионных форм имеют одинаковую активность.

На катализаторах (прессованных, $1,6 \times 1,3$ см) состава $0,5\text{PdNaY}$ и $0,5\text{PdCaY}$ степень превращения диэтилбензола в диэтилциклогексан в равных условиях испытания составляет более 99 вес. % [49]. В случае катализатора состава $0,5\text{RhCaY}$ гидрирование бензола протекает без образования побочных продуктов; выход циклогексана 97,8 вес. % [57, 58]. Результаты гидрирования ароматических углеводородов на катализаторах, содержащих цеолит типа Y, представлены в табл. 51.

Таблица 51. Результаты гидрирования ароматических углеводородов на катализаторах, содержащих цеолит типа Y

Показатель	Диэтилбензол [49]		Бензол [57, 58] 0,5 RhCaY
	0,5 PdNaY	0,5 PdCaY	
Температура, °C	215	215	200
Давление, кг/см ²	31,6; 17,6; 7,0	31,6; 17,6; 3,5	30
Весовая скорость, ч ⁻¹	1,5	1,5	0,5
Мольное отношение H_2 :сырье	16	16	5
Степень превращения, вес. %	>99; 88; 40	>99; >99; 60	97,8

По гидрирующей активности цеолитные Pd- и Rh-катализаторы показали исключительно высокую селективность действия в реакции гидрирования ароматических углеводородов. По сообщению авторов [58] по гидрирующей активности металлы располагаются в следующем порядке: $0,5\text{Rh} > 0,5\text{Ir} > 0,5\text{Pd}$.

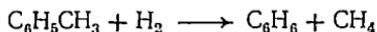
Исследовалось влияние сернистых и азотистых соединений на процесс дегидрирования циклогексана в бензол в присутствии платинового катализатора CaY [7]. При введении в реакционную среду 0,2 мол. % серы на катализаторах PtAl_2O_3 и PtCaY скорость реакции уменьшилась в 1,5 раза независимо от носителя, т. е. произошло подавление дегидрирующих свойств металлов. В тех же условиях при введении в реакционную среду 0,2 мол. % азотистых соединений глубина дегидрирования оставалась неизменной. Опыты показали, что сернистые соединения избирательно действуют на Pt-центры, резко снижая скорость дегидрирования и не влияя на скорость изомеризации циклогексана. Азотистые соединения отравляют кис-

лотные центры. Таким образом удалось показать различную роль носителя при воздействии на катализатор ядов.

Рассмотренные примеры по гидрированию и дегидрированию углеводородов позволяют предположить о перспективности применения цеолитных катализаторов, содержащих наиболее эффективные цеолиты типа Y.

Гидродеалкилирование. Резкое увеличение потребности в бензоле обуславливает интенсивное развитие каталитических процессов деалкилирования толуола и алкилбензолов $C_8 - C_{12}$ [84, с. 12—22]. Синтетические жоказиты типа X и Y ($SiO_2/Al_2O_3 = 2,5-5$) используют в качестве носителей металлсодержащих катализаторов, применяемых в реакциях гидрогенолиза (разновидность процесса гидрогенизации) — гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов.

Процесс гидродеалкилирования толуола протекает по следующей реакции:



До последнего времени в реакции гидродеалкилирования ароматических углеводородов (толуола, алкилнафталинов и др.) используют катализаторы, приготовляемые на основе окиси алюминия: алюмохромовый, алюмокобальтнικельмолибденовый и др. [83, с. 64—87; 85]. Катализаторы такого типа проявляют высокую активность лишь в жестких условиях (при 580—620 °C) [86, с. 167—175], что является их недостатком.

Показана [87] высокая эффективность в реакции гидродеалкилирования толуола декатионированных цеолитов типа X и Y, активированных металлами VI и VIII групп периодической системы элементов. Выявлено, что в цеолите эффективный размер входных пор должен быть больше 6,6 Å, достаточный для свободного доступа молекул бензола и алкилбензолов к активным центрам и отвода продуктов реакции. Малая активность низкокремнеземного цеолита типа A объяснялась тем, что максимальный диаметр его окон составил 5 Å.

При гидродеалкилировании на широкопористом цеолите 0,5PtNaY толуола (450 °C, 1,9 кгс/см²) ароматическая фракция содержала 68% бензола, а при этом же катализаторе на аморфном носителе — алюмосиликате типа пермутита — всего лишь 7%. Для обеспечения тонкого диспергирования платину вводили в цеолит ионным обменом. При введении платины методом пропитки в полученной ароматической фракции содержалось всего лишь 14% бензола. Низкая активность катализатора объясняется нахождением платины на внешней поверхности кристаллов, которая составляет всего 1% от общей поверхности [87]. Для достижения максимальной активности платинового катализатора металл, находящийся в роли катиона цеолита, восстанавливаясь в токе водорода, замещается протоном. Автор [87] частично декатионировал цеолит с расчетом получения 8% декатионированных кислотных участков (от всех катионных участков). При более высоких степенях декатионирова-

ния протекают побочные реакции диспропорционирования и изомеризации, идущие по механизму образования карбоний-ионов.

В качестве катализаторов гидродеалкилирования толуола использовали [87] цеолиты NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,9-5,1$), содержащие 0,5 вес. % Pt и 0,5—2,0 вес. % Ni и Cu. Процесс проводили при 550—570 °С, 31,5 кгс/см², объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и мольном отношении H₂ : углеводород = 10 : 1. На катализаторе PtNaY реакция протекала наиболее селективно — выход жидкого продукта, обуславливающий высокую эффективность промышленного применения катализатора, составил 85 вес. %; содержание бензола достигало 80 и выше вес. %, образования ксилолов не наблюдалось. При использовании в качестве катализаторов NiNaY и CuNaY в значительной степени протекали реакции диспропорционирования, конверсия толуола составляла около 50 %. Катализаторы работали продолжительное время.

На декатионированном цеолите 0,5Pt H (20—40)Y при гидродеалкилировании толуола получен гидрогенизат, содержащий (в мол. %): бензола 37, ксилолов 9,3—11,0 и крекинг-продуктов 2—7 [53].

При гидродеалкилировании толуола на проточной установке в присутствии катализатора CoMoHNaX (объемная скорость 0,5 кг/(л·ч); 445 °С; 30 кгс/см²) в гидрогенизате содержалось (в вес. %): бензола 41,3, толуола 50,2 и ксилолов 8,5 [85]. После 700 ч работы кокса содержалось 3,5—4 %. В этой работе показано преимущество цеолитного катализатора по сравнению со стандартным алюмокобальтмолибденовым катализатором: температура реакции снижается на 80—100 °С, газообразование и расход водорода значительно уменьшаются.

Цеолит 0,5PdHY использовали в реакции гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов тяжелой бензиновой фракции (170—250 °С), содержавшей 75 объемн. % ароматических углеводородов [88]. В процессе при 260—329 °С параллельно протекали две реакции — крекинг и деалкилирование. В продуктах реакции содержалось 60 % парафиновых и нафтеновых углеводородов, 13,9 % толуола, 11,6 % *m*-ксилола и немного бензола. Бензин имел октановое число 98 (по исследовательскому методу).

Таким образом, цеолиты, содержащие преимущественно платину, проявляют достаточно высокую активность и селективность в роли катализаторов гидродеалкилирования.

Перед испытанием цеолитов, в которых металл находится в виде катиона, и цеолитных катализаторов, содержащих металл, необходимо контролировать их свойства: содержание влаги после низкотемпературной дегидратации (сушки) и остаточной влаги до и после стадии восстановления металла, зависящую от природы, количества и метода введения его в цеолит и, наконец, кислотность цеолита. Для определения состояния металла в решетке цеолита используют рентгенофазовый и спектральный анализы, электронную микроскопию и др.

В связи с развитием нефтехимических процессов, осуществляемых с помощью реакций изомеризации, а также алкилирования, диспропорционирования и гидродеалкилирования ароматических углеводородов использование цеолитных катализаторов, содержащих синтетические цеолиты типа X, Y и морденит, приобретает в промышленности все большее значение. Об этом можно судить на основании результатов лабораторных и полужаводских исследований, а также на основании патентных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. R a b o J. A. e. a. In: Actes de 2me congres International de Catalyse. Paris, 1960, v. 2. Paris, Editions Techniq, 1961, p. 2055—2073.
2. Пат. США 3190939 (1965).
3. F r i l e t t e V. J., R u b i n N. E., J. Catalysis, 1965, v. 4, № 2, p. 310—311.
4. M i n a c h e r Ch. M. e. a., Advances Chem. Ser., 1971, № 102, p. 441—455.
5. М и н а ч е в Х. М. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 8, с. 1737—1742; Авт. свид. № 254496 (1969); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 32.
6. Б у р с н а н Н. Р. и др. Авт. свид. № 259851 (1969); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 3.
7. Б у р с н а н Н. Р. и др., «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, № 3, с. 769—772.
8. W a r d J. W., J. Catalysis, 1969, v. 13, № 3, p. 316—327.
9. Пат. США 3142053 (1964).
10. Oil a. Gas J., 1966, v. 64, № 13, p. 186.
11. H i c k s o n D. A., C s i c e r y S. M., J. Catalysis, 1968, v. 10, № 1, p. 27—33.
12. S a t t e r f i e l d C. N., K a t z e r J. R., Advances Chem. Ser., 1971, № 102, p. 193—205.
13. М и н а ч е в Х. М. и др. Авт. свид. № 172309 (1965); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1965, № 13.
14. Г о р с х и е в а К. В. e. a. In: Proceedings 7rd International Petroleum Congress. Mexico, 1967. V. 5. London, Elsevier Publ. Co. Ltd., 1967, p. 379—393.
15. М и н а ч е в Х. М., И с а к о в Я. И., ДАН СССР, 1966, т. 170, с. 99—102.
16. М и н а ч е в Х. М. и др., «Нефтехимия», 1965, т. 5, № 5, с. 676—682.
17. М и н а ч е в Х. М. и др., «Нефтехимия», 1966, т. 6, № 1, с. 47—52.
18. К о л е с н и к о в И. М. и др., ЖФХ, 1967, т. 41, № 5, с. 1114—1117.
19. Г а л и ч П. Н. Докторская диссертация. М., Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, 1969.
20. С и д о р е н к о Ю. Н. и др. Авт. свид. № 188958 (1965); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1966, № 23.
21. С и д о р е н к о Ю. Н., А н д о н и к о ш в и л и Т. Г., Г а л и ч П. Н. Авт. свид. № 186418 (1968); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1966, № 19.
22. Г а л и ч П. Н. и др. Авт. свид. № 215912 (1967); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1968, № 14.
23. Пат. США 3251902 (1966).
24. V e n u t o P. V., H a m i l t o n L. A., L a n d i s P. S., J. Catalysis, 1966, v. 5, № 3, p. 81—97, 484—493.
25. П о т о л о в с к и й Л. А., В а с и л ь е в а В. Н., П и г у з о в а Л. И. Авт. свид. № 352868 (1972); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1972, № 29.
26. K i r s c h F. W., P o t t s J. D., B a r m b y D. S., Oil a. Gas J., 1968, v. 66, № 29, p. 120—127.

27. Исаков Я. И., Миначев Х. М., «Нефтехимия», 1967, т. 7, № 4, с. 561—568.
28. Исаков Я. И., Миначев Х. М., «Нефтехимия», 1970, т. 10, № 6, с. 805—812.
29. Morita E., Masumoto Ch., «Kogē kaгаку дзасси», 1967, v. 70, № 8, p. 1363—1366.
30. Vespi H. A., J. Catalysis, 1967, v. 8, № 4, p. 368—374.
31. Панченков Г. М. и др. В кн.: Кинетика и катализ. Вып. 69. Под ред. Г. М. Панченкова. Л., «Химия», 1967, с. 60—66.
32. Франц. пат. 2006249, 2009427 (1970).
33. Japan Chem. Quarterly, 1969. № 4. p. 80.
34. Europ. Chem. News, 1970, v. 17, № 413, p. 4.
35. Vegdöl J. A., Oil a. Gas J., 1969, v. 67, № 23, p. 63—66.
36. Эй дус Я. Т. и др. Авт. свид. № 273193 (1970); Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 20.
37. Пат. США 3527824, 3527825 (1970).
38. Atkins R. S., «Hydrocarbon processing», 1970, v. 49, p. 127—136.
39. Миначев Х. М. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 2, с. 481.
40. Миначев Х. М. и др., «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, вып. 5, с. 1101—1112.
41. Eberly P. E., J. Phys. Chem., 1963, v. 67, № 11, p. 2404—2411.
42. Топчиева К. В. и др., «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, № 6, с. 1453—1456.
43. Миначев Х. М. и др., «Нефтехимия», 1968, т. 8, № 1, с. 37—41.
44. Англ. пат. 1115061 (1969).
45. Миначев Х. М. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 1, с. 129—133.
46. Гаранин В. И., Миначев Х. М., Исакова Т. А., «Нефтехимия», 1972, т. 12, № 4, с. 501—505.
47. Rabo J. A., Pickert P. E., Maуs R. L., Ind. Eng. Chem., 1961, v. 53, № 9, p. 733—736.
48. Rabo J. A., Schomaker V., Pickert P. E. In: Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis. Amsterdam, 1964. V. 2. New York, Publ. a. Division of John Wiley a. Sons, Inc., 1965, p. 1264—1275.
49. Maуs R. L. e. a., Oil a. Gas J., 1965, v. 63, № 20, p. 91—95.
50. Maуs R. L., Canad. Petrol. Eng., 1965, v. 6, № 6, p. 40—45.
51. Миначев Х. М. и др., «Нефтехимия», 1969, т. 9, № 6, с. 809—811.
52. Англ. пат. 996629 (1965).
53. Австр. пат. 256069 (1967).
54. Lapevala M. A., Pickert P. E., Bolton A. P., J. Catalysis, 1967, v. 9, № 1, p. 95—97.
55. Chem. Eng., 1964, v. 71, № 26, p. 17—18.
56. Пигузова Л. И. и др. Авт. свид. № 172278 (1965); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1965, № 13.
57. Миначев Х. М. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 6, с. 1001—1005.
58. Миначев Х. М. и др. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.-Л., «Наука», 1965, с. 374—380.
59. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И. В кн.: Научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1966, с. 214—222.
60. Афанасьев А. Н. Кандидатская диссертация. Грозный, ГрозНИИ, 1969.
61. Millsge a., Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 134—137.
62. Маслянский Г. Н. и др., ЖПХ, 1966, т. 39, № 3, с. 650—656.
63. Жермен Д. ж. Каталитические превращения углеводов. Пер. с англ. А. Б. Шехтер. Под ред. И. С. Беленькой. М., «Мир», 1972. 308 с.
64. Маслянский Г. Н. и др., Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1960, т. 3, вып. 2, с. 359.
65. Миначев Х. М. и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 4, с. 835—838.

66. Пат. США 3631117 (1971).
67. Пигузова Л. И. и др., «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, с. 315—321.
68. Дубинин М. М. и др. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., «Наука», 1971, с. 115—118.
69. Пигузова Л. И., Димов Н. П. Авт. свид. № 173721 (1965); Бюлл. изобр. и товарных знаков, 1965, № 16.
70. Франц. пат. 1389130 (1965); пат. США 3442795 (1969).
71. Топчнева К. В., Хо Ши Тхоанг, ДАН СССР, сер. физ. хим., 1970, т. 193, № 3, с. 641—644.
72. Пат. США 3507931 (1970).
73. Топчнева К. В., Хо Ши Тхоанг, ДАН СССР, сер. физ. хим., 1971, с. 198, № 1, с. 141—144.
74. Richardson J. T., J. Catalysis, 1971, v. 21, № 1, p. 122.
75. Филд С. В кн.: Нефтехимия за рубежом. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971, с. 33—50.
76. Гензель В., Аддисон Дж. В кн.: Каталитические процессы переработки нефти. По материалам 7-го Мирового нефтяного конгресса. Под ред. И. Ф. Благовидова. М., «Химия», 1971, с. 76—86.
77. Пат. ФРГ 1282217 (1968); 1296726 (1969).
78. Пат. США 3376214 (1968).
79. Пат. США 3497448 (1970).
80. Пат. США 3365392 (1968).
81. Chen N. I. e. a., Oil a. Gas J., 1968, v. 66, № 47, p. 154—157.
82. Burg S., Mazurk J., Oil a. Gas J., 1972, v. 70, № 27, p. 53—60.
83. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1971. 352 с.
84. Кричко А. А. и др. Производство бензола гидродеалкилированием ароматических углеводородов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970. 72 с.
85. Догадина Н. Е. и др., «Химия твердого топлива», 1969, № 2. с. 61—66.
86. Асселн Дж. Ф. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. Под ред. Дж. Дж. Мак-Кета. Пер. с англ. И. И. Абрамсона. Т. 9—10. М., «Химия», 1970. 372 с.
87. Пат. США 3236904 (1966); пат. ФРГ 1493289 (1970).
88. Пат. ФРГ 1229221 (1967).

ПРИРОДА АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В настоящее время в теории каталитического действия цеолитных катализаторов наиболее разработаны представления о реакциях, идущих по карбоний-ионному механизму.

Ниже кратко изложены современные представления о природе каталитической активности цеолитных катализаторов в некоторых реакциях углеводородов.

Электростатическая теория. Основным отличием цеолитов от аморфных алюмосиликатов является жесткость — прочность решетки, благодаря равномерному распределению в ней кремне- и алюмокислородных тетраэдров. Как уже отмечалось в гл. II (см. стр. 40), тетраэдр алюминия в цеолите не может существовать без компенсации избыточного отрицательного заряда, осуществляемой катионами металлов. Поэтому цеолиты имеют внутри, на поверхности* полостей, электростатические поля. В аморфном алюмосиликате они выражены слабо. В цеолитах одновалентных малоактивных катионных форм (Na, K и др.) напряженность электростатического поля минимальна. Напротив, в поливалентных высокоактивных катионных формах (Ca^{2+} , Mg^{2+} , La^{3+} и др.) она резко возрастает. Напряженность электростатического поля прямо пропорциональна заряду и обратно пропорциональна радиусу катиона; она зависит также от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в каркасе. Авторами таких представлений являются Пикерт и др. [1]. На основе реакции крекинга *n*-гексана они расположили цеолиты по активности обменных катионов в следующий ряд: $\text{NaX} \sim \text{NaY} \sim \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (аморфный) $< \text{BaY} < \text{MgX} < \text{SrY} < \text{CaY} < \text{MgY}$.

Электростатическая теория рассматривает обменные катионы как центры каталитической реакции. Эта теория хорошо объясняет зависимость каталитической активности от природы обменного катиона. Однако она не объясняет ряд экспериментальных фактов, в частности высокую каталитическую активность декатионированных форм цеолитов. Кроме того, электростатическая теория не учитывает установленной экспериментально связи каталитической активности с кислотными свойствами и таким образом имеет ограниченные возможности в предвидении каталитического действия.

* В данном случае термин «поверхность», употребляемый многими авторами, следует, с позиции теории объемного заполнения, рассматривать как условное понятие.

Кислотная (протонная) гипотеза. Декатионированные цеолиты особенно высококремнеземные, содержащие до нескольких процентов цеолитносвязанного щелочного металла, после термической обработки проявляют высокую каталитическую активность. Согласно гипотезе Планка, Росинского с соавтором [2], а также гипотезе Топчиевой с соавторами [3] и многих других исследователей, активность декатионированных, а также катион-декатионированных цеолитных катализаторов, предварительно прокаленных, объясняется существованием на их поверхности протонной кислотности. Раба с соавторами [4] предполагает существование комплексного аниона, отрицательный заряд $[(Al, Si)O_4]^-$ которого может быть компенсирован не только катионом, но и протоном, присоединенным к иону кислорода и образующим гидроксильную группу. Источником протонов в первую очередь могут быть присутствующие следы воды. Протон в свободном состоянии термодинамически не может существовать. Он образует ОН-группы, которые входят в структуру цеолита и таким путем придают ему кислотные свойства.

Впервые был снят инфракрасный спектр (ИКС) окиси азота, адсорбированной на NaX [5]. Это позволило детально исследовать структуру исходных и модифицированных цеолитов. Метод ИКС позволил установить наличие гидроксильных групп в цеолитах не только декатионированных, но и катионных форм [6—9].

Для исследования цеолитов катионной и декатионированной форм используют различные методы: ИКС, ультрафиолетовый (УФС), электропарамагнитный резонанс (ЭПР), ядерномагнитный резонанс (ЯМР) и др. Например, с помощью методов ИКС, дейтерообмена и термогравиметрического анализа (ТГА) обнаружено существование гидроксильных групп на поверхности различных катионных форм Na-, Ca-, NH₄-цеолитов типа X и Y.

Содержание ОН-групп в 1 г Na-цеолита после вакуумирования при 500 °С составляет $(0,3—0,6) \cdot 10^{20}$, т. е. около 1—2% от числа атомов алюминия. Цеолит NH₄-формы содержит в 1 г $(26—30) \cdot 10^{20}$ ОН-групп. В равных условиях степень дегидроксилирования цеолита NH₄X в 2 раза выше, чем у NH₄Y, что, очевидно, и обуславливает различие их термостабильности. Последний даже при 690 °С сохраняет 13% гидроксильных групп. Предполагается, что ОН-группы Na-форм цеолитов связаны с гранями кристаллов [7].

С помощью инфракрасной спектроскопии выявлено также [8], что в полостях цеолита LaNaY существует несколько видов ОН-групп и три вида хемосорбированных термоустойчивых молекул воды, связанных с поверхностью, что создает определенные трудности для анализа. Авторы [8] предполагают, что молекулы воды координационно связаны с различными атомами решетки цеолита. Неподделенная пара электронов атома кислорода молекул воды переходит на свободную *d*-орбиталь, например, атома кремния, и ведет к ослаблению ОН-связей. В результате такая деформированная молекула воды становится протонным кислотным центром [8, 9].

Показано [10] влияние структурных особенностей эрионита на каталитические свойства его в реакции крекинга *n*-декана. В от-

личие от высокоактивного цеолита СаУ эрионит Са-формы не проявляет активности. Однако активность декатионированной его формы резко повысилась.

Каталитическая активность цеолита NaУ, так же, как и NaХ, очень мала. С увеличением степени замещения катиона Na на Са активность возрастает. Высокую активность показали их декатионированные формы [11]. Доказано [12], что удаление ОН-групп из декатионированных цеолитов типа У и морденита ведет к снижению его крекирующей способности по отношению к нормальным парафинам. Планк и Росинский [2], используя свои воззрения о существовании на поверхности активных цеолитов кислотных центров, разработали новый тип промышленных катализаторов крекинга типа дюрабед-5—8, содержащих (РЗЭ)НХ и (РЗЭ)НУ (см. гл. III, стр. 71); мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5—5$. В работе [13] экспериментально показана большая стабильность катион-декатионированных форм цеолита У (LaН—, LaСаН—) по сравнению с чистыми декатионированной и катион-формами.

Активаторы возникновения кислотных свойств цеолитов. По мнению многих авторов [3, 14—16], каталитическая активность обусловлена действием находящихся в структуре цеолита кислотных центров, независимо от их происхождения. Убедительным доказательством справедливости этих представлений являются опыты по промотированию водой (1,5 ммоль/г катализатора) реакции крекинга кумола при 430 °С на декатионированном цеолите типа У. Промотирование способствует увеличению активности катализатора в два раза по сравнению с исходной; при этом изменения энергии активации процесса не наблюдается.

На рис. 20 приведена зависимость активности декатионированного катализатора от количества введенной в цеолит воды [14]. Расчет показывает, что предельная активность достигается при введении воды в количестве, соответствующем числу декатионированных мест в цеолите.

В реакции гидрокрекинга в результате промотирования водой NiPd-катализатора степень превращения сырья (фракция 200—400 °С) по выходу бензина возросла на 7% [17]. Оптимальное количество воды, необходимое для получения надлежащего эффекта по активности цеолита (РЗЭ), составило около 2 вес. % на сырье, или 0,001—0,2 моль на 1 моль сырья среднего молекулярного веса, равного 240. В реактор вода может подаваться в виде пара либо в виде органического соединения (спирт, кетоны и др.) вместе с сырьем [17а]. Таким образом, промотирующее действие воды приводит к у-

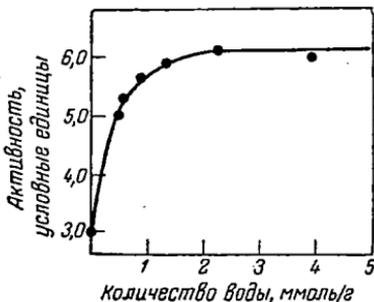
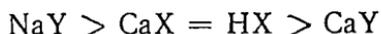


Рис. 20. Зависимость активности декатионированного катализатора ДУ-II(60) от количества введенной в цеолит воды

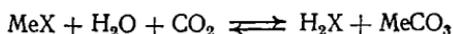
личению в полости цеолита концентрации устойчивых кислотных центров.

Хлористый пропилен, введенный в реакционную среду, оказывает промотирующее действие на реакцию алкилирования бензола пропиленом при 320 °С на цеолитах типа X и Y Na-, H и Ca-форм [18]. Кривая зависимости выхода кумола и диизопропилбензолов от количества подаваемого хлористого пропилена (0,5—20 вес. % на бензол) проходит через максимум. Возрастание выхода кумола в

расчете на алкилирующий агент колеблется от 20 до 37 %. При алкилировании бензола пропиленом с добавкой 10 вес. % хлористого пропилена был установлен следующий ряд по активности цеолитов [18]:



На реакцию крекинга *n*-гексана промотирующее действие оказывает двуокись углерода. На цеолите CaX в присутствии CO₂ конверсия *n*-гексана увеличивается почти в два, а циклогексана — в три раза [19]. При крекинге кумола (468 °С, объемная скорость 1 ч⁻¹) на том же цеолите, промотированном CO₂, активность достигает 90 вместо 60 % в отсутствие промотора. Промотирующее действие выявлено в реакциях изомеризации олефинов и дегидратации изопропилового спирта. Авторы [19] такой эффект объясняют химическим действием CO₂ с образованием карбонатов по схеме:



Более детальное исследование процесса промотирования двуокисью углерода реакции диспропорционирования толуола на цеолите типа Y различных ионных форм, показало [20], что при введении в цеолит ионов Ca²⁺ активность его в присутствии CO₂ резко повышается. Авторы [20] связывают активирующее действие промотора с возникновением в цеолите (в результате взаимодействия двуокиси углерода и воды с ионами двухвалентных металлов) кислотных участков. Выявлен [20] незначительный эффект промотирования той же реакции на цеолите Y (PЗЭ)-, Na- и H-ионных форм.

Исследование кислотных свойств цеолитов методом адсорбции оснований. Результаты рассмотренных выше исследований, касающихся активации поверхности цеолитов водой, двуокисью углерода и другими веществами, позволяют допустить в той или иной степени кислотный характер этих веществ; поэтому можно ожидать, что реагенты с основными свойствами будут оказывать отравляющее действие на катализатор. С целью выявления этого отравляющего

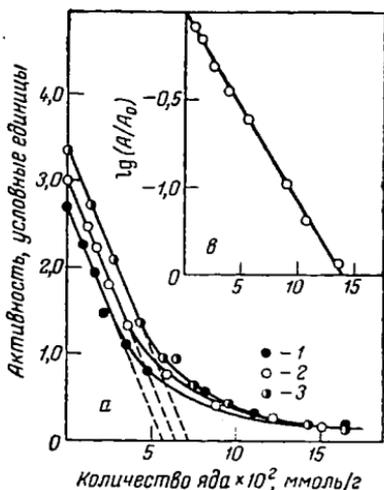


Рис. 21. Изотермы отравления хинолином и пиридином цеолита типа Y различной степени декатионирования (%): 1 — 30; 2 — 60; 3 — 90.

действия были использованы в качестве яда органические основания (хинолин и пиридин). Результаты опытов, полученные на декатионированных цеолитах типа Y, показаны на рис. 21 [14]. Были получены ИК-спектры пиридина, адсорбированного на декатионированном и натриевом цеолитах. При этом пиридин выполняет роль спектрального «индикатора», способного как основание взаимодействовать с кислотными центрами (протонными и апротонными).

Пиридин, присоединяя протон, образует ион пиридиния, а в случае апротонной кислотности, отдавая электронную пару от азота электроноакцепторному атому алюминия, образует с ним координационную связь. Для обоих этих случаев получены характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах.

На основании изотерм отравления предельное число активных центров составляет $3-4 \cdot 10^{19}$ на 1 г. Общее число декатионированных центров в цеолитах равно $1-2 \cdot 10^{21}$ на 1 г. Отсюда следует, что в процессах каталитических превращений участвует лишь небольшая доля декатионированных центров цеолита Y, равная 0,5—5% [14]. По мнению авторов [3], каталитическая активность определяется не общим числом обменных мест, а числом устойчивых структурных ОН-групп. Например, поливалентные катионы типа лантаноидов имеют большой заряд и обладают сильным поляризирующим действием; поэтому они стабилизируют ОН-группы и делают их более активными и устойчивыми к действию температуры и водяного пара. И наоборот, ОН-группы сравнительно менее устойчивы на декатионированных формах цеолитов типа Y и особенно типа X.

Не менее важное значение для процесса на цеолитных катализаторах имеет большая их адсорбционная способность по отношению к реагирующим веществам, чем у аморфных алюмосиликатов. Об этом свидетельствуют приведенные в табл. 52 адсорбционные коэффициенты кумола, которые характеризуют прочность связи молекул с поверхностью [3, 15].

Таблица 52. Адсорбционные коэффициенты кумола (в кгс⁻¹)

Катализатор	Степень декатионирования и ионного обмена	Температура, °С			
		375	400	425	450
HY	85	100	50	30	15
CaY	95	140	70	40	25
LaY	57	110	60	40	25
LaCaY	60	120	60	34	20
LaHY	90	90	40	30	20
Аморфный алюмосиликатный катализатор	—	5,7	2,8	1,1	0,47

На основе этих данных авторы [3, 15] заключают, что при 450 °С в крекинге участвуют все активные центры цеолитов, тогда как на аморфном алюмосиликате участвует всего лишь 20—30%. Они отмечают также незначительное торможение процесса крекинга обра-

зовавшимися продуктами в случае цеолитов, в отличие от аморфных алюмосиликатов.

Механизм образования кислотных центров. Выше было показано активирующее действие воды, двуокиси углерода и других веществ, а также отравляющее действие органических оснований на цеолиты, наблюдаемое в каталитических реакциях. Процесс активации поверхности обусловлен, по-видимому, протонизацией гидроксильных групп. В этой связи представляет практический интерес рассмотрение веществ, являющихся источниками протонов. Одним из рас-

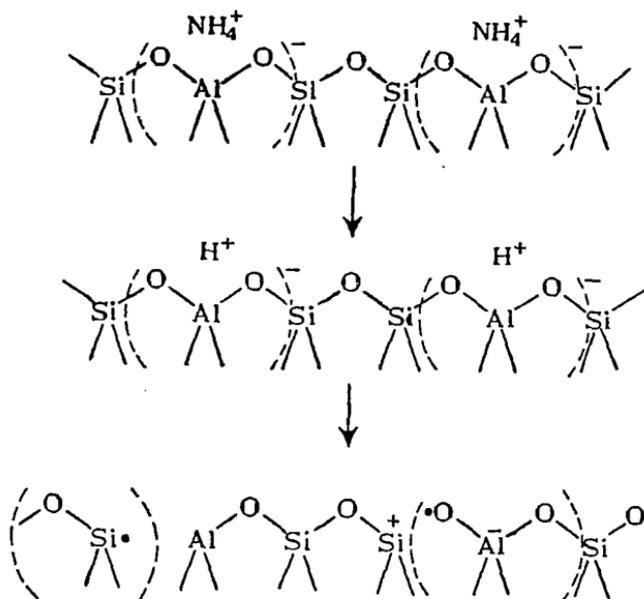


Рис. 22. Схема формирования декатионированного цеолита типа Y.

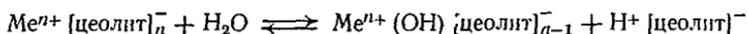
пространенных способов получения активных цеолитосодержащих катализаторов является декатионирование цеолита типа Y (рис. 22 [21]) через стадию образования аммонийного катиона с последующим его термическим разложением. При 300 °С аммонийная форма цеолита, разлагаясь с выделением аммиака, превращается в промежуточную водородную форму.

В конечной структуре прокаленного цеолита один из тетраэдров AlO₄ содержит неспаренный электрон, а второй тетраэдр AlO₄ с тройной координацией является активным участком типа кислоты Льюиса. Тетраэдр AlO₄ с отрицательным зарядом уравнивается соседним положительно заряженным тетраэдром кремния. Такой каркас цеолита типа Y устойчив при 700 °С и выше [21—23].

Активную декатионированную форму цеолита можно получить непосредственной его обработкой органическими или минеральными кислотами, которые, наподобие аммонийного катиона, могут служить источником протонов. Этим методом получают катализаторы крекинга и изомеризации на основе кислотостойкого H-морденита и его деалюминированных форм.

Несколько сложнее представления об участии протонизированных гидроксильных групп в случае катализаторов, содержащих цеолиты в поливалентной катионной форме. Активность их также объясняется катионным дефицитом. На присутствие в них гидроксильных групп указывают ИК-спектры.

Авторы [1, 14, 24] предполагают, что активные центры могут образовываться в результате гидролиза цеолитов, протекающего по следующему механизму:

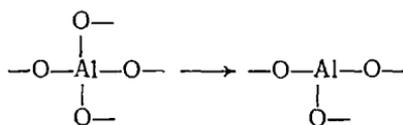


Этот механизм согласуется с указанным выше фактом промывания водой цеолита (PЗЭ)Y. Удаление воды из цеолитов CaY и (PЗЭ)Y привело к резкому снижению их активности [25, 26].

Роль активатора могут выполнять неопределенные соединения [27, 28]. Так, в процессе крекинга *n*-бутана при 250 °С на цеолитном катализаторе удалось увеличить степень конверсии с 0 до 17% путем добавления в сырье микроколичества бутилена [27]. Эти опыты являются подтверждением того, что реакция протекает по карбоний-ионному механизму. Недостаточно установлено местоположение в структуре цеолитов активных центров.

Исаков с соавторами исследовал [29, 30] в реакции алкилирования бензола пропиленом зависимость активности цеолитов CaX и CaY от мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ и степени обмена иона Na⁺ на Ca²⁺. Сопоставлены расчетные данные о количестве в цеолите центров, занятых ионами Ca по месту (S_{II}^{Ca²⁺}), и свободных от катионов металла (S_{II}⁰ — шестичленные кислородные кольца) с экспериментальными результатами, полученными по теплотам адсорбции бензола и каталитической активности цеолитов. Выявлено, что каталитически активными в цеолите являются главным образом центры S_{II}⁰, присоединяющие протоны, которые могут образовываться в результате его гидролиза [30]. Авторы указанных работ показали возможность прогнозирования каталитической активности цеолитов типа X и Y различного химического состава в карбоний-ионных реакциях.

Кислотная (апротонная) гипотеза. В литературе известны представления о каталитической природе цеолитов, отличные от протонной гипотезы [31—33]. В работе [31] установлена связь активности декатионированного цеолита с имеющимися в его структуре атомами алюминия в тройной координации. Атомы алюминия выполняют роль акцепторов электронов. Такой апротонный центр в цеолите образуется в результате отщепления одного атома кислорода от атома алюминия, находящегося в состоянии четверной координации:

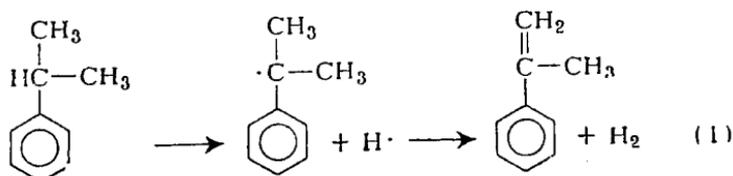


Таким образом, в цеолитном катализаторе апротонные участки

предположительно возникают из протонных в условиях высокой температуры. Представления о природе координационно ненасыщенного алюминия в цеолите основаны на данных, полученных методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [31]. Параллель, обнаруженная между спектрами ЭПР и каталитической активностью, позволила сформулировать донорно-акцепторный механизм действия катализатора.

Кислотные свойства цеолитов и катализаторов на их основе определяют разными методами. В частности, имеется индикаторный метод, описанный в работах [34—36]. Другие методы заключаются в адсорбции сильного основания (аммиака, пиридина) при 150—500 °С, десорбции с последующим определением количества хемосорбированного основания и исследованием процесса десорбции и определении теплот адсорбции слабого основания (бензола) [37—42]. Имеются спектральные методы, осуществляемые с помощью адсорбции пиридина и аммиака (в качестве спектрального зонда) для дифференцирования кислотных центров на протонные и апротонные [9, 43]. Однако все указанные методы весьма сложны и применимы больше для исследовательских работ, чем для производственного контроля качества катализаторов. О кислотности твердых тел, включая цеолиты, наиболее полно освещается в обзоре [44]. Панченков с соавторами [32, 33] считают, что нет достаточных доказательств для принятия протонной кислотной гипотезы, а следовательно, карбоний-ионного механизма превращений углеводородов. Они предполагают, что в реакциях углеводородов основную роль играет координационное число иона алюминия. Эти авторы установили связь между понижением координационного числа (К. Ч.) иона алюминия в кристаллических природных алюмосиликатах и повышением их каталитической активности. На примере реакции алкилирования бензола пропиленом высокую активность цеолитов HX и CaX авторы объясняют пониженным К. Ч. иона алюминия, равным 4, по сравнению с повышенным К. Ч. (5 и 6) у алюмосиликатов. Проявление активности они обуславливают наличием в ионе алюминия пяти свободных $3d$ -орбиталей [32].

Реакции с участием свободных радикалов. К катализаторам, способствующим протеканию реакций по радикальному механизму, относятся цеолитные катализаторы щелочных и щелочноземельных ионообменных форм [45—47], а также содержащие свободные металлы Pt, Pd, Ni, Cu и др. На этих катализаторах инициируются реакции гидрирования, дегидрирования, окисления углеводородов и др. Ниже в качестве примера показана реакция, протекающая (с участием свободных радикалов) при крекинге кумола в присутствии цеолитов типа X и Y с катионами K, Na, Li [47]:

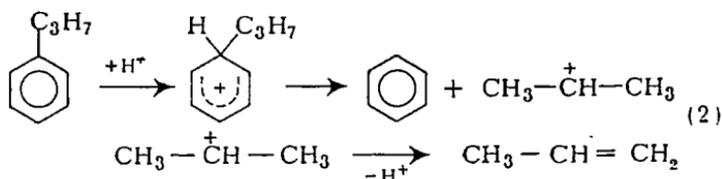


Активность цеолита типа Y при крекинге кумола (включая стадию дегидрогенизации, сопровождающуюся превращением его в α -метилстирол) изменяется в зависимости от природы катионов в следующем порядке: $K, Na, Li \gg Ba \sim Sr > Ca \sim Mg \gg H$.

В работе [46] изучался радикальный механизм при крекинге кумола на цеолитах типа X и Y с катионами Na, K и Rb (степень обмена 74—76%). В продуктах реакции содержались преимущественно метан, водород, этилен, *n*-пропил- и 1-метил-2-этилбензол.

Высокая селективность синтетического фожазита щелочной катионной формы обусловлена имеющейся у катионов — металлов свободной валентностью, благодаря которой они способны отрывать радикал H \cdot от ароматических углеводородов.

В присутствии кислотных (декатионированных) цеолитных катализаторов реакция крекинга кумола протекает с участием карбоний-ионов. В результате образуются бензол и пропилен:



Высокая активность декатионированных катализаторов в реакции крекинга кумола обусловлена сильным средством бензольного кольца к протону.

О механизме протекания реакции можно заключить по получаемым продуктам. В работе [47] исследовали активность катализаторов различных катионных форм на основании отношения в продуктах реакции содержания бензола к содержанию остальных ароматических углеводородов. По этим отношениям авторы данной работы сделали следующий вывод. На цеолитах с катионами щелочных металлов (K, Na, Li) реакция идет только по радикальному механизму. В присутствии кислотных цеолитов (например, декатионированного Y) процесс протекает только по карбоний-ионному механизму. При наличии в цеолитах катионов щелочноземельных металлов (Ba, Sr, Mg) реакция проходит по смешанному механизму.

На механизм протекания процесса оказывают влияние и условия реакции. При температуре ниже 525 °C в присутствии синтетического фожазита Ba-, Sr-, Ca-, Mg-ионных и декатионированной форм реакция деалкилирования кумола протекает по карбоний-ионному механизму [реакция (2)], а при более высоких — одновременно по двум механизмам [47].

Изучалась [48] зависимость конверсии тетралина на катализаторе MgNaY с различной степенью обмена иона Na⁺ на ион Mg²⁺ [48]. По полученным продуктам выявлены три типа реакций: изомеризация тетралина с образованием метилиндана, разрыв связей C_{ар}—C_{ал} в гидроароматических ядрах и дегидрогенизация тетралина до нафталина. На цеолите со степенью обмена иона Na⁺ на Mg²⁺

около 30% реакция, по предположению авторов, идет по радикальному механизму. С увеличением степени обмена цеолита резко возрастает интенсивность реакции дегидрогенизации и разрыва связей $C_{ар}-C_{ал}$. Выход продуктов изомеризации не изменяется. По мнению авторов [48], в этом случае реакции протекают одновременно по карбоний-ионному и радикальному механизму.

Полифункциональные катализаторы. Выше были рассмотрены цеолитные катализаторы кислотного типа, которые нашли широкое применение в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности в таких процессах, как крекинг, алкилирование, диспропорционирование и др. Однако кроме кислотных функций катализатор должен обладать еще окислительно-восстановительными функциями. Поэтому промышленные цеолитные катализаторы должны содержать различные активные металлические компоненты, которые и обеспечивают их полифункциональность. Функции гидрирования гидрокрекинга, изомеризации и других реакций катализаторам придают металлы Ni, Pt, Pd, Mo, взятые в отдельности или в комбинации нанесенные на кислотную основу.

При введении металла в цеолит ионным обменом он равномерно распределяется по катализатору, в отличие от аморфного алюмосиликатного катализатора. В случае ионного обмена в цеолите Na^+ на ионы металла, последние, очевидно, достаточно прочно удерживаются кулоновскими силами и поэтому не могут легко отрываться и агрегироваться. При восстановлении в среде водорода из ионного состояния металл переходит в состояние нулевой валентности. Тогда силы Ван-дер-Ваальса, связывающие его с решеткой, ослабевают. У атомов металла появляется большая возможность мигрировать и агрегироваться. Уменьшение дисперсности ведет к снижению гидрирующей способности. Природа взаимосвязи активности гидрирующего и крекирующего компонентов является сложной. Изучение этой взаимосвязи позволит управлять несколькими одновременно действующими функциями катализаторов (гидрокрекинга, гидризомеризации и др.). Гидрирующая функция, зависящая от количества металла, например, в промышленном катализаторе риформинга $Pt-Al_2O_3-F$, определенным образом сочетается с расщепляющей функцией, обусловленной содержанием в катализаторе фтора [49]. Одинаковая степень превращения сырья может достигаться при следующих, весьма различных количественных соотношениях платины и фтора (в %):

Pt	0,1	0,3	0,6
F	8	4,8	3,3

О значении присутствия фтора в катализаторе указывается также в работе [50]. В ней сообщается о большей устойчивости катализатора $(Co - Mo) - Al_2O_3 - F - H_2$ к отравлению азотистыми соединениями по сравнению с нефторированным.

Нами кратко рассмотрены некоторые гипотезы каталитической активности цеолитных катализаторов. Все они имеют дискуссионный характер. К основным спорным вопросам относятся химиче-

ская природа атомов или атомных группировок в цеолите или в катализаторе, выполняющих роль активных центров: двух- и поливалентных катионов; трех-, четырехкоординационного алюминия и протонов. Несмотря на это некоторые из теоретических представлений (например, кислотная гипотеза) оказались наиболее действенными при разработке промышленных катализаторов крекинга, гидрокрекинга, изомеризации и других процессов.

Катализаторы нефтеперерабатывающей промышленности и нефтехимии на основе высококремнеземных цеолитов представляют новый этап в развитии гетерогенного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pickert P. E. e. a. In: Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis. Amsterdam, 1964. V. 1. New York, Publ. a. Division of John Wiley a. Sons, Inc., 1965, p. 714—726.
2. Plank C. J., Rosinski E. J., Hawthorne W. P., I and EC. ser. Prod. Res. a. Develop., 1964, v. 3, № 3, p. 165—169.
3. Топчнева К. В. и др. В кн.: Труды IV Международного конгресса по катализу. Т. 2. Под ред. Я. Т. Эйдуса. М., «Наука», 1970, с. 144—151.
4. Рабо Дж. А., Энджелл К. Л., Шомейкер В. В. кн.: Труды IV Международного конгресса по катализу. Т. II. М., «Наука», 1970, с. 115—128.
5. Алексеев А. В. и др., ДАН СССР, 1962, т. 147, № 6, с. 1392—1395.
6. Жданов С. П. и др., ЖФХ, 1965, т. 39, № 10, с. 2454—2458.
7. Uytterhoeven J. V., Christner L. G., Hall W. K., J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 6, p. 2117—2126.
8. Абрамова В. И., Игнатьева Л. А., Топчнева К. В., Вестн. МГУ, сер. физ., астрономия, 1970, № 4, с. 446—452.
9. Игнатьева Л. А., Киселев В. Ф., Чукин Г. Д., ДАН СССР, 1968, т. 181, № 4, с. 914—917.
10. Пигузова Л. И. и др., ДАН СССР, 1968, т. 179, № 2, с. 385—388.
11. Берскова Е. Г., Топчнева К. В., Пигузова Л. И., «Кинетика и катализ», 1964, т. 5, с. 903—909.
12. Venesi H. A., J. Catalysis, 1967, v. 8, № 4, p. 368—374.
13. Топчнева К. В., Хо Ши Тхоанг, «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, с. 1203—1209.
14. Torchieva K. V. e. a. In: Proceedings of the 7rd International Petroleum Congress. Mexico, 1967. V. 5. London, Elsevier Publ. Co. Ltd., 1967, p. 379—393.
15. Романовский Б. В. Докторская диссертация. М., МГУ, 1971.
16. Пигузова Л. И. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.—Л., «Наука», 1965, с. 388—390.
17. Пат. США 3173853, 3173854 (1965).
- 17а. Пат. США 3546100 (1970).
18. Колесников И. М. и др., ЖФХ, 1967, т. 16, № 5, с. 1114—1117.
19. Пат. США 3033778 (1962).
20. Миначев Х. М. Исakov Я. И. ДАН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1341—1344.
21. Рабо J. A. e. a. In: Actes du 2me Congres International de Catalyses. Paris, 1960. V. 2. Paris, Editions Techniq, 1961, p. 2055—2073.
22. Maуs P. L. Pickert P. E. In: Molecular Sieves. Proceedings of the Conference on molecular sieves in London, 1967. London, Publ. Society of the Chemical Industry, 1968, p. 112—116.
23. Daniel C. V., Maher P. K. In: Molecular Sieves. Proceedings of the Conference on molecular sieves in London, 1967. London, Publ. Society of the Chemical Industry, 1968, p. 186—194.

24. Venuto P. B., Hamilton L. A., Landis P. S., *J. Catalysis*, 1966, v. 5, № 3, p. 484—493.
25. Hickson D. A., *J. Catalysis*, 1968, v. 10, № 1, p. 27—33.
26. Hopkins P. D., *J. Catalysis*, 1968, v. 12, № 3, p. 325—334.
27. Пат. США 3280212 (1966).
28. Pansing W. F., *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, № 2, p. 392—399.
29. Клячко - Гурвич А. Л. и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1967, № 3, с. 687—689.
30. Исаков Я. И. и др. В кн.: Труды IV Международного конгресса по катализу. Т. II. М. «Наука», 1970, с. 135—144.
31. Turkevich J., Nozaki F., Stamires D. In: *Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis. Amsterdam, 1964. V. 1. New York, Publ. a. Division of John Wiley a. Sons, Inc.*, 1965, p. 586—595.
32. Панченков Г. М. и др. «Труды МХТИ и ГП им. И. М. Губкина», 1967, вып. 69, с. 5—82.
33. Панченков Г. М., Колесников И. М., *ЖФХ*, 1970, т. 44, вып. 4, с. 900—915.
34. Velosi H. A., *J. Phys. Chem.*, 1957, v. 61, № 7, p. 970—973.
35. Антипина Т. В., Булгаков О. В., Ющенко В. В., «Кинетика и катализ», 1968, т. 9, № 1, с. 196—198.
36. Антипина Т. В. и др., *ЖФХ*, 1972, т. 46, № 11, с. 2797—2799.
37. Левчук В. С., Буянова Н. Е., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1972, № 1, с. 27—32.
38. A tepomiya V., Svetanovic R., *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, № 1, p. 144—147.
39. A tepomiya V., Chenier J., Svetanovic R., *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, № 1, p. 52—57.
40. Навалихина М. Д., Романовский Б. В., Толчнев К. В., *ЖФХ*, 1971 т. 45, вып. 8, с. 2123.
41. Misono M., Saito V., Vonedo V. In: *Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis. Amsterdam, 1964. V. 1. New York, Publ. a. Division of John Wiley a. Sons, Inc.*, 1965, p. 408—418.
42. Навалихина М. Д., Романовский Б. В., Толчнев К. В., «Кинетика и катализ», 1971, т. 12, с. 1062—1064.
43. Рэггу Е. Р., *J. Catalysis*, 1963, v. 2, № 4, p. 371—379.
44. Танабе К., Твёрдые кислоты и основания. Их каталитические свойства. Пер. с англ. А. А. Кубасова и Б. В. Романовского. Под ред. К. В. Толчневой. М., «Мир», 1973. 183 с.
45. Агудо А. Л., Бедкок Ф. Р., Стоун Ф. С. В кн.: Труды IV Международного конгресса по катализу. Т. 2. Под ред. Я. Т. Эйдуса. М., «Наука», 1970, с. 169—177.
46. Галич П. Н. Докторская диссертация. М., ИНХС АН СССР, 1969.
47. Richardson J. T., *J. Catalysis*, 1967, v. 9, № 2, p. 182—194.
48. Димитров Хр., Дик Хан Нгуен, ДАН БНР, 1971, т. 24, № 4 с. 463—466; № 6, с. 753—756.
49. Yates D. J., *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, № 5, p. 1676—1683.
50. Пат. США 3393148 (1968).

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ В НЕКОТОРЫХ АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Еще в 1925 г. была известна уникальная способность природного высококремнеземного шабазита к избирательной адсорбции [1]. С помощью его адсорбировали пары воды, метилового и этилового спиртов, муравьиной кислоты и в то же время он совершенно не поглощал ацетон, эфир и бензол. Баррер [2] впервые классифицировал цеолиты — новые селективные сорбенты (пористые кристаллы) как молекулярные сита (фильтры). Позднее были открыты также молекулярно-ситовые свойства и синтетических цеолитов.

Области промышленного применения молекулярных сит в адсорбционных процессах весьма многообразны [3; 4; 5, с. 60—82; 6]. Разработаны [4] методики расчетов отдельных стадий адсорбционных процессов осушки, очистки и разделения газовых смесей с применением цеолитов. В результате использования цеолитов удалось разделить смеси, трудно поддающиеся ректификации. Например, на цеолите NaX разделяется смесь тиофена и бензола. О целесообразности применения молекулярных сит свидетельствуют коэффициенты разделяющей способности смеси этана и этилена [7]. Для молекулярных сит — гетероионных адсорбентов этот коэффициент достигает 20; для анионного адсорбента (силикагеля) он равен 3, для ковалентного адсорбента (активного угля) не превышает 1,5. Большое содержание ионов натрия в NaX способствует значительно большей избирательности адсорбции этилена из его смеси с этаном, чем при использовании NaY [8]. Высококремнеземные цеолиты по сравнению со среднекремнеземным цеолитом NaX в адсорбционных процессах применяют ограниченно. Однако они обладают следующими преимуществами: повышенной термоустойчивостью и стойкостью к газовым и жидким агрессивным (кислым) средам. Благодаря этим свойствам срок службы таких адсорбентов достигает двух лет и более.

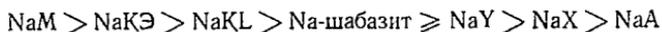
Высококремнеземные цеолиты различной структуры — NaY, эрионит, L и другие проявляют селективность в адсорбции полярных (H_2O , CO и др.), поляризующихся (электролиты) и ненасыщенных (с двойной и тройной связями) молекул. Активность высококремнеземных цеолитов по поглощению водяных паров и CO_2 при малых значениях p/p_s выше, чем аморфного силикагеля в 5—6 и более раз. При 100 °C цеолиты адсорбируют в 10 раз больше водяных паров, чем силикагель. Поскольку у аморфных алюмосиликатов и си-

ликагелей размер пор колеблется от 20 до 10 000 Å, они не обладают такой способностью разделять (рассеивать) молекулы, как кристаллические цеолиты [8].

Благодаря указанным выше свойствам высококремнеземные цеолиты являются чрезвычайно ценными адсорбентами. Основными потребителями их являются газовая, нефтеперерабатывающая, нефтехимическая и химическая промышленность. Ниже рассмотрены конкретные области применения высококремнеземных цеолитов в наиболее важных адсорбционных процессах.

Осушка газов и жидкостей различного происхождения. До появления молекулярно-ситовых адсорбентов для этих целей в промышленности применяли адсорбенты старого типа — силикагели, активированные угли и окись алюминия [3, 4, 6]. Но для глубокой осушки кислых газов алюмосиликаты и окись алюминия непригодны. На селективности адсорбции цеолитов по отношению к парам воды, обусловленной ее полярными свойствами, основана осушка газов цеолитами — одна из основных областей их применения.

Между катионами цеолита и молекулами воды устанавливаются прочные ионные и дипольные связи. Большое сродство цеолитов к воде выражается в их сильно осушающих свойствах — теплота смачивания цеолитов в два раза больше, чем у SiO_2 . Новые цеолитные адсорбенты, у которых объем пор занимает около 50% от общего объема кристаллов, способны поглощать 18% влаги (при влажности воздуха 1%), в то время как SiO_2 и Al_2O_3 в таких же условиях адсорбируют лишь 3—3,5% [9]. Поэтому ни один из адсорбентов старого типа непригоден для глубокой осушки газов. Так, этилен, идущий для производства полиэтилена, не может быть ими высушен от влаги и очищен от CO_2 до необходимой степени, позволяющей проводить реакцию полимеризации. Для этого требуется снизить содержание CO_2 с 1000—3000 до 1 вес. ч. на 1 млн. ч. этилена (0,0001%) при одновременном глубоком высушивании газа до точки росы (-80°C) [9]. Это легко достигается с помощью низкокремнеземных цеолитов марки NaA, CaA и их модификаций. Но для осушки кислых газов требуются кислотостойкие и термостабильные высококремнеземные цеолиты. В зависимости от pH среды, изменяющейся с <0,1 до 5, цеолиты по кислотостойкости располагаются в следующий ряд:



Щелочеустойчивость у цеолитов различная. Так, морденит, несмотря на свою уникальную кислотостойкость, наиболее неустойчив в щелочной среде, поскольку элементы структуры $\begin{matrix} > & \text{Si} & -\text{O} & -\text{Si} & < \\ & & & & & \end{matrix}$ хорошо растворяются в щелочи.

Гельмс с соавторами [12] установил стабильность показателей адсорбции при осушке кислых газов ($20-25^\circ\text{C}$), содержащих 100—150 мг/м³ паров соляной кислоты, KNa-эрионитом. Другие цеолиты — CaY, NaX и NaA — оказались кислотонеустойчивыми.

На рис. 23 показана динамическая активность в многоциклового адсорбции гранулированных цеолитов в зависимости от пропущен-

ного количества HCl. Процесс имитирует осушку циркулирующего водородсодержащего газа риформинга. Десорбцию цеолита проводили при 250—300 °С. В процессе опытов цеолиты NaA и NaX разрушились, а KNaЭ-эрионит показал высокую устойчивость. Менее устойчивым оказался CaY. Надо полагать, что и при многоциклового эксплуатации катиондеканионированная форма эрионита окажется наиболее устойчивой.

В США в процессе риформинга для осушки водородсодержащего газа с 0,0025% HCl применяют кислотостойкий цеолитный адсорбент AW500 (фирма Linde, США) [13]. В отличие от неустойчивого цеолита типа А он был устойчивым в 1000-цикловом опыте осушки кис-

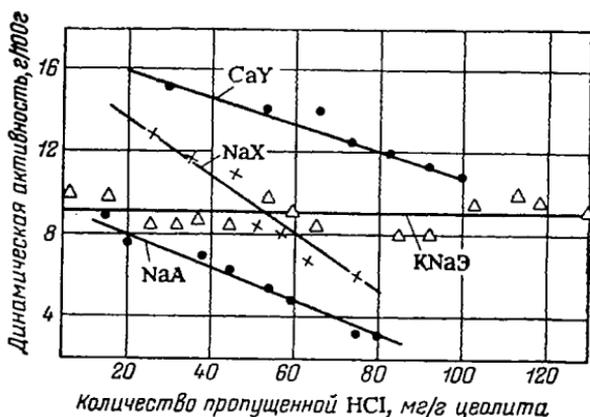


Рис. 23. Динамическая активность гранулированных цеолитов в зависимости от пропущенного количества HCl.

лого газа. Использование осушенного циркулирующего водородсодержащего газа увеличивает срок службы адсорбента. Указывается [14], что этот адсорбент используется во всех действующих сушильных колоннах, эксплуатируемых в США и Канаде. Предполагается, что для изготовления этого адсорбента употребляют природный шабазит [15].

Адсорбент AW500 с 1961 г. применяется для осушки канадского природного газа, содержащего 26% H₂S и 5% CO₂ [13, 14]. Осушенный газ, богатый сероводородом, используется для получения серы. Гранулы адсорбента (1,6 × 3,3 мм) сохраняют прочность при pH до 2,5. В указанных условиях окись алюминия как осушитель быстро дезактивируется. Производительность установок по осушке адсорбентом AW500 составляла 25 млн. м³/сут природного газа (при нормальных условиях) [14]. Особый интерес представляет применение такого адсорбента для очистки от сернистых соединений природного газа, добываемого из малодебитных скважин. Такая очистка целесообразна в случаях, когда обычная щелочная очистка экономически невыгодна. Кроме того, молекулярные сита могут селективно поглощать сероводород из смеси его с CO₂.

Показана в лабораторных условиях [16] адсорбционная способность цеолита NaX при 25 °С, равная по этилмеркаптану 190 мг/г, по сероводороду 165 мг/г. При очистке природных газов, содержащих 20—50 мг/м³ сернистых соединений (давление 20 кгс/см²), адсорбционная способность цеолита NaX составила 75—85 мг/г. Однако авторы [16] не учитывают, что в цеолите NaX адсорбированный сероводород может восстанавливаться и отлагаться в виде элементарной серы. Для адсорбции меркаптанов применяется широкопористый адсорбент (диаметр полостей 10—13 Å) Z-14(13A), обладающий хорошей адсорбционной способностью и устойчивостью к водяному пару [17].

Выявлена высокая адсорбционная способность по сернистому ангидриду H-морденита, вдвое бóльшая, чем у шарикового силикагеля специальной марки КСМ-5 (13,5 против 6 вес. %) [18].

На модельной адсорбционной установке, предназначенной для адсорбции смеси сухих нитрозных газов (NO₂ — N₂O₄), определяли воспроизводимость и устойчивость активности кислотостойких высококремнеземных цеолитов [19]. При этом были получены изотермы адсорбции нитрозных газов при 20 °С.

Весьма существенным преимуществом кислотостойких цеолитов по сравнению с техническим силикагелем № 6 является их значительная адсорбционная способность по отношению к малым концентрациям кислых газов. Так, при $p/p_s = 0,01—0,03$ адсорбционная способность отечественного эрионита в 9—3,7 раза превышала адсорбционную способность силикагеля [19].

Осушка кислых жидкостей. С помощью адсорбента AW500 осушают органические и слабые неорганические кислоты, а также их хлор- и фторпроизводные [13]. Указывается [20] о применении для глубокой осушки уксусной кислоты, содержащей 2% воды, или смеси уксусной кислоты с винилацетатом, получаемой при его синтезе, морденита в H-форме (прессованные гранулы размером 0,25—0,5 мм). С помощью цеолитного адсорбента содержание в уксусной кислоте воды снижалось с 0,1—0,7 до 0,01% и ниже.

Изучалась при 20 °С адсорбция на цеолите NaX смеси тиофена и тиофана из растворов в *n*-гептане [21]. Авторы этой работы указывают на большую адсорбируемость молекул тиофана по сравнению с тиофеном. Они считают, что тиофан взаимодействует с катионированной поверхностью цеолита за счет свободных электронных пар у атома серы, а тиофен — за счет сопряженных π -связей гетероцикла.

Эрионит в Fe-ионной форме активно адсорбирует сероуглерод [22]. Последний полностью поглощается из бензола, трансформаторного масла и др. Это имеет большое значение в производстве искусственного волокна, где необходимо поглощать сероуглерод и сероводород, содержащиеся в выделяющихся газах [23]. Степень очистки таких газов повышается введением в масло железосодержащего цеолита [24]. Поглотительная способность цеолитов, суспендированных в масле, в 1000 раз выше, чем только одного масла.

Очистка газов и жидкостей. Морденит используют для очистки водорода от азота и гелия [25]. Водород, содержащий 30 объемн. %

метана, очищают при 20 °С и 40 кг/см² цеолитом NaX. Его адсорбционная способность на 10—15 объемн.% больше, чем цеолитов CaX и CaA [26]. Метан легко десорбируют из цеолита при 20 °С за счет снижения давления до атмосферного. Причины неодинаковой активности цеолитов следует, по-видимому, искать в различной природе катионов.

Эрионит применяют в качестве эффективного поглотителя остаточных газов в вакуумных установках [27, 28].

В работах [29, 30] указываются способы очистки с помощью молекулярных сит отходящих газов крекинга от различных видов сернистых соединений.

Кислотостойкие высококремнеземные цеолитсодержащие адсорбенты необходимы для очистки кислых отходящих газов сернокислотных контактных заводов от окисных соединений серы. Такие отходящие газы содержат 5 г/м³ SO₂, 0,3 г/м³ SO₃, а также некоторое количество капель серной кислоты [31, с. 266]. Наиболее эффективными в подобных случаях могут оказаться самые кислотостойкие из цеолитов — декатионированный и деалюминированный мордениты. Показана [32] эффективность применения цеолитов при температуре, близкой к окружающей, для очистки потока промышленных газов, содержащих кислые соединения (SO₂, H₂S, NO_x и др.). Для этого наряду с низко- и среднекремнеземными цеолитами можно использовать и высококремнеземный цеолит типа L, предварительно активированный аммиаком.

С целью использования высококремнеземных цеолитов для очистки от примесей абгазного хлористого водорода определялась вначале их адсорбционная способность по отношению к чистому сухому хлористому водороду [33]. Были исследованы цеолиты в декатионированной и деалюминированной формах: эрионит, морденит и L. Для сравнения исследовали также NaX и технический мелкопористый силикагель КСМ-6. Цеолит типа NaX теряет адсорбционную способность от цикла к циклу. Адсорбцию — десорбцию хлористого водорода проводили в статических условиях весовым методом на вакуумной установке при 20 °С. Данные табл. 53 свидетельствуют о наилучшей адсорбционной способности H-эрионита по сравнению с другими адсорбентами. Однако, поскольку полная десорбция хлористого водорода достигается только при 300 °С и 10⁻⁶ мм рт. ст., предпочтителен H-морденит. Наихудшие результаты показал силикагель КСМ-6.

Исследована возможность необратимого поглощения цеолитами сероводорода, выделяющегося при вулканизации ненаполненных эбонитовых смесей, который вызывает брак и сильно отравляет атмосферу [34, с. 69—70]. Наибольшую адсорбционную способность к H₂S проявляют FeNaX-2 и FeNaY-3. Они уменьшают тепловой эффект реакции и газовыделение при вулканизации эбонитовых изделий. Большое практическое значение представляет использование кислотостойких цеолитов для очистки от окислов азота выхлопных газов азотнокислотных производств. Из работ [35—38] можно видеть перспективность применения кислотостойких высоко-

Таблица 53. Адсорбционная способность по отношению к хлористому водороду отечественных синтетических цеолитов и силикагеля КСМ-6

Адсорбенты (мольное отношение)	Адсорбция (г/100 г) при равновесном давлении, мм рт. ст.				
	40	80	120	160	200
Н-эрионит ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=7$)	9,74	11,34	12,51	13,31	13,93
Н-морденит ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=13$)	8,35	9,59	10,39	11,12	11,67
Цеолит HL ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=6$)	7,29	8,61	9,66	10,17	10,50
Н-морденит ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=19$)	5,65	7,11	7,82	8,31	8,97
Силикагель КСМ-6	1,01	1,57	2,00	2,61	3,08

кремнеземных цеолитов, главным образом Н-морденита, для очистки хвостовых газов азотнокислотных заводов. Хвостовые газы обычно имеют следующий состав (в объемн. %): окислы азота ($\text{NO}_2 + \text{NO}$) 0,2—0,4; кислород 3—4; вода 1; азот 95. В окончательно очищенном в газе остается всего лишь 0,001% окислов азота, после 3 ч работы адсорбента в нем содержится 0,02% окислов, а после 5—7 ч — 0,08% [35]. Цеолит регенерируют путем ввода в систему водяного пара или воздуха при 160 °С.

За 200 циклов эксплуатации адсорбента производительность промышленной азотнокислотной установки повышалась на 4—5 т за счет полного извлечения окислов азота из отходящих газов. Из адсорбированных окислов получена кислота концентрацией 19,4% [38]. Для поглощения из газовых потоков малых количеств окислов азота промышленные кислотостойкие цеолиты с порами 4,5—9 Å более эффективны, чем силикагели. В случае совмещения процессов каталитического окисления NO в NO_2 и осушки газового потока, содержащего 0,5 объемн. % NO и насыщенного влагой, более совершенной оказалась система фирмы Universal Oil Products Co. (США) [37]. В этой системе наилучшим катализатором-адсорбентом является микросферический морденит в кислотной форме. В качестве связующего компонента применяется двуокись кремния. Процессы окисления и адсорбции проводят за 30 мин при 21—38 °С, а регенерацию адсорбента — при 177—427 °С в течение 2,5 ч и более.

Очистка различных углеводородов в жидкой фазе. Большое значение приобрела в последнее время тонкая очистка легких углеводородов от сернистых соединений в связи с использованием сернистых нефтей. Избирательная адсорбционная способность цеолитов к обессериванию газообразных и жидких углеводородов обусловлена высокой полярностью сернистых соединений. В работе [39] описана тонкая сероочистка в жидкой фазе фракции $\text{C}_4 - \text{C}_6$ с помощью среднекремнеземного цеолита NaX. Содержание сернистых соединений (в основном тиофена и меркаптанов) снизилось с 0,02 до $2 \cdot 10^{-4}$ вес. %. Менее эффективно на цеолитах обессеривание тяжелых углеводородов, так как они сами могут адсорбироваться и тем самым понижать адсорбционную способность адсорбента.

В США еще в 1962 г. имелось 50 установок по осушке и обессериванию жидких углеводородов с помощью NaX (размер гранул 1,6 мм). Установки для очистки жидкого пропана были мощностью 13 тыс. м³/сут. Адсорбент работал около двух лет [40]. Такой же цеолит типа NaX использовали на промышленной установке для осушки и очистки сжиженного пропилена от изопропилового спирта. В полученном пропилене, идущем для производства полипропилена, содержание примесей не превышало 0,0003 вес. % [41].

Переработка газовых конденсатов. С увеличением добычи нефти возрастает количество попутных газов и конденсатов, являющихся ценным сырьем для нефтехимической промышленности. В работах [42, 43] показана возможность рационального использования газо-конденсатов с помощью цеолитов. В работе [42] исследовали конденсаты, богатые нафтеновыми и ароматическими углеводородами. Использование цеолита NaX в системе бензол — циклогексан позволило очистить циклогексан от примеси бензола на 99,999%. Указывается [42] на возможность применения с целью получения бензола и циклогексана двух технологических схем переработки газовых конденсатов. Для извлечения таких ценных углеводородов из фракций конденсатов наряду с активными углями и пористыми стеклами используют и молекулярные сита типа X, L, Y и др. различных ионных форм [43]. Молекулярные сита сохраняют высокую адсорбционную активность по бензолу при 250 °С, в отличие от адсорбентов старого типа (силикагель, активированный уголь), характеризующихся резким снижением активности при повышении температуры лишь до 50 °С. Степень извлечения из конденсата бензола близка к 98—99%. Выход бензола на исходное сырье равен 24—28 вес. %, его чистота составила 99,9 вес. %. Степень извлечения нормальных парафиновых углеводородов равна 95—98%, их чистота — 95—99%. Выход очищенного циклогексана концентрацией 99,9% составил 11% на исходное сырье. Для извлечения из газоконденсатов указанных углеводородов спроектирована укрупненная адсорбционная установка производительностью 2,5 т/сут по исходному сырью [43].

При введении эрионита и цеолита типа L (особенно в кислотных формах) в резины на основе этилен-пропиленового каучука и бутилкаучука стойкость вулканизатов к действию агрессивных сред возрастает [34, с. 69—70].

В табл. 54 указаны высококремнеземные молекулярные сита, используемые за рубежом в качестве адсорбентов.

Таким образом, осушка, очистка и адсорбция кислых газов и жидкостей в условиях повышенной температуры является областью наиболее эффективного применения высококремнеземных цеолитов в качестве адсорбентов.

Выделение ароматических и других углеводородов. С помощью цеолитов — молекулярных сит можно разделять смеси углеводородов на отдельные компоненты, а также выделять узкие фракции из высокомолекулярных и высококипящих нефтяных фракций [49—63]. Адсорбционное разделение углеводородов основано на молеку-

Таблица 54. Высокремнеземные молекулярные сита, используемые за рубежом в качестве адсорбентов

Шифр	Цеолит	Размер пор, Å	Химический состав	Области применения	Фирма	Литературный источник
AW-500	Шабазит	~4,7	Предположительно природные минералы	Осушка природного газа, содержащего 25% H ₂ S и 5% CO ₂ ; Осушка водорода риформинга, содержащего 0,0025% HCl; Осушка и очистка кислот жидкостей (рН ~2,5) и газов (преимущественно — поры малого размера, не адсорбирует тяжелые углеводороды)	Linde (США)	8, 13—15
AW-300	Морденит	4,0	—	Кислотостойкие адсорбенты (концентрированная азотная кислота)	Universal Oil Products Co. (США)	37
Zeolop	Разновидности синтетического модифицированного морденита под шифрами 100, 200, 900	7,0—10,0	Натриевые и кислотные формы	Адсорбенты для обезвоживания или очистки газов и жидкостей (окислы азота и серы, воздух; водород риформинга; хлор; природный газ; хлорированные углеводороды; органические кислоты; растворители и др.)	Norton Corp.	44
ZK-5	—	5,0	По параметру решетки а = 18,72 Å	Кислотостойкий адсорбент, осушитель кислотных газов	Socopol Mobil Oil Co.	45
Z-14	13A (шифр)	8—10	Аналог NaX	Ловушка для меркаптанов; адсорбент для газов CO и CO ₂	Linde	17
Эрионит, или «Г»	КNa-эрионит	5,5	(KNa) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6,3—6,9SiO ₂ ·5—6 H ₂ O	Адсорбент гелия. Применяется в сверхвакуумной технике	Linde	27, 44
Клинтопиллит	NaK-клинтопиллит	4,0	(Na, K, Ca)O·Al ₂ O ₃ ·10,8 SiO ₂ ·(6—7)H ₂ O	Адсорбент катрона ¹⁷ Cs из сточных радиоактивных вод и аммиака из сточных вод	Linde, Minerals and Chemical Philipp Corp.	46, 47
Морденит	Na-морденит	4,0	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·9—10SiO ₂ ·4H ₂ O	Лучший ионообменник в среде с рН от 12 до <0,1	Norton Corp.	48
»	H-морденит	7,0	То же H-формы	Каталитический адсорбент для окисления NO в NO ₂ с последующим получением HNO ₃	Universal Oil Products Co.	37

лярно-ситовом действии цеолитов и свойствах адсорбируемых молекул. Среднекремнеземный цеолит типа X, Na⁺- и Ca²⁺-ионной форм, имеющий широкие входные окна (8—9 Å), селективно адсорбирует ароматические углеводороды из их смесей с другими углеводородами. С помощью такого цеолита ароматические углеводороды C₁₈ — C₂₃ разделяют в растворе изооктана на одно, двух и трехъядерные путем однократного пропускания их через колонну с ситами [49]. Разделению смесей ароматических углеводородов с помощью молекулярных сит посвящены патенты [50]. На цеолите типа X проводят деароматизацию керосино-газойлевых фракций, выделяют сырьё для производства бензола и нафталина, улучшая тем самым качество исходных фракций [51, с. 102—103].

Показана [52] возможность разделения на фракции (по размерам молекул) ароматической части масла туймазинской нефти путем многократных стадий адсорбции и десорбции в колонке ($d = 0,6$ см; $h = 50$ см) с использованием зерен обезвоженных молекулярных сит NaX и CaX размером 0,6—1 мм.

Исследованы и определены [53] условия выделения ароматических углеводородов из лигроин-керосиновых фракций в паровой фазе с применением гранулированных молекулярных сит CaX и NaX. Выявлены возможности полной или частичной деароматизации фракций норийской нефти 160—190 °С и 190—263 °С, содержащих 30% ароматических углеводородов, фракции анастасьевской нефти 200—300 °С и дизельных топлив из тех же нефтей путем варьирования объемной скорости подачи сырья и температурного режима адсорбционного разделения.

Опыты проводили при атмосферном давлении, соотношении сырьё: адсорбент 0,25—0,5, объемной скорости 0,2—1,0 ч⁻¹. Десорбцию осуществляли водяным паром [53]. При пропускании над молекулярным ситом CaX одного из видов дизельного топлива его термостабильность увеличилась почти в 10 раз, что было видно по уменьшению осадка в топливе с 32,5 до 3,6 мг/100 мл. Такая же высокая термостабильность достигалась и в другом дизельном топливе [53]. Молекулярные сита NaX и CaX используют для разделения в паровой фазе парафино-циклопарафиновой части предварительно деароматизированных узких (25-градусных) керосиновых фракций норийской и анастасьевской нефтей [54]. Такой процесс может служить для выделения из керосиновых фракций нафтенов, а также для облагораживания дизельных топлив.

Большое значение имеет промышленный процесс селективного разделения смеси ароматических углеводородов — изомеров ксилола — для выделения *m*- и *n*-ксилола, предназначенных для производства полиэфирных волокон, изофталевой кислоты, а также используемых в качестве растворителей смол [55—57].

Фирмой Esso Research (США) в 1964 г. был разработан способ выделения *n*-ксилола путем пропускания смеси изомеров ксилолов в парообразном состоянии через слой цеолита с размерами пористой 10—13 Å. В результате получали погон, обогащенный *n*-ксилолом [55]. Позднее фирма Universal Oil Products Co. (США)

для выделения *n*-ксилола разработала процесс в жидкой и газовой фазах, называемый рагех, с применением селективно действующих адсорбентов типа X или Y ВаК-ионной формы (весовое отношение Ва : К = 1 : 10 или 3 : 7) [56, 57]. На молекулярном сите, находящемся в неподвижном слое, процесс протекает при 121—177 °С и умеренном давлении. Поток сырья и получаемых продуктов движутся непрерывно.

Новый адсорбционный метод значительно отличается от громоздкого старого криогенного метода (фракционирования с кристаллизацией), требующего охлаждения до —75 °С и позволяющего за один проход выделять лишь 60% *n*-ксилола. На пилотной установке новый процесс рагех обеспечивает выход за один проход 100% *n*-ксилола от потенциала [56]. Фирма разработала проект установки производительностью 49 830 т/год *n*-ксилола. Используемое сырье из смеси изомеров, полученное в процессах риформинга, имеет следующий равновесный состав (в мол.%) [57]:

	При 327 °С	При 427 °С	При 527 °С
Этилбензол	6	8	11
<i>n</i> -Ксилол	22	22	21
<i>m</i> -Ксилол	50	48	45
<i>o</i> -Ксилол	22	22	23

В качестве десорбента для обеспечения более высокого выхода целевого продукта повышенной чистоты используют толуол [57].

Фирма *Soco*ny Mobil Oil Co. (США) для выделения *n*-ксилола из смеси его с *m*-ксилолом применяет в качестве адсорбента синтетический Na-морденит [58]. Фирма *Esso Research Engng. Co.* (США) для выделения *n*-ксилола из смеси ксилолов и из смеси ароматических углеводородов C_8 использует цеолит KY (степень обмена 70—98%) [59].

Легко адсорбируются и выделяются из смеси с ароматическими парафиновыми или непредельными углеводородами или одновременно те и другие вместе при применении синтетического деалюминированного морденита (мольное отношение $SiO_2/Al_2O_3 = 65$) [55]. Для разделения разветвленных циклопарафинов $C_{24} - C_{27}$ рекомендуется молекулярное сито с размером входных пор 7 Å; сито с размером пор 10 Å непригодно [60]. С помощью каталитически инертных Ва- и К-ионных форм цеолита марки 13А (разновидность NaX) можно извлекать олефины из различных смесей в паровой фазе, например, очищать от них каталитический газойль и другие фракции [61].

Таким образом, для разделения смесей и очистки технологических газовых и жидких потоков применяют в основном цеолиты типа X и реже типа Y. В случае агрессивных сред в качестве адсорбентов наиболее целесообразно использовать высококремнеземные цеолиты типа морденита.

Регенерация цеолитных адсорбентов. В каждом отдельном случае подбирают такие условия процесса десорбции адсорбата, которые обеспечивали бы полное восстановление адсорбционных свойств цеолитного адсорбента [3, с. 68—73; 4, 5, с. 21—23; 57]. Эффектив-

ность дальнейшего использования адсорбента зависит от степени полноты десорбции адсорбата. Существуют многочисленные способы регенерации цеолита, зависящие от его структуры, термостабильности и от природы адсорбируемого вещества. Чаще всего процессы десорбции проходят через общие основные стадии: нагрев, продувка горячим газом (азотом) или водяными парами при повышенных температурах (350—400 °С), или вытеснение адсорбируемых веществ более активно сорбируемым жидким реагентом, сопровождающееся дальнейшим приведением адсорбента в исходное рабочее состояние. Описаны [62] способы регенерации цеолитов от типа А до морденита.

Часто применяется ступенчатая регенерация цеолитов; в то время как в одном адсорбере происходит адсорбция, в другом адсорбент очищается, т. е. осуществляется десорбция. Если в порах адсорбента откладываются углистые отложения, периодически проводят его окислительную регенерацию.

Для полного восстановления адсорбционной активности эрионита при атмосферном давлении достаточно нагреть его до 500 °С. В условиях остаточного давления вакуума $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. активность восстанавливалась следующим образом (в зависимости от катионной формы эрионита): MgЭ при 300 °С восстанавливался на 94% к исходной, после него лучшие результаты показали НЭ и СаЭ, последнее место занял цеолит KNaЭ с относительно малым размером входных пор и высокой катионной плотностью [63]. При температуре выше 150 °С в условиях вакуума адсорбционная активность эрионита не изменялась. Предельно возможная активность восстанавливалась независимо от связующего при 200 °С.

В работе [64] описаны две типовые схемы регенерации цеолитных адсорбентов, осуществляемые путем наружного и внутреннего обжига адсорбера.

В последнее время широко практикуется обработка отработанного адсорбента водой, которая как полярное вещество удерживается в полостях цеолита и тем самым легко вытесняет многие адсорбированные им вещества.

В Советском Союзе в промышленном масштабе выпускается серия различных цеолитных высокоэффективных адсорбентов нового типа. Они играют большую роль в адсорбционных процессах и могут использоваться для глубокой осушки и очистки нейтральных и кислых газообразных и жидких веществ, а также для адсорбционного разделения сложных углеводородных смесей. Выбор адсорбента определяется составом газовой или жидкой фазы, целевым продуктом, качеством связующего и его основными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weigel O., Steinhoff E., Z. Kristallogr., 1925, Bd. 61, S. 125 | 154.
2. Ватгер R. M., British Chem. Engng., 1959, v. 4, № 5, p. 267—279.
3. Соколов В. А., Торочешников Н. С., Кельцев Н. В. Молекулярные сита и их применение. М., «Химия», 1964, 155 с.

4. Кельцев Н. В. Докторская диссертация. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967.
5. Мирский Я. В. и др. Синтетические цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1967. 89 с.
6. Collins J. J., Chem. Engng. Progress, 1968, v. 64, № 8, p. 66—71.
7. Кельцев Н. В., «Газовая промышленность», 1957, № 9, с. 38—39.
8. Томас Т. Л., «Труды ЦНИИТЭнефтегаз», сер. нефтепереработка, 1965, вып. 2—4, с. 198—222.
9. Bedupear H., Rev. Prod. chim., 1959, v. 62, № 1258, p. 41—45.
10. Жукова З. А., Кельцев Н. В., Оглобина И. П., Хим. пром., 1962, № 2, с. 24—28.
11. Агафонов А. В. и др., Хим. пром., 1961, № 7, с. 26—30.
12. Гельмс И. Э., Юзифович В. И., Юднсон Р. Н., «Химия и технология топлив и масел», 1967, № 9, с. 17—19.
13. «Hydrocarbon Processings», 1962, v. 41, № 1, p. 301—302.
14. Stortmont D. H., Oil and Gas J., 1963, v. 61, № 10, p. 64—66.
15. Ames L. L., Am. Mineralogist, 1964, v. 49, № 1, p. 127.
16. Харьковская Е. Н., Зельвенский Я. Д., Пронина Р. Н., Хим. пром., 1966, № 4, с. 28—32.
17. Henke A. M., Stauffer H. C., Carr N. L., Petrol. Ref., 1962, v. 41, № 5, p. 161—164.
18. Минясян Ш. О., Торочешников Н. С., Кельцев Н. В., «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1967, вып. 56, с. 133—136; 1969, вып. 60, с. 120—122.
19. Красный Э. Б. и др., Хим. пром., 1966, № 7, с. 523—524.
20. Буркат Т. М. и др. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.—Л., «Наука», 1965, с. 314—317.
21. Киселев А. В. и др., ЖФХ, 1968, т. 42, вып. 10, с. 2675—2678.
22. Левина С. А. и др. В кн.: Ионный обмен и нониты. Л., «Наука», 1970, с. 297—301.
23. Астахов В. А. и др., ДАН БССР, сер. хим., 1969, т. 13, № 11, с. 998—1000.
24. Астахов В. А. и др. Авт. свид. № 241395 (1969); Изобр., пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 14.
25. Франц. пат. 1369377 (1963).
26. Костамарова М. А., Казаков Е. И., Волкова Н. А., «Труды ИГИМУпрома», 1969, т. 25, вып. 2, с. 95—104.
27. Read P. L., «Vacuum», 1963, v. 13, p. 271.
28. Федорова М. Ф., Алиев Н. А., ЖФХ, 1966, т. 40, № 10, с. 2603—2605.
29. Chem. Week, 1967, v. 101, № 27, p. 37.
30. Chem. Eng. News, 1968, v. 46, № 39, p. 22.
31. Амелин А. Г. Производство серной кислоты. Изд. 3-е. Под ред. Н. С. Аврамовой. М., «Химия», 1967. 472 с.
32. Пат. ФРГ 1911670 (1972).
33. Красный Э. Б., Йозефсон Л. М., Пигузова Л. И. ЖПХ, 1970, т. 33, № 11, с. 2449—2453.
34. Блох Г. А., Рапчинская С. Е. Цеолиты в резиновой промышленности. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1970. 81 с.
35. Ind. Chim. et la Phosphate, 1966, v. 53, № 591, p. 291.
36. Joubert J. I., Zwiebel I., Advances Chem. Ser., 1971, № 102, p. 209—216.
37. Франц. пат. 1556708 (1967).
38. «Nitrogen», 1967, № 48, p. 38.
39. Урбан Г. В., Кофман Л. С. и др. В кн.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.—Л., «Наука», 1965, с. 268—274.
40. Slack E. L., Oil and Gas J., 1962, v. 60, № 46, p. 178—179.
41. Гельмс И. Э. и др., «Химия и технология топлив и масел», 1971, № 1, с. 13—15.
42. Люзянин Б. П. Кандидатская диссертация. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966.

43. Алексеева Р. В., Романков П. Г., Лепилин В. Н. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., «Наука», 1971, с. 225—228.
44. Chem. Eng., 1970, v. 77, № 13, p. 105.
45. Kerr G. T., «Science», 1963, v. 140, № 3574, p. 1412.
46. Nelson G. L., Alhige L. J., Mercer B. W., I and EC, ser. Proc. Desing a. Develop., 1964, v. 3, № 2, p. 143—148.
47. Chem. Eng. News, 1968, v. 46, № 35, p. 39.
48. Chem. Eng., 1962, v. 69, № 9, p. 78.
49. Maig B. J. e. a., Analyt. Chem., 1958, v. 30, № 2, p. 276—279.
50. Англ. пат. 776467 (1957); 1028497 (1966).
51. Мирский Я. В., Митрофанов М. Г., Дорогощинский А. З. Новые адсорбенты — молекулярные сита. Грозный, Чечено-Ингушское книжное изд., 1964, 107 с.
52. Ковалев Л. В., «Химия и технология топлив и масел», 1966, № 4, с. 23—26.
53. Бенашвили Е. М. Докторская диссертация. Тбилиси, ИФОХ АН Груз. ССР, 1970.
54. Арешидзе Х. И., Бенашвили Е. М., Чхеидзе К. И., «Сообщения АН Груз. ССР», 1968, т. 50, № 2, с. 345—350.
55. Пат. США 3126425 (1964), 3485748 (1969).
56. Uhl W. S., World Petrol., 1969, v. 40, № 4, p. 14.
57. Пат. США 3558730; 3558732 (1971).
58. Пат. США 3668266 (1972).
59. Пат. США 3686343 (1972).
60. Maier V. J. In: Proceedings of the 7rd International Petroleum Congress. Mexico, 1967. V. 9. London, Elsevier Publ. Co., Ltd., 1967, p. 47—48.
61. Пат. США 2971993 (1961).
62. Пат. США 3069362; 3069363 (1962).
63. Кныш Л. И. Кандидатская диссертация. Харьков, Политехнический институт, 1972.
64. Петренко Д. С. и др. В кн.: Цеолиты и их применение. Киев, УкрНИИНТИ, 1971, с. 55—57.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Природные высококремнеземные цеолиты	5
Общие сведения	5
Области возможного применения	15
<i>Литература</i>	17
Глава II. Синтез и свойства высококремнеземных цеолитов	19
Синтез высококремнеземных цеолитов различной структуры	20
Способы получения ионообменных форм цеолитов и их формование	32
Основные физико-химические и адсорбционные свойства цеолитов	39
Стабильность высококремнеземных цеолитов при действии повышенной температуры и водяного пара	48
<i>Литература</i>	52
Глава III. Катализаторы крекинга	56
Общие сведения и основные методы получения	56
Стойкость к отравлению металлоорганическими и азотистыми соединениями	70
Промышленные цеолитсодержащие катализаторы	71
<i>Литература</i>	86
Глава IV. Катализаторы гидрокрекинга	89
Методы получения цеолитсодержащих катализаторов и их испытания на различных видах сырья	91
Стойкость к отравлению азотистыми и сернистыми соединениями	104
Испытания катализаторов на укрупненных и промышленных установках	110
<i>Литература</i>	117

Глава V. Катализаторы в процессах нефтехимии	120
Катионообменные цеолиты	120
Металлцеолитные полифункциональные катализаторы	130
Цеолитные носители металлсодержащих катализаторов	140
<i>Литература</i>	144
Глава VI. Природа активности цеолитных катализаторов	147
<i>Литература</i>	157
Глава VII. Применение синтетических высококремнеземных цеолитов в некоторых адсорбционных процессах	159
<i>Литература</i>	169

Лидия Ивановна Пигузова

**Высококремнеземные цеолиты и их применение
в нефтепереработке и нефтехимии**

Редактор *С. И. Бабушкина*

Технический редактор *Г. И. Косачева*

Художник *Б. Г. Дударев*

Корректоры *Л. А. Волкова, Т. С. Васина*

Т-10143. Сдано в наб. 7/III 1974 г. Подп. в печ. 27/V 1974 г. Формат бумаги 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 11. Уч.-изд. л. 11,95. Тираж 2300 экз. Зак. 280. Изд. № 345. Цена 61 к.

Издательство «Химия». 107076, Москва, ул. Стромынка, 23.

Типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Советских Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

Опечатки и исправления автора в книге Пигузовой Л.И. "Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии". Москва. Издательство "Химия" 1974.

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
18	ссылка /39/	в ней пропущен год	...,1955,...
20	2 и 4	/27,18/;/17с.63-67/	/17,18/;/27с.63-67/
22	7	Кремнезем	Кремнезем
25	6.Клиноптилолит	15 дней	5 дней
27	26, табл.8	/10/	/9/
29	табл.9	бензина	бензола
30	8, табл.10	Li_2O	Li_2O
31	12, табл.11	/х-стандартный/	/у-стандартный/
36	2 абзац,7	... с NaU NaU .
37	5 и 7	Ce^{2+}	Ce^{3+}
38	табл.12	La^{3+}	La^{3+}
41	рис.8	не пропечатано	большая полость
64	5 снизу, табл.27	+4,9	+9,1
71	II снизу	$(P3M_2)O_3$	$(P3M)_2O_3$
73	Рис.11	цеолитный	цеолитный
75	табл.33	SO^-	SO_4^{2-}
89	I снизу	$-10ч^{-1}$	$-1,0ч^{-1}$
94	пункт 2	$0,5PdMg(0,35)H(0,55)Na(10) (Me-$	$0,5PdMg(0,35)H(0,55)Na(10)U(Me-$
33,96	II снизу, Рис.16	Ca^{2+}	Ca^{2+}
97	I сверху	... палладия	... соли палладия
112	табл.42 /конец/	Radische	Radische
127	3 снизу	При получении из нефтяного сырья ксилолов /38/с...	При получении из нефтяного сырья ксилолов /38/ и с...
128	12 снизу	линейно...	Это слово исключить
129	14 снизу	La^{2+}	La^{3+}
131	I снизу	алоомерация	агломерация
133	6 сверху	Поэтому...	При этом...
138	12 сверху	Корродирующего	Коррозирующего
139	19 снизу	золь из алюминия	золь из соли алюминия
159	2 снизу	раз.	раз/7,9-II/.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Готовится к выпуску в 1975 году

А. Д. Сулимов. **Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья.** 19 л., ц. 1 р. 06 к. в пер.

В книге изложены научные основы и технология процессов производства ароматических углеводородов из нефтяного сырья — получение моноциклических ароматических углеводородов методами каталитического риформинга и пиролиза, выделение индивидуальных ароматических углеводородов C_8 — C_{10} (этилбензола, изомеров ксилола, псевдокумола, мезитилена, этилтолуолов и др.).

Описаны процессы изомеризации, используемые для выработки ксилолов; деалкилирования, осуществляемого с целью производства бензола и нафталина; диспропорционирования и трансалкилирования для увеличения ресурсов бензола и ксилола.

Книга предназначена для инженерно-технических работников нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов и научно-исследовательских и проектных институтов нефтяной и химической промышленности. Она может быть полезна студентам вузов, специализирующимся в области процессов нефтепереработки и нефтехимии.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА КНИГУ СЛЕДУЕТ ОФОРМИТЬ В МАГАЗИНАХ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКУЮ ЛИТЕРАТУРУ.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Готовится к выпуску в 1975 году

Битумные материалы (асфальты, смолы, пеки). Под ред. Хойберга А. Дж., пер. с англ., 23 л., ц. 2 р. 54 к, в пер.

В книге обобщен оригинальный материал по физико-химическим, реологическим и другим свойствам битумов, приведены теоретические сведения по реакциям совместимости битумов, подробно освещено действие ионизирующих излучений и микроорганизмов на битумные материалы, описаны основы использования битумов как конструкционных материалов (взаимодействие с наполнителями, модификаторами и др.). Приведены также практические сведения по использованию битумных покрытий.

Книга предназначена для инженеров, химиков и физико-химиков, занимающихся исследованием и технологией битумных материалов. Она представляет интерес и для специалистов в строительстве дорожных покрытий.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА КНИГУ СЛЕДУЕТ ОФОРМИТЬ В МАГАЗИНАХ, РАСПРОСТРАНЯЮЩИХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКУЮ ЛИТЕРАТУРУ.