

ТБИЛИССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Вафия Эль-Сайд Мохамед Туур

(Арабская республика Египет)

О ДЕГИДРАТИРУЮЩИХ СВОЙСТВАХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕО-
ЛИТОВ ТИПА $X \cdot y \cdot z$.

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических
наук

Научный руководитель:

Кандидат химических наук, доцент

Ш.И.СИДАМОНИДЗЕ

Тбилиси - 1975

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	стр. 1
ГЛАВА I. Общие свойства и особенности структуры цеолитов (литературный обзор).	
§ I.1 Синтетические цеолиты	4
§ I.2 Классификация цеолитов	5
§ I.3 Структура цеолитов	6
§ I.4 Катионный обмен в цеолитах	9
§ I.5 Катализ на цеолитах	13
§ I.6 Применение цеолитов в катализе	19
ГЛАВА II. Методика эксперимента и определение энергии активации.	
§ II.1 Исследованные образцы	27
§ II.2 Приготовление образцов	28
§ II.3 Модифицированная каталитическая установка проточного типа	29
§ II.4 Определение энергии активации	31
ГЛАВА III. Результаты и их обсуждение.	
§ III.1 Кинетика дегидратации этилового спирта на синтетических цеолитах типа X	35
§ III.2 Кинетика дегидратации этилового спирта на синтетических цеолитах типа Y	43
§ III.3 Кинетика дегидратации этилового спирта на синтетических цеолитах типа L	60
Заключение	64
Литература	66

ВЫВЕДЕНИЕ

Тенденцией современного развития химической промышленности является высокая интенсификация технологических процессов. Соответственно особенно повышенные требования предъявляются к гетерогенным каталитическим процессам; разработка и внедрение в промышленных процессах высокоактивных и селективных катализаторов является неотложной задачей ученых. Использование синтетических цеолитов в каталитических процессах показало, что в отношении некоторых реакций (в основном в реакциях, протекающих по карбоний-ионному типу) цеолиты на несколько порядков превышают по активности широко используемые в настоящее время аморфные алумосиликаты. Высокая активность, селективность, термостойкость и легкая регенерируемость синтетических цеолитов намечают большие перспективы для их использования в промышленности. В настоящее время природа каталитической активности цеолитов является предметом дискуссии. Одни авторы связывают каталитически активные центры цеолитов с алюмоокислородными тетраэдрами, отрицательный заряд которых неполностью компенсирован двух- и трехвалентными катионами. Другие связывают активность цеолитов с поляризующим действием самих катионов.

Целью нашей диссертационной работы являлось исследование каталитических свойств X , Y и Z синтетических цеолитов. Выбор X , Y и Z цеолитов в качестве объектов исследования обуславливается тем, что в ходе изучения этих цеолитов появляется возможность установить влияние соотношения

$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ на каталитическую активность. Исследование каталитической активности катионзамещенных форм этих цеолитов в модельной реакции дегидратации этилового спирта открывает возможность получения некоторой информации об активных центрах, ответственных за дегидратацию. Цеолит типа L характеризуется повышенным содержанием кремния в кристаллической решетке и соответственно высокой кислото- и термостойкостью. Опубликованных работ, относящихся к каталитическим свойствам цеолита типа L , мало. В частности, почти не изучены его дегидратирующие свойства. В литературе не освещается также вопрос о каталитической активности катионзамещенных форм цеолита типа L .

Многочисленными исследованиями химиков-катализаторов было показано, что элементы переходной группы и редкоземельные элементы (и соответственно их соединения) проявляют повышенную каталитическую активность в отношении многих химических реакций. Это побудило нас исследовать каталитическую активность Co^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , и лантан-замещенных цеолитов и сопоставить полученные результаты с цеолитами, содержащими катионы Na^+ , Li^+ и Cu^{+2} элементов.

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения.

В первой главе настоящей работы представлены общие свойства и особенности структуры цеолитов в качестве литературного обзора. Во второй главе описана методика эксперимента и определение энергии активации. В третьей главе изложены основные результаты и обсуждение дегидратации этилового спирта на синтетических цеолитах типа X , Y и L .

Г Л А В А I

ОБЩИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).

Более чем 200 лет тому назад Борн Кронштед обнаружил, что некоторые природные алюмосиликаты при нагревании плавятся и кипят, поэтому он дал им название цеолит - "кипящие камни", происходящее от греческих слов $\kappa\acute{\epsilon}\lambda\omega$ - кипеть и $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$ - камень.

Самое первое исследование цеолитовых минералов было произведено в 1840 году Дамуром /1/, который сообщил об обратимой дегидратации алюмосиликатов. Дамур также сделал вывод о том, что прозрачность и кристаллическая форма цеолита не меняются при нагревании.

Цеолиты представляют собой кристаллические гидроалюмосиликаты, состоящие из связанных между собой $(Si, Al)O_4$ тетраэдров. Все 4 атома кислорода алюмосиликатного тетраэдра являются общими для двух атомов кремния (алюминия). В дегидратированных цеолитах отношение $(Si + Al)$ к O должно быть всегда равным 1:2, так как каждый атом кремния (алюминия) окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый из последних является общим для двух тетраэдрических групп.

§ 1.1. Синтетические цеолиты.

Девиль, более ста лет назад синтезировал цеолиты /2/. Он получил калиевый феллипсит путем нагревания в запаянной стеклянной трубке смеси силиката и алюмината калия при $200^{\circ}C$.

Систематические исследования в области гидротермального синтеза цеолитов были начаты с работы Баррера, когда в 1948 году он сообщил о получении синтетического Na^+ -морденита из смеси водной суспензии силикагеля и раствора алюмината натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где n изменилось от 8,1 до 12 /3/.

Американская фирма компании Линде еще в 1940 году проявляет интерес к этим новым адсорбентам, и в 1959 г. фирмой взяты патенты на способы изготовления синтетических цеолитов других двух структурных типов А и Х.

В 1959 году была опубликована работа Р.М. Баррера, в которой под индексом \varnothing был описан аналог цеолита А, а под индексом R - продукт, подобный цеолиту Х /4/. В том же 1959 году в Советском Союзе был осуществлен синтез цеолитов с высокими адсорбционными свойствами. Эти минералы именовались в то время как "цеолит типа I" и "цеолит типа II". Впоследствии было установлено, что цеолиты типа I, синтезированные в Грознии, цеолиты \varnothing , описанные Баррером, и цеолиты типа А фирмы Линде аналогичны по свойствам. Такое же положение имеет место в отношении цеолита типа II Грознии, цеолита R Баррера и цеолита типа Х Линде.

По предложению академика М.М. Дубинина, в наименовании цеолита должны указываться катионнообменные формы и типы структур, т.е. Na^+A , Ca^+A , Na^+X и т.д. Эта система наименований была принята.

§ 1.2. Классификация цеолитов.

В литературе последних лет появились сведения о подразделении цеолитов в зависимости от содержания в них кремния. Так,

если $n = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ниже 5, то такие цеолиты являются низкокремниевыми (анальцим, левинит, натролит, эдингтонит и др.), а если $n > 5$, то цеолиты высококремниевые (морденит, эрионит, цакиардит и ферриерит).

а) Классификация цеолитов на кристаллографической основе.

В работе Брегга /5/ структуру цеолитов можно сравнить с трехмерным кружевным рисунком, составленным из четырех-, пяти-, шести-, восьми- и двенадцатичленных колец тетраэдров. Брегг все структуры цеолитов разделил на пять групп, различающихся способом сочленения этих колец. Содалит не рассматривается как цеолит, но так как его структура состоит из тетраэдрических единиц и служит основным блоком для построения структуры многих цеолитов, то Брегг считает полезным классифицировать его совместно с цеолитами, выделить в отдельную группу, объединяющую содалит, гельвин, ультрамарин, нозеан, гатоин (все эти минералы не являются типичными цеолитами).

Смит /6/ разделил цеолиты на шесть структурных групп (группа анальцима, шабазита, содалита, натролита, филлимсита и морденита). Каждая группа характеризуется общностью структурных элементов, способами их соединения.

В структурную классификацию Смита не включены некоторые цеолиты.

§ 1.3. Структура цеолитов.

Структура фожазита (или цеолитов типа X и Y) может быть образована соединением кубооктаэдров друг с другом в 4-кратной координации с помощью шестигранных призм. Это приводит к возникновению 26-гранников II типа. Структура этих цеолитов

состоит из соединенных между собой шестигранных призм, кубооктаэдров и 26-гранников типа П.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что основным строительным блоком цеолитов типа X и Y (фожазитов) является содалит. В группу содалита включены пять минералов: содалит или хлоросодалит ($6NaSiAlO_4 \cdot 2NaCl$), гидросодалит ($6NaSiAlO_4 \cdot 2NaOH$), лазурит ($6NaSiAlO_4 \cdot 2Na_2S_2$), гагоин ($6NaSiAlO_4 \cdot 2CaSO_4$) и нозеан ($6NaSiAlO_4 \cdot Na_2SO_4$).

Состав алюмосиликатного скелета типа фожазита изменяется довольно в широком интервале. Причем условно принято, что для цеолитов типа X отношение SiO_2/Al_2O_3 составляет 2,2+3,3, а для цеолита типа Y и природного фожазита - 3+3,5 / 7,8/. Химический состав дегидратированных цеолитов этого типа выражается формулой: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot XSiO_2$ (где X - отношение SiO_2/Al_2O_3). Параметр a_0 - элементарной ячейки цеолита типа фожазита почти в два раза больше параметра элементарной ячейки цеолита типа A, поэтому объем элементарной ячейки цеолитов типа X и Y в восемь раз больше объема элементарной ячейки цеолита типа A.

Адсорбционный объем для цеолитов типа X и Y определяется пустотами между кубооктаэдрами (большими полостями) и пустотами в кубооктаэдрах (малыми полостями). Элементарная ячейка содержит 8 больших и 8 малых полостей. Входы (окна) в большие полости образуют 12-членные кислородные кольца, эффективный диаметр которых зависит от рода катионов. Обычно он изменяется в пределах 8-10 Å.

В настоящее время в цеолитах типа X и Y различают

три вида положения катионов натрия в элементарной ячейке /9/.

Участки I типа (S_I): в центре гексогональных призм, 16 позиций на элементарную ячейку.

Участки II типа (S_{II}): на шестичленных кольцах между призмой и содалитовой полостью, 32 позиции на элементарную ячейку.

Участки типа III (S_{III}): на стенах каналов, 48 позиций на элементарную ячейку, если отношение $Si/Al = 1$.

В натрии формах цеолита типа X расположено 86 катионов на элементарную ячейку, а в цеолите типа Y - 56 Na^+ на элементарную ячейку. Распределение этих катионов показано в таблице (1).

Таблица 1.

	S_I	S_{II}	S_{III}
X	16	32	38
Y	16	32	8

Таким образом, основная разница между цеолитами типа X и Y состоит в том, что в цеолите типа Y участки типа III менее заполнены катионами. Причем чем больше соотношение SiO_2/Al_2O_3 , тем меньше заполнены (S_{III}).

Рентгеноструктурным методом определена заселенность отдельных катионных позиций в кристаллической структуре фозазитов (таблица 2) /10/.

Брек, исходя из геологической структуры цеолита типа L, относит его к группе фозазитовых цеолитов /11/. В более позд-

Таблица 2.

Заселенность катионных позиций в дегидратированных
цеолитах X , y и фожазитах.

	X	Фожазит	y
Si/Al	1,25	2,27	2,5
Число атомов на элемент. ячейку	86	59	56
Na ₁	16	10	16
Na ₂	32	32	32
Na ₃	38	10	8
Ca ₁	16	16	16
Ca ₂	27	13,5	12

ней работе Баррера /13/ показано, что цеолит L по своим структурным особенностям не может быть отнесен к группе фюказитов. Цеолит типа L относится к классу высококремнистых цеолитов. Значение кремнеземного модуля для цеолита L приблизительно равно 6, что определяет достаточно высокую кислотоустойчивость и стабильность кристаллической решетки.

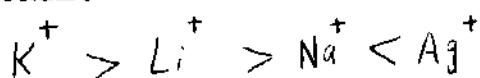
В работе /12/ было показано, что калиевая форма L -цеолита образована ориентированными вдоль оси C коллоннами, построенными из канкринитных блоков. Коллоны связаны друг с другом таким образом, что между ними остаются широкие каналы, направленные параллельно этой же оси. Диаметры их составляют около 8А и определяются размерами 12-членных колец тетраэдров. Каждый из каналов полностью изолирован от всех соседних, и даже самые малые адсорбирующиеся молекулы не имеют возможности путем внутренней диффузии переходить из одного канала в другой. Только часть находящихся в решетке катионов K^+ может непосредственно контактировать с адсорбируемыми в каналах молекулами, и эта часть может быть полностью обменена на другие катионы.

§ 1.4. Катионный обмен в цеолитах.

Один из эффективных путей модифицирования химического состава цеолитов - это ионный обмен. Катионы цеолитов легко вступают в реакции ионного обмена с соединениями, содержащими другие катионы. В результате этих ионнообменных процессов образуются новые модифицированные катионзамещенные формы цеолитов /14/

Как известно, соцеолит в основном является строительным блоком в цеолитах A , X , Y , катион натрия может быть

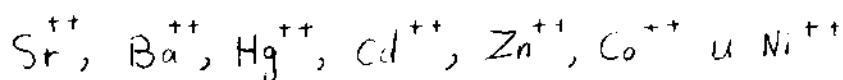
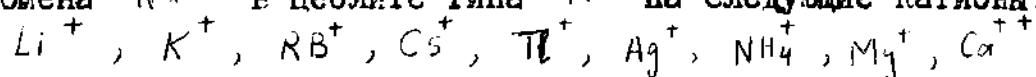
полностью обменен на Ag^+ и Li^+ , а также частично на K^+ , Te^+ , Rb^+ , Cs^+ . Для основного содалита характерен следующий ряд селективности по отношению к одновалентным катионам:



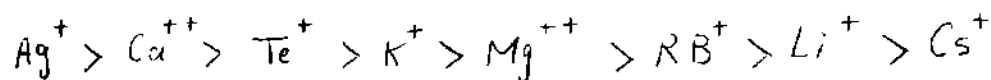
В цеолитах типа А более подвижными являются катионы, нелокализованные в большой полости, и в первую очередь происходит их обмен. Они составляют 1/3 общего количества катионов. Затем происходит обмен остальных катионов.

Впервые реакции катионного обмена с цеолитами типа А были исследованы Бреком с сотрудниками /15/. Они изучили реакцию

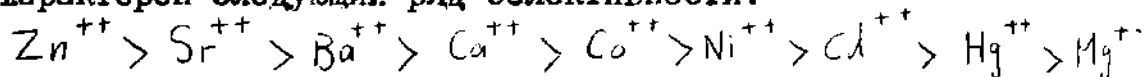
обмена Na^+ в цеолите типа А на следующие катионы:



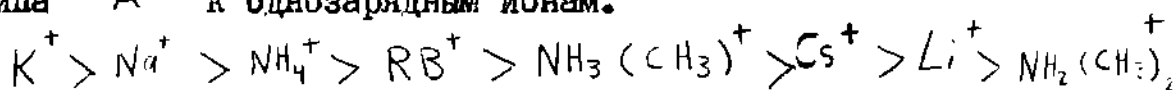
Найден ряд селективности цеолита типа А по отношению к различным ионам в 0,2 N водном растворе при 25°C.



Для двухвалентных катионов по отношению к цеолитам типа А характерен следующий ряд селективности:

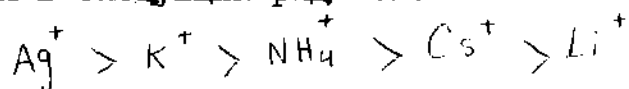


На основе определения термодинамической константы ионнообменного равновесия /16/ был составлен ряд избирательности цеолита типа А к однозарядным ионам.

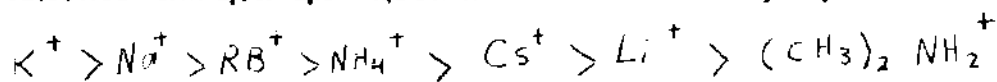


Как видно из ряда селективности, при обмене на цеолитах имеет

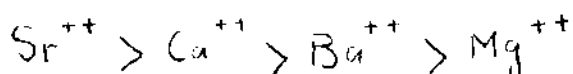
значение не только степень гидратации катионов, но и собственные его размеры. Более подробно были изучены катионообменные реакции на цеолитах типа X и Y . Н.Ф.Ермоленко /17/ считает, что для молекулярного сита $13X$ катионы одновалентных металлов располагаются в следующий ряд селективности:



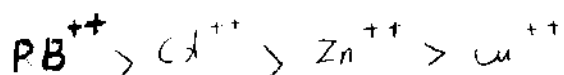
Приблизительно такой же ряд избирательности для одновалентных катионов найден для цеолитов типа X /18/.



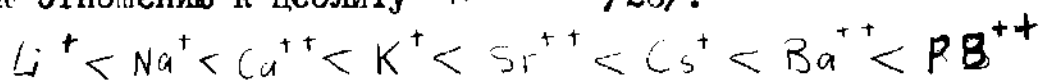
В работе Ермоленко и сотрудников /19/ установлено, что для щелочноземельных металлов имеет место следующий ряд:



и для нещелочно-земельных двухвалентных катионов характерно следующее расположение по способности к обмену:

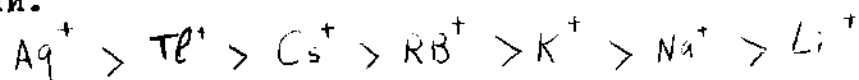


Для катионов щелочных и щелочно-земельных металлов была установлена следующая последовательность аффинности этих катионов по отношению к цеолиту NH_4X /20/:

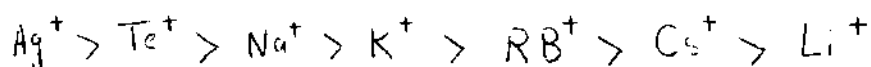


Шерри была предпринята попытка построить ряды селективности обмена иона в цеолитах X и Y в зависимости от расположения катионов по участкам /21/. Автор считает, что в цеолитах типа X и Y , в первую очередь, обмениваются нелокализованные катионы, расположенные в S_{III} участках, в данном слу-

чае 37 катионов. Таким образом, для этого участка, соответствующего обмену до 40%, был установлен следующий ряд селективности:



Для катионов, расположенных в кольцах, соединяющих большую и малую полость (S_{II}), при степени обмена в пределах 50% характерен следующий ряд селективности:



Как видно из сравнения этих двух рядов, в зависимости от доступности катионных участков изменена последовательность селективности в отношении Cs^+ , Rb^+ и K^+ . И наконец, для наиболее "укрытых" 16 катионов в S_I участках характерна избирательность Ag^+ , Te^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ . Катионы Rb^+ и Cs^+ из-за стерического эффекта не могут проникнуть в S_I участки.

Интересные данные были получены при изучении обмена ионов натрия на ионы таллия, в случае цеолитов типа А, X и Y /21-22/. Оказалось, что в цеолите типа А только часть ионов натрия может быть замещена на цеолиты таллия. На этом основании сделано заключение, что ионы таллия (радиус $r_{Te^+} = 1,36 \text{ \AA}$) не могут проникать в содалитовый кубооктаэдр.

В случае NaX цеолита оказалось возможным заменить все ионы натрия на ионы таллия. По-видимому, кубооктаэдры в цеолитах А характеризуются меньшим эффективным диаметром шестичленных окон, чем в цеолитах типа X.

При переходе от цеолитов типа X к цеолитам типа Y про-

исходит, по-видимому, уменьшение эффективного диаметра шестичленного кольца кубооктаэдра, так как из 50 ионов натрия остаются незамещенными 16. Такое свойство цеолита обусловлено, вероятно, тем, что Si-O связь несколько короче, чем Al-O связь.

§ 1.5. Катализ на цеолитах.

Синтетические цеолиты приобрели большое значение не только как сорбенты, но и как катализаторы разнообразных реакций. Возможность химического модифицирования поверхности цеолитов путем ионного обмена и сочетания с их молекулярно-ситовыми свойствами позволяет получить катализаторы со значительно большей селективностью, чем многие используемые в настоящее время. Высокая химическая и термическая устойчивость цеолитов позволяют использовать их при сравнительно высоких температурах и облегчают их регенерацию. Многие цеолиты устойчивы до 800°C.

В работе Толчигера и Романовского /23/ было отмечено, что изучение цеолитных катализаторов показывает, что их активность определяется следующими основными факторами: составом (соотношением SiO_2/Al_2O_3) и структурой решетки цеолита, природой и степенью обмена катиона в ней, соответствием размера молекул реагирующих веществ и продуктов реакции с размерами окон цеолита.

а) Влияние состава (соотношения SiO_2/Al_2O_3) на каталитические свойства цеолитов.

Для цеолитов было установлено увеличение активности с ростом соотношения SiO_2/Al_2O_3 /24/. Авторами были исследованы

цеолиты типа γ , различающиеся величиной отношения (3,4; 4,6; 5,1), в декатионированной и кальциевой формах. Экспериментальные данные приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, активность цеолитов увеличивается с ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

б) Влияние природы обменного катиона на каталитические свойства цеолитов.

Было установлено, что изменение природы компенсирующего катиона видно наиболее четко в величинах энергии активации каталитического процесса.

в) Влияние степени обмена на каталитические свойства цеолитов.

Цеолиты, содержащие ионы щелочных металлов, практически не активны в реакциях крекинга и алкилирования углеводорода. При декатионировании, а также замещении натрия в исходном образце цеолита на двух- или трехвалентные металлы, активность резко возрастает.

На рис. 1 показана зависимость активности цеолита γ с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (x), равным 5,0, от степени обмена ионов (α) Na^+ на Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Nd^{3+} в реакции алкилирования бензола пропиленом. Видно, что Na^+ -форма цеолита в этой реакции совершенно неактивна. При введении двух- и трехвалентных катионов каталитическая активность появляется лишь после достижения определенной степени обмена Na^+ и растет при дальнейшем замещении ионов натрия. Величина так называ-

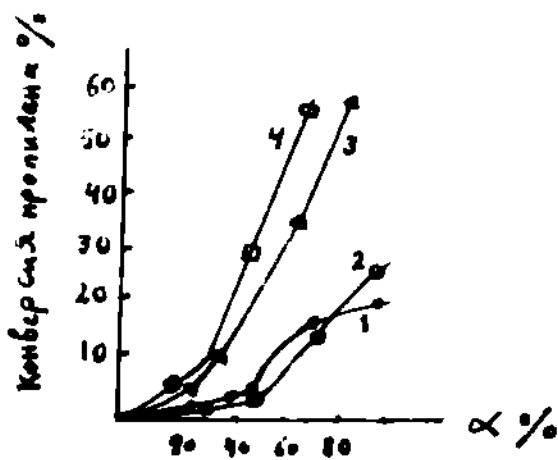


Рис. I

Таблица 3.

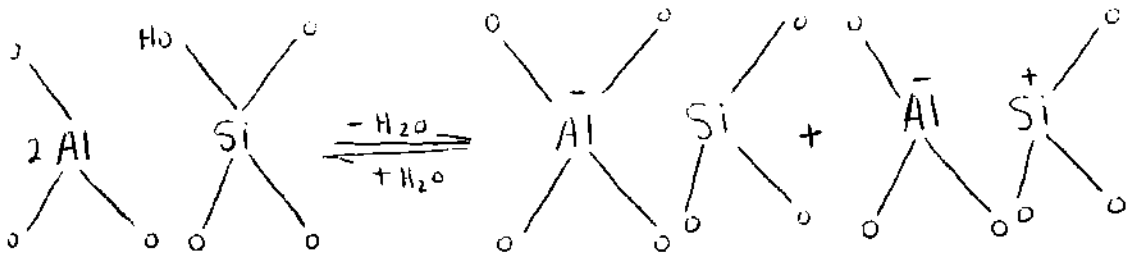
Каталитические свойства цеолитов с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции крекинга кумола.

Образец	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Активность, $\times 10^2$ ммоль·г ⁻¹ ·сек ⁻¹ \times атм ⁻¹ (436°C)	Кажущаяся энергия активности, ккал/моль
Hy 20 (43)	3,4	10	
Hy 59 (86)	4,6	17	17,9
Hy 607 (35)	5,1	79	14,5
Caу 20 (93)	3,4	2,6	
Caу 59 (95)	4,6	64	18,1
Caу 607 (95)	5,1	130	13,0

емой пороговой степени обмена Na^+ зависит от природы катиона. Интересно отметить, что активность катализаторов может изменяться в зависимости от α , как следует из сопоставления кальциевых и кадмиевых цеолитов (рис. I). Эти данные указывают на то, что сравнивать катионные модификации цеолитов необходимо по полным кривым зависимости активности от степени обмена Na^+ на каждый катион, а не по свойствам образцов с одним, произвольно выбранным содержанием многовалентных металлов. Из исследованных катионов наилучшие результаты получены при замещении Na^+ трехвалентными ионами Nd^{3+} . Подобно вообще ведут себя и катионы других редкоземельных элементов цериевой подгруппы /36/.

К настоящему времени вполне четко установлено существование на поверхности цеолитов двух различных типов кислотных центров: протонных центров типа Бренстеда и апротонных центров типа Льюиса. Этот вывод подтвержден исследованиями ИК-спектров молекул органических оснований /25-30/ и аммиака /31/, адсорбированных на цеолитах, а также данными по отравлению цеолитов этими основаниями и по промотированию водой. Наличие центров обоих типов показано для декатионированных и катионных форм за исключением цеолитов, содержащих катионы щелочных металлов. Установлена связь между протонодонорными свойствами поверхности цеолитов и наличием на ней структурных OH-групп /27, 31/. Эти структурные гидроксильные группы, устойчивые при каталитических температурах (400-500°C), дают несколько полос поглощения в ИК-спектре, что свидетельствует о различной локализации OH-групп в цеолитной решетке.

Активные центры на цеолитах возникают в процессе деаминирования NH_4 -формы цеолита при высокотемпературной обработке или при гидроксилровании ранее дегидратированной поверхности. Для декатионированных цеолитов процессы дегидратации и регидратации могут происходить с участием кислородных атомов цеолитного каркаса, как это следует из схемы, приведенной в работе /31/:



Подвижность водорода OH-группы, связанной с кремнием, обусловлена влиянием соседнего трехкоординационного алюминия. Таким образом, водород OH-группы является протонным кислотным центром (типа Бренстеда В-центр), а трехкоординационный атом алюминия - апротонным кислотным центром (типа Льюиса, L-центр). Из схемы следует, что центры обоого типа локализованы в структуре цеолита попарно, образуя некоторый двойной BL-центр. Если этот центр гидратирован (левая часть схемы), то он может проявлять лишь протонодонорные свойства, так как трехкоординационный алюминий экранирован OH-группой и недоступен для хемосорбирующихся молекул. Поэтому полностью гидроксилированный цеолит имеет только В-центры. Этот вывод подтвержден данными работы /31/, где при адсорбции NH_3 на декатионированном цеолите, откачанном при температурах не выше $290^\circ C$, в ИК-спектре наблюдают лишь полосы NH_4^+ , а полосы координационно связанного с апротонными центрами аммиака отсутствуют. Послед-

ние появляются лишь при более высоких температурах отжарки, когда с поверхности удаляются OH-группы и открываются атомы трехкоординационного алюминия (первая часть схемы), который имеет свойства L -центра. Наличие апротонных L -центров и их взаимосвязь с протонными В-центрами были убедительно показаны в целом ряде работ /27-35/.

Основные закономерности каталитического действия цеолитов .

Интенсивные исследования каталитических свойств кристаллических алюмосиликатов как природных, так и в особенности синтетических, проведенные за последние годы, привели к установлению целого ряда закономерностей /37/, основными из которых являются:

1) Цеолиты катализируют реакции как карбоний-ионного /38,39/, так и окислительно-восстановительного типа - окисление /40-42/, гидрирование /43,44/ и другие.

2) В карбоний-ионных реакциях одновалентные катионные формы цеолитов неактивны, тогда как поливалентные, а также декатионированная (водородная) модификация, обладают высокой активностью /38,39/. Напротив, в окислительно-восстановительных реакциях более активны и селективны цеолиты с одновалентными катионами /42,44/.

3) При увеличении отношения SiO_2/Al_2O_3 в цеолитах сходной структуры их каталитическая активность в реакциях кислотно-основного типа, как правило, растет /38,39/.

4) С увеличением степени обмена ионов Na^+ на многовалент-

ные катионы активность цеолитов возрастает, но неравномерно; существует "порог степени обмена" (α), после которого появляется активность и наблюдается быстрый рост её при дальнейшем замещении Na^+ . Величина α зависит от отношения SiO_2/Al_2O_3 , природы катиона, а также природы реакции /45-51/.

5) Вода и другие доноры протонов оказывают промотирующее действие на активность многовалентных катионных форм цеолитов в карбоний-ионных реакциях /52-55/, причем эффект промотирования зависит от состава цеолита, условий промотирования, природы катиона.

6) Подобное действие оказывают и некоторые кислотные соединения, которые в противоположность воде активируют и натриевые формы цеолитов /56, 57/.

7) В хемосорбции и катализе на цеолитах принимает участие лишь небольшая (до 5-10%) часть центров, рассчитанных на основе кристаллографических данных /50, 53, 58/.

8) Существуют оптимальные условия предварительной активации цеолитов, которые для разных модификаций их различны /59, 60/. Они могут зависеть от природы реакции /55/.

9) Селективность цеолитных катализаторов в значительной степени определяется молекулярно-ситовыми свойствами цеолитов.

10) Реакции, катализируемые цеолитами, протекают обычно и на аморфных алюмосиликатах, однако активности их могут отличаться на 3-4 порядка /61-63/. Цеолиты катализируют практически все реакции, которые характерны для алюмосиликатов. Энергии активации процессов на этих контактах отличаются не сильно,

хотя активности цеолитных катализаторов иногда в 100 - 1000 раз выше; модифицирование их ионным обменом вызывает сходное изменение каталитических свойств /61-63,64/. Это наводит на мысль, что основное отличие цеолитов от аморфных силикатов заключается в различном количестве центров в них.

§ 1.6. Применение цеолитов в катализе.

Благодаря своим структурным особенностям, высокой термической и химической стабильности, цеолиты непосредственно или в качестве носителей для катализаторов используются в промышленности каталитического крекинга, гидрокрекинга и проходят успешные испытания в ряде других процессов, таких, как изомеризация H^+ -парафинов, алкилирование ароматических углеводородов олефинами, диспропорционирование алкильных групп ароматических углеводородов.

Как было отмечено в работе Пигузов [§] /65/, наиболее широкие исследования относятся к использованию цеолитов в реакции крекинга /66-75, 76-84, 85-86/, часть из них проведена советскими исследователями /73-84, 87, 88, 89/.

В 1962-1963 г.г. Л.И.Пигузовой и А.С.Витухиной проводились исследования по крекингу H^+ -декана и керосино-газойлевой фракции на цеолитах типа X и Y /77,78,82/. В исследовании крекинга керосино-газойлевой фракции показали, что с повышением степени обмена катиона Na^+ на Ca^{2+} (до 100%) в цеолите X индекс активности повышался с 33,8 до 43 вес.% при объемной скорости подачи сырья, равной 1 час^{-1} . H- и Ca^{2+} -формы цеолита Y, при равных выходах показали производи-

тельность в два раза выше, чем у цеолита CaX . В равных условиях подобной производительности не давал ни один из ранее известных $Al-Si$ -катализаторов.

Исследование кинетики реакции разложения кумола на цеолите дифференциальным методом позволило обнаружить большую величину энергии активации и протекания на нем (до $528^{\circ}C$) реакции крекинга кумола в кинетической области. Для реакции крекинга кумола на цеолите энергия активации равна 35 ккал/моль. В том же направлении изучалась реакция крекинга кумола на отечественных цеолитах ВНИИП структуры X и Y /83/.

Г.Л.Цинцишвили, Ш.И.Сидамонидзе, Ш.А.Зедгендзе исследовали ту же реакцию крекинга кумола на цеолитах NaX , CaA и HX /84/. Показано, что значительная активность в крекинге достигалась при температуре выше $400^{\circ}C$. Таким образом, многие разрозненные исследования достаточно четко выявили интересные возможности синтетических цеолитов для использования их в качестве катализаторов крекинга.

Об изомеризации n -бутена в i -бутан на катализаторе $AlCl_3$ с цеолитами в качестве носителя имеется первое указание в работе Б.Н.Долгова /89/.

Об изомеризующих свойствах катализаторов на основе цеолита типа Y впервые стало известно в 1961 году /90,91/. В этих работах исследовались различные молекулярные сита, использованные в качестве носителя Pt -катализатора ($0,5\% Pt$), активность их определялась по изомеризации нормальных парафинов $C_5 - C_6$.

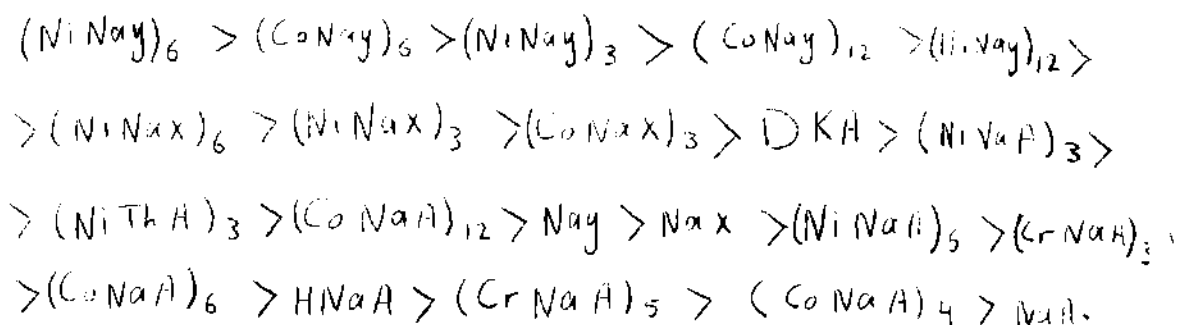
Как и следовало ожидать, все исследованные цеолитные

катализаторы в Ca -форме были активными в отличие от неактивной Na -формы. Газообразные продукты реакции состояли преимущественно из метана, в них отсутствовал пропан, что свидетельствует, по мнению авторов, о протекании реакции через образование радикалов, а не через образование ионов карбония. Относительно длительное время контактирования продуктов реакции, удерживаемых в порах, с поверхностью катализатора обуславливает на цеолитах высокое газообразование. Декатионированный аморфный алумосиликат по своей активности как носитель занимает промежуточное положение между декатионированными цеолитами типа X и Y . В работах указывается, что молекулярные сита типа Y после обмена в них Na на Ca , Mn или Ce являются прекрасной основой катализаторов изомеризации. Однако для катализаторов, содержащих трех- и многовалентные катионы, отмечается меньшая селективность действия при малой стабильности активности.

В патенте /92/ предлагается готовить активные и стабильные катализаторы для процессов гидрирования, дегидрирования, дегидратации спиртов, синтеза NH_3 и синтеза по Фишеру-Тропшу. Для этого цеолит типа NaX заряжают одним или несколькими металлами подгруппы Fe , (Fe , Co , Ni) ионным обменом цеолита с раствором соли указанного металла, раствором аминоккомплекса или в инертной атмосфере жидким соединением металла (карбонил, гидрокарбонил или ацетилацетонат). Затем металл окисляют воздухом или O_2 и используют цеолиты, содержащие CoO в процессе гидрообессеривания, а Fe_2O_3 - для очистки H_2 от Co .

Г.В.Цицишвили, Ш.И.Сидамонидзе, Ш.А.Зедгенидзе /84/ изучали дегидратацию изопропилового спирта на цеолитах типа NaX , CaA и HX . Дегидратирующие свойства их расположены в следующий ряд: $HX > NaX > CaA$. На цеолите NaX в интервале температур $240^{\circ}C - 270^{\circ}C$ энергия дегидратации равна 7,4 ккал/моль и для цеолита HX - 27 ккал/моль.

В работе Грязновой /93/ было установлено, что при дегидратации бутанолов на цеолитах типа A с увеличением степени замещения ионов натрия на двухзарядные ионы металлов энергия активации возрастает, на цеолитах типа X - имеет тенденцию к падению, а на Y - к возрастанию (таблицы 4,5) (Отношение окиси кремния к окиси алюминия составляло в цеолитах типа A - 2,0, типа X - 2,4 и типа Y - 4,1). Если сравнивать активность катализаторов на примере дегидратации бутанола - по температуре, необходимой для одинаковой степени превращения, то катализаторы расположатся в такой последовательности:



Дегидратация изопропилового спирта на синтетических цеолитах типа X и Y была изучена в работе Ш.И.Сидамонидзе, Г.В.Цицишвили, З.П.Цинцаладзе /96/. Основной целью этого исследования являлось выяснение влияния степени замещения и декатионирования на активность и селективность указанных выше цеолитов. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют

Таблица 4.

Катализатор	Степень обмена	E _{акт.} , ккал/моль		
		бутанол-1	бутанол-2	↑-метилпропанол-2
NaA _{всх.}		11	14	15
(CoNaA) ₁	20,7	4	реакция не идет	реакция не идет
(CoNaA) ₂	28,0	4	16	16
(CoNaA) ₄	50,0	8	14	12
(CoNaA) ₆	66,7	13	16	16
(CoNaA) ₁₂	86,6	20	16	12
DKA	—	20	8	16
HNaA	17	12	12	реакция не идет

Таблица 5.

Катализатор	Степень обмена, %	Бутанол-2
		E _{акт.} , ккал/моль
NaX		19
(NiNaX) ₃	38,9	20
(NiNaX) ₆	58,8	17
(CoNaX) ₃	32,9	20
(CoNiX) ₆	61,9	17
NaY	-	13
(NiNaY) ₃	44,5	11
(NiNaY) ₆	56,8	12
(NiNaY) ₁₂	63,5	11
(CoNaY) ₃	59,9	9
(CoNaY) ₆	71,0	12
(CoNaY) ₁₂	80,0	13
(RhNaY)	25,5	12

о том, что декатионированные и водородные формы цеолитов типа γ по сравнению с цеолитами типа χ характеризуются повышенной активностью и меньшей селективностью, чем цеолиты типа χ . Эта тенденция особенно четко проявляется при высоких температурах (240–260°C). Для цеолитах типа γ по сравнению с цеолитами типа χ замечается также некоторое ослабление зависимости каталитической активности от степени замещения катионов. Дегидратация спиртов на цеолите типа χ тоже была изучена в работе /97/. Полученные результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6.

спирт	$t, ^\circ\text{C}$	Продукт реакции	степень превращения
Этиловый	250	Этилен	100
Н-Пропиловый	250	Пропилен	90
	275	Пропилен	100
Изопропиловый	230	Пропилен	100
Н-Бутиловый	250	Бутилен	100
Циклогексиловый	150	Циклогексан	68
	160	Циклогексан	95–98
	170	Циклогексан	100

Как видно из таблицы, при 250°C все нормальные первичные спирты почти нацело дегидратируются до соответствующих олефинов. Более реакционноспособный изопропиловый спирт селективно дегидратируется в пропилен при еще более низкой температуре (230°C). Гладко и селективно протекает дегидратация

циклогексанола, уже при 150°C этот спирт на 68% превращается в циклогексан, а при 170° дегидратация проходит полностью, и катализат состоит из чистого циклогексана. Провести селективную дегидратацию n - и изобутиловых спиртов не удалось, так как в условиях опытов имела место интенсивная полимеризация соответствующих олефинов. Так, в случае изобутилового спирта при 250°C в виде газа выделялся только 65% (от теоретического) изобутилена, а остальное его количество полимеризовалось.

Цеолиты также используются в качестве катализаторов в других реакциях, так как гидрирование, гидроизомеризация и алкилирование бензола в олефинами. В работе /97/ были представлены результаты, полученные при гидрировании бензола. Приведенные данные показывают, что по гидрирующей активности исследованные катализаторы располагаются в ряд $\text{RhCu}_y > \text{IrCu}_y > \text{PdCu}_y$. В той же работе было указано, что увеличение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите не сказывается на активности катализаторов при гидрировании.

На указанных катализаторах по мере роста температуры, кроме гидрирования бензола в циклогексан, начинает протекать гидроизомеризация. Наиболее активным в гидроизомеризации является PdCu_y , на котором при 320°C выход метилциклопентана достигает 67,3%.

Данные по использованию цеолитов в качестве катализаторов алкилирования бензола в научной литературе отсутствуют. Имеется лишь один патент /98/, в котором сообщается об алкилировании ароматических углеводородов олефинами на цеолите струк-

туры χ с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ и размером пор 13 Å. При алкилировании бензола пропиленом на цеолите (форма не указана) при 250°C, отношении бензол/пропилен = 1,5/1 и атмосферном давлении получен алкилат с выходом 9,0 объемн.%, который на 83 об.% состоял из изопропилбензола; остальные 17 об.% составляли полиалкилбензолы.

В работе /97/ авторы проводили алкилирование бензола олефинами (этиленом, пропиленом) в паровой фазе. При атмосферном давлении на цеолитах с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и размером пор 10 Å в различных катионных формах.

При определенных условиях были получены изопропилбензол и этилбензол с выходами соответственно 83 и 45% от теоретического за один проход. Приведенные данные по алкилированию бензола пропан-пропиленовой фракцией показывает, что как и в реакциях изомеризации углеводород, натриевая форма цеолитов неактивна. При замене Na^+ на NH_4^+ и последующем деактивировании активность цеолитов резко возрастает. Высокой активностью обладают также двухвалентные катионные формы. Для кальциевой формы оптимальная температура находится в области 250°-300°C.

Г Л А В А П

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ
АКТИВАЦИИ.

§ П. I. Исследованные образцы.

В соответствии с поставленной целью диссертационной работы, нашей основной задачей является изучение каталитических свойств катионзамещенных синтетических цеолитов типа χ , ψ и L в реакции дегидратации этилового спирта. Поэтому в первую очередь нами были приготовлены следующие образцы, показанные в таблице 7.

Таблица 7.

№ п. п.	Образец	Степень обмена, %
I	Na χ	-
2	CoNa χ	70
3	LiNa χ	76
4	Na ψ	-
5	CuNa ψ	47
6	CuNa ψ	33
7	FeNa ψ	56
8	FeNa ψ	41
9	NiNa ψ	58
10	NiNa ψ	35
II	La ₁₂ KL	80

§ 1.3. Приготовление образцов.

В качестве исходных образцов были использованы натриевые формы цеолитов Na_x , Na_y (выпускаемая Горьковским опытным заводом партия Ц-П-1157, Ц 202-661) и KZ . Образцы синтетических катионзамещенных цеолитов готовились методом ионного обмена из водных растворов следующим образом. Исходные цеолиты Na_x и Na_y промывали до достижения $pH = 7,0$; после этого к каждому грамму цеолита добавляли 6 мл раствора соответствующей соли ($Ca(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $FeCl_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$) в концентрации. Полученную систему встряхивали на механической качалке в течение часа. Систему фильтровали, и цеолит сушили при температуре $100^\circ C$. Для образцов высокой степени замещения эта операция повторялась несколько раз, после чего цеолит тщательно промывали дистиллированной водой до удаления NO_3^- и Cl^- ионов в фильтрате. Цеолит сушили в течение двух часов при $100^\circ C$, а затем при $350^\circ C$. Степень замещения определяли на пламенном фотометре по разности содержания натрия в исходном и конечном цеолите. Из порошка цеолита прессовались таблетки без добавки связующего, затем эти таблетки измельчались, и отсеивалась фракция с величиной зерен $1,5 + 2,0$ мм. Образцы перед опытом активировались при $500^\circ C$ в течение 5 часов. Непосредственно перед опытом реактор продувался азотом. Каталитическая реакция проводилась на модифицированной проточной установке. Температура опыта поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1^\circ C$.

§ П.3. Модифицированная каталитическая установка проточного типа.

Каталитическая реакция проводилась на модифицированной проточной установке. В /94/ было описано, что установка для проведения каталитических реакций проточным методом (рис.2) состоит из следующих частей: каталитическая печь (1), трубкореактор (2) из кварцевого стекла диаметром 24 мм и длиной, превышающей длину печи на 10-15 см, с карманом для термопары (3), система подачи реагирующих веществ (6-12), система приема продуктов реакции (13-21) и контроля (19).

Прибор для подачи жидких веществ состоял из стеклянного шприца (4), емкостью 10 или 20 мл, и синхронного мотора СД-2 с редуктором (11-12), опускающего поршень шприца (5) с постоянной заданной скоростью. Капроновая нить (10), освобождаемая при вращении шкива, опускает грузик (9), закрепленный на головке поршня шприца. Исходное вещество, выдавливаемое из шприца (5), через переходной шлиф и двухходовой кран (6) поступал в каталитическую трубку (2). Холодный спай термопары, находящейся в кармане (3), помещали в сосуд Дьюара с тающим льдом, получаемым из дистиллированной воды (28). Температуру в реакционной трубке считывали по показаниям милливольтметра (29). Для регистрации температуры воздуха пользуются термометром (30). Система приема жидких и газообразных веществ (продуктов реакции) состояла из приемника жидкого катализата (13) с обратным холодильником (15). Также пользовались ловушками, охлаждаемыми сухим льдом (31) и манометром (32) для измерения давления в системе. Газообразный катализат

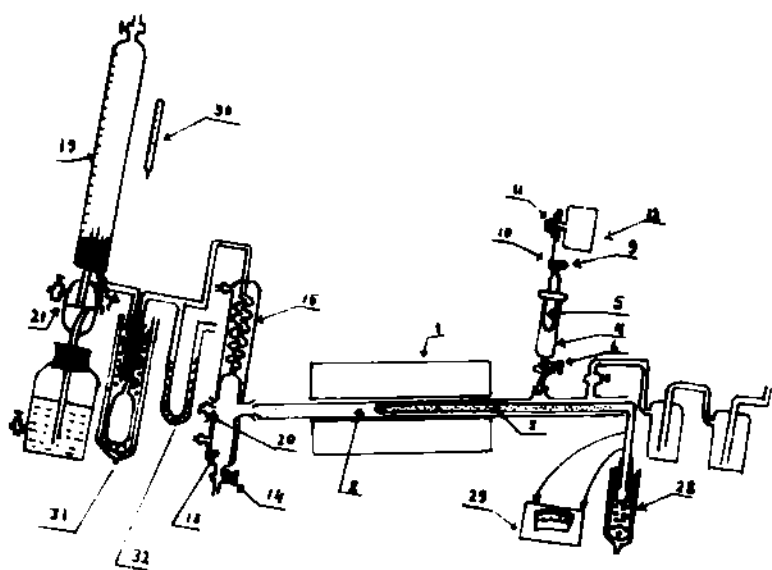


Рис. 2

собирали и измеряли в газометре (I9) с постоянным нижним уровнем (2I), изображенном на схеме. Для приведения объема газа (находящегося под гидростатическим давлением запирающей жидкости) к нормальным условиям давления и температуры учитывали поправку в давлении P , поскольку давление газа в газометре не соответствует барометрическому, а является разностью

$$P = P_t - U_t - \frac{nd}{13.16} (H_0 - V)$$

где P_t - атмосферное давление по барометру,
 U_t - упругость пара запирающей жидкости (из таблиц) при температуре t цилиндра (рис. I),

а третий член правой части уравнения - поправка на разность уровней для каждого отсчета, в которой H_0 - высота от постоянного нижнего уровня газометра (I9) запирающей жидкости до нулевого деления шкалы цилиндра, выраженная в мл, т.е. полный объем газометра, V - отсчет объема газа по цилиндру,

n - цена деления одного мл шкалы, выраженная в мм,
 d - удельный вес запирающей жидкости.

$$V_{\text{нп}} = \frac{273}{(273 + t_K) \cdot 760} \left(P_t - U_t - \frac{n H_0}{11.24} \right) V + \left(\frac{273}{(273 + t_K) \cdot 760} - \frac{n}{11.24} \right) \cdot V^2$$

где $11.24 = \frac{13.16}{1.21}$ - удельный вес ртути относительно насыщенного раствора поваренной соли, применяемого в газометре в качестве запирающей жидкости.

Степень превращения γ определяется по отношению ^{насел} по-

лученного основного газового продукта - этилена

$$y = \frac{m \text{ полученный газ}}{m \text{ исходное вещество}}$$

В нашем исследовании этиловый спирт был предварительно обезвожен по описанным в литературе методам и доведен до следующих показателей: $n_D^{20} = 1,3613$, $d^{20} = 0,787$.

Анализ продуктов проводился на хроматографе ЛХМ-7А. Газоносителем служил азот, предварительно тщательно очищенный от следов кислорода. Колонки хроматографа заполнялись трепеллом Зикеевского карьера (ТЭК) (жидкая фаза 3+12 % парафино-нафтенное масло). Основным газовым продуктом дегидратации спирта является этилен. При высоких температурах в продуктах появились следы двуокиси углерода.

В работе исследованные цеолиты характеризуются кинетическими параметрами, определенными в кинетической области протекания реакции.

§ П.4. Определение энергии активации.

Скорость химической реакции зависит от температуры. Аррениус выразил эту зависимость скорости реакции от температуры /94/ следующим образом:

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT} \quad \text{или} \quad K = A e^{-E/RT}$$

- где
- K - константа скорости реакции,
 - A - предэкспоненциальный множитель,
 - E - энергия активации, разность теплосодержания между обычными и активированными молекулами,
 - R - газовая постоянная,
 - T - температура реакции в $^{\circ}\text{K}$.

Для того, чтобы произошла химическая реакция, молекулы реагирующего вещества должны перейти в реакционно-способное состояние. Для этого необходимо затратить энергию. Множитель $e^{-E/RT}$ выражает вероятность перехода молекул в активированное состояние, где E - энергия активации - минимальная энергия, необходимая для перевода 1 г-моля вещества в реакционное состояние.

Константа скорости реакции определяется по формуле:

$$K = \frac{A_1 m}{A_1 - m/2} \quad (I)$$

где A_1 - количество молей исходного вещества, прореагировавшее в единицу времени при его 100%-ном превращении (теоретически рассчитанное),

m - число молей исходного вещества, прореагировавшее в единицу времени.

Для определения истинной энергии активации необходимо знать K - константы скоростей реакции при нескольких температурах ($T^{\circ}K$). Измеряя константы скорости реакции при двух температурах T_1 и T_2 , получают:

$$K_1 = A_1 \cdot e^{-E/RT_1} \quad K_2 = A_2 \cdot e^{-E/RT_2}$$

Так, как для одной и той же реакции и одного и того же катализатора $A_1 = A_2$, T_0 , разделив первое уравнение на второе, получим:

$$\begin{aligned} K_1/K_2 &= \frac{e^{-E/RT_1}}{e^{-E/RT_2}} = e^{-[E/RT_1 - E/RT_2]} \\ &= e^{E/R \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} \end{aligned}$$

После логарифмирования имеем:

$$2.3 \log K_1/K_2 = E/R \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

откуда E - энергия активации находится по формуле:

$$E = \frac{2.3 R (\log K_1 - \log K_2)}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (2)$$

При проведении реакции при атмосферном давлении ($p = 1$ атм) расчет объемной скорости можно проводить по формуле

$$V_{o.c.} = \frac{22410 V_r \cdot d}{M \cdot V_{kat.}} \quad (3)$$

где V_r - объем жидкого реагента, прошедшего над катализатором за час,

d - его плотность,

M - молекулярный вес,

$V_{kat.}$ - объем катализатора.

Объемная скорость - количество молей реагента, подаваемое на 1 см^3 катализатора в течение одной минуты, выражается следующей формулой:

$$V_o = \frac{m \cdot 10^3}{n \cdot \tau} \quad (4)$$

где: m - количество молей исходного вещества, подаваемое в течение опыта,

n - объем катализатора,

τ - время опыта.

Количество молей вещества определяли следующей формулой:

$$m = \frac{a \cdot d \cdot N}{M}$$

- где: a - количество реагента, подаваемое в течение всего опыта, выраженное в см^3 ,
 d - плотность исходного вещества,
 N - процентное содержание исходного вещества,
 M - молекулярный вес исходного вещества.

Энергия активации может быть определена графическим путем /95/. Если в прямоугольных координатах откладывать $\log K$, в зависимости от $1/T$, то полученная таким образом прямая линия имеет угол наклона $\pi - \phi$, тангенс которого равен $\Delta E / 4,57$ (рис.3).

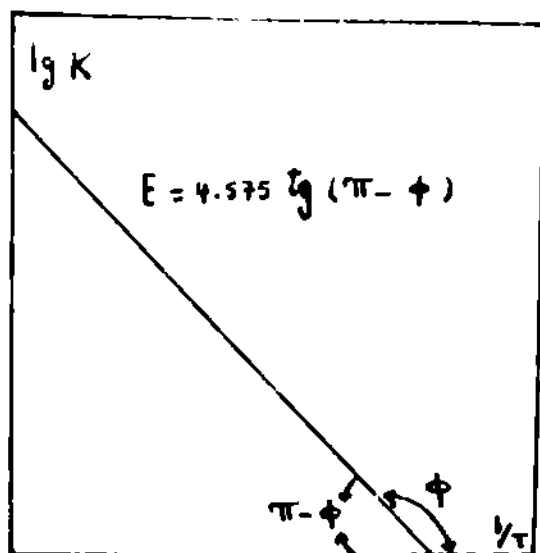


Рис. 3

Г Л А В А Ш

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .

§ III. I. Кинетика дегидратации этилового спирта на синтетических цеолитах типа X.

Каталитические свойства синтетических цеолитов типа X в реакциях дегидратации алифатических спиртов изучались многими авторами /99-100/. В этих исследованиях было установлено влияние природы замещенного катиона на каталитическую активность и селективность цеолита типа X, алифатические спирты полностью дегидратируются на многих из них. Температура полного превращения спиртов значительно ниже на цеолитных катализаторах, чем на ранее изученных других дегидратирующих катализаторах (глинозем, аморфные алюмосиликаты). Селективность на цеолитных катализаторах высокая - нередко реакция протекает только в сторону дегидратации. Исследование также показало, что водородная форма цеолита по сравнению с декатионированной, характеризующейся той же степенью замещения, более активна, а исходная NaX-форма проявляет значительно низкую активность.

В настоящей работе с целью исследования дегидратационных свойств катионзамещенных цеолитов типа X нами было исследовано превращение этилового спирта на 0,70 Co NaX, 0,70 Li NaX и NaX синтетических цеолитах в 350-450°C температурном интервале. В качестве исходного образца была исполь-

зована натриевая форма цеолита NaX ГрозВНИИП, Ц-П-1157).

Результаты дегидратации этилового спирта на цеолитах NaX, LiNaX и CoNaX представлены на рисунках 4, 5 и 6.

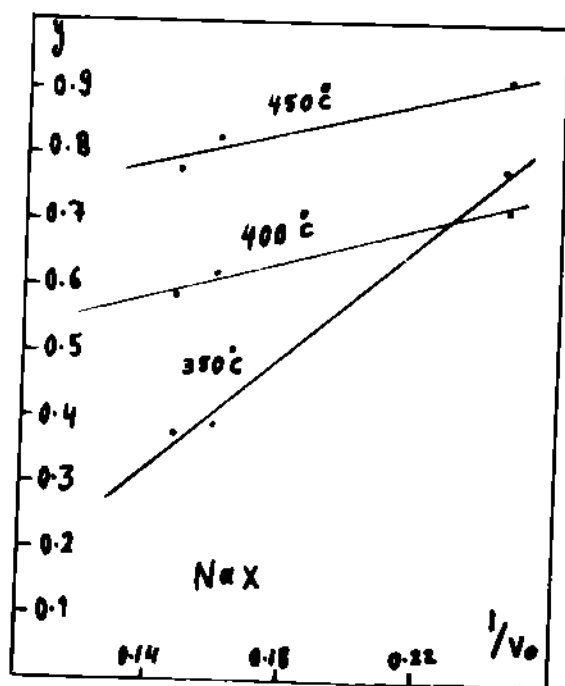


Рис.4

Сравнение этих результатов показано на рисунках 7, 8 и 9 при температурных интервалах 350°, 400° и 450°С. Эти рисунки показывают, что при сравнительно низких температурах и высоких скоростях подачи реагентов LiNaX проявляет более высокую активность, чем NaX и CoNaX ($LiNaX > NaX > CoNaX$) (рис.7).

Повышение температуры сопровождается значительный рост активности образцов NaX и CoNaX (рис.8).

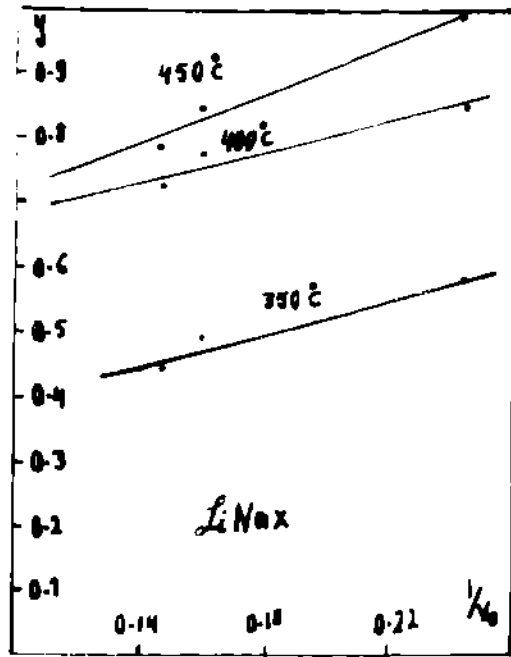


Рис. 5

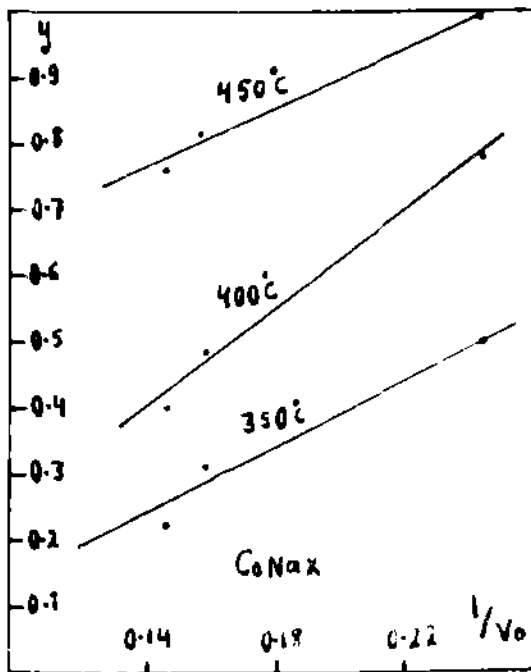


Рис. 6

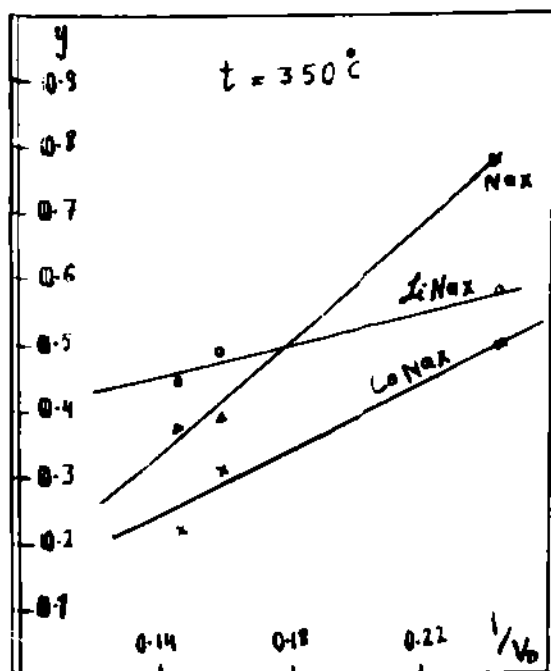


Рис. 7

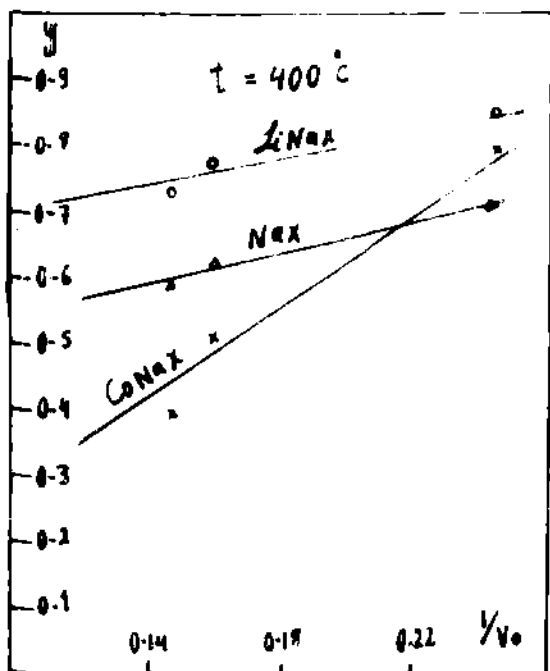


Рис. 8

При температуре 450°C и малых скоростях каталитическая активность Co NaX достигает максимальной величины - осуществляется полное превращение поданного реагента (рис.9). По-видимому, для полного проявления каталитической способности кобальтзамещенного цеолита требуются некоторые оптимальные условия - малые скорости подачи реагентов; при высоких скоростях катионы кобальта препятствуют перемещению молекул реагента к тем катионам кобальта, которые расположены в глубине кристалла - часть катионов не участвует в каталитическом превращении.

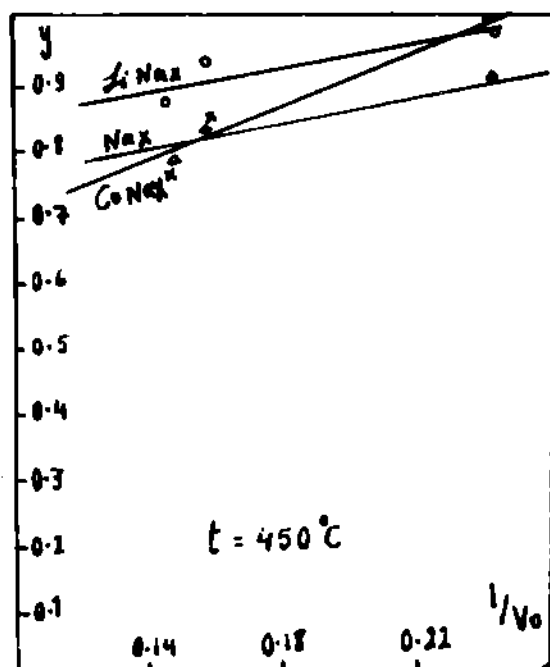


Рис.9

При малых скоростях вероятность осуществления контакта молекул реагента с каталитически активным катионом кобальта увеличивается.

Каталитическая активность кобальтзамещенного цеолита (степень замещения $\alpha = 0,70$) при высоких температурах ($t = 150^{\circ}\text{C}$) и малых скоростях превышает активность литийзамещенного цеолита ($\alpha = 0,70$) и исходного цеолита $\text{NaX}/101/$. Повышенная чувствительность каталитической активности NaX цеолита к росту температуры и особенно к величинам скоростей, по-видимому, обуславливается природой (сравнительно большими размерами иона, строением d -электронного слоя и т.д.) катиона кобальта.

Значение энергии активации, вычисленное по уравнению Аррениуса $\ln k$ показывает, что наименьшей энергией активации реакции дегидратации этилового спирта на катионазамещенных цеолитах типа X характеризуется LiNaX . Полученные величины энергии активации представлены в таблице 8.

Таблица 8.

Образец	Энергия активации, ккал/моль
NaX	12,7
CoNaX	10,7
LiNaX	7,74

Определение энергии активации образцов
графическим путем.

В таблицах 9, 10 и 11 приведены величины $1/T$ (столбец 5)

Таблица 9

№ п.п.	Образец	α	$T^{\circ}K$	I/T	K	$\lg K$
1	NaX	-	623	0,00161	3,32	0,5211
2		-	673	0,00149	7,98	0,9020
3		-	723	0,00138	11,20	1,049

Таблица 10.

№ п.п.	Образец	α	$T^{\circ}K$	I/T	K	$\lg K$
1	CoNaX	0,70	623	0,00161	2,72	0,4346
2		0,70	673	0,00149	5,67	0,7536
3		0,70	723	0,00138	7,50	0,8751

Таблица 11.

№ п.п.	Образец	α	$T^{\circ}K$	I/T	K	$\lg K$
1	LiNaX	0,70	623	0,00161	4,07	0,6096
2		0,70	673	0,00149	6,65	0,8228
3		0,70	723	0,00138	9,08	0,9581

и $\lg K$ (столбец 7), в температурном интервале $350^{\circ}-450^{\circ}C$ для образцов NaX, CoNaX и LiNaX соответственно. По этим данным мы определили энергии активации этих образцов графическим путем, методом, описанным во второй главе.

На рис.10 приводятся величины $\lg k$ в зависимости от $1/T$ для образцов NaX , $CoNaX$ и $LiNaX$ соответственно.

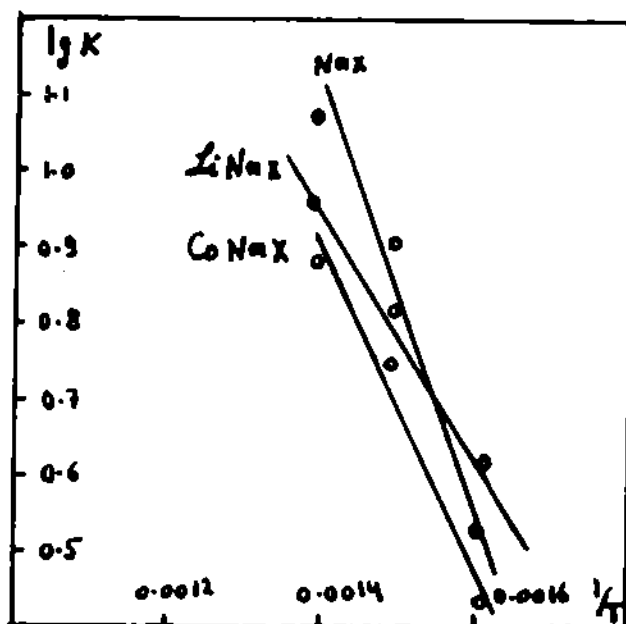


Рис.10

Величины энергии активации, полученные нами, приведены в таблице 12.

Таблица 12.

Образец	Энергия активации, ккал/моль
NaX	12,75
$CoNaX$	10,70
$LiNaX$	7,51

Из таблицы I2 видно, что энергия активации для образцов NaX , $CoNaX$ и $LiNaX$, определенные с помощью уравнения II, хорошо согласуются в величинами, определенными графическим путем.

§ III.2. Кинетика дегидратации этилового спирта на синтетических цеолитах типа γ

С целью установления характера природы катионов на каталитическую активность синтетического цеолита типа γ в реакции дегидратации этилового спирта нами были проведены исследования с Cu , Fe , Ni -замещенными образцами. Степень замещения устанавливалась химическим анализом и для исследованных образцов равнялась: $CuNa\gamma$ - 33%, $FeNa\gamma$ - 41% и $NiNa\gamma$ - 35% /103/.

Выбор этих катионов исходил из тех предпосылок, что они проявляют значительную каталитическую активность во многих реакциях; такая повышенная активность часто связывается с их электронным строением.

Результаты дегидратации этилового спирта на цеолитах $Na\gamma$, $CuNa\gamma$, $FeNa\gamma$ и $NiNa\gamma$ приведены на рисунках II, I2, I3 и I4 соответственно.

Сравнение этих результатов показано на рисунках I5, I6 и I7 в температурном интервале $300^{\circ} \div 400^{\circ}C$. Как видно, экспериментальные данные показывают, что при $t = 300^{\circ}C$ (рис. I5), каталитическая активность $CuNa\gamma$ цеолита преобладает над активностью $FeNa\gamma$ и $NiNa\gamma$ цеолитов

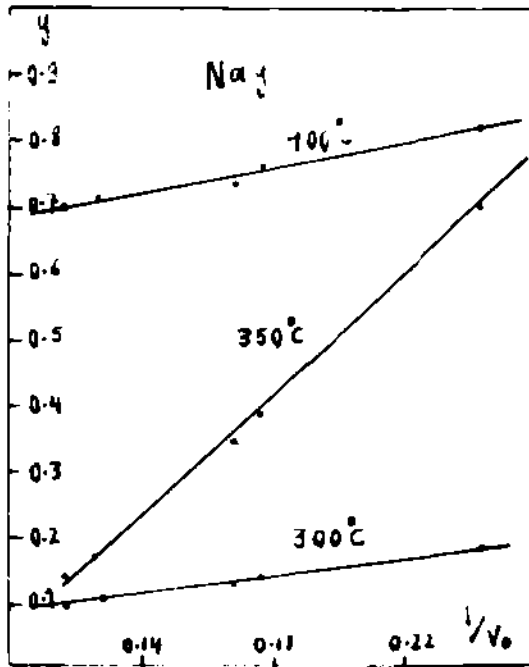


Рис. II

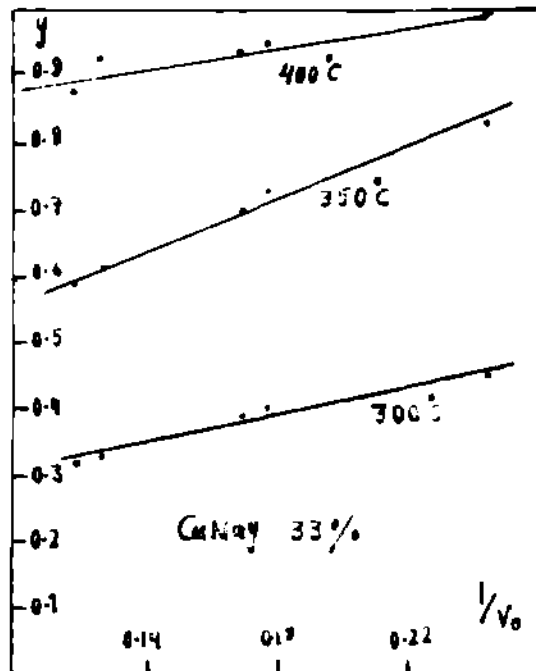


Рис. I2

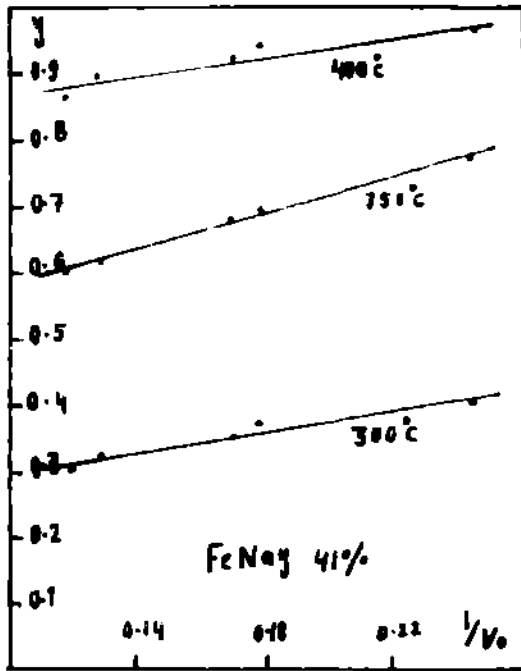


Рис. 13

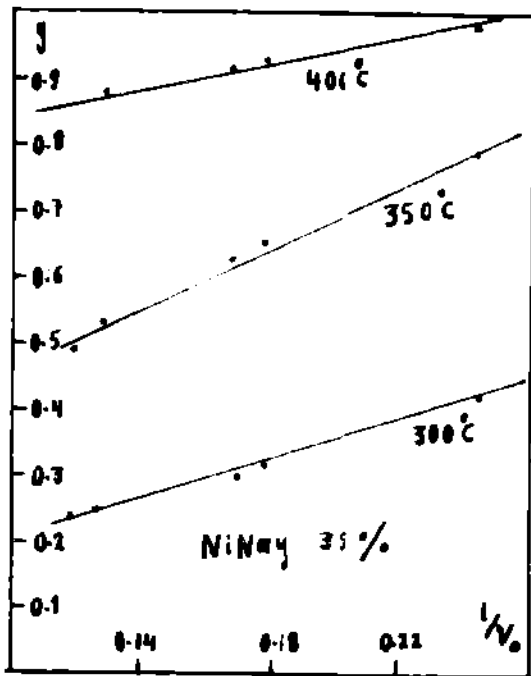


Рис. 14

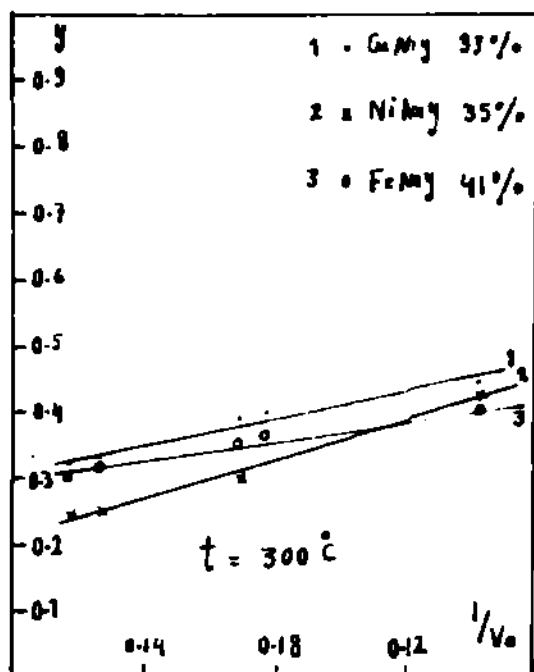


Рис. 15

($\text{CuNaу} > \text{FeNaу} > \text{NiNaу}$). При $t = 350^\circ\text{C}$ (рис.16) $\text{CuNaу} > \text{FeNaу} \gg \text{NiNaу}$, а при $t = 400^\circ\text{C}$ все образцы почти одинаково способствуют протеканию реакции дегидратации (рис.17).

Таким образом видно, что замещение катионов натрия Cu , Fe и Ni -катионами в цеолите Naу заметно увеличивает активность катализатора.

Значения энергии активации, вычисленные по уравнению Аррениуса (II) показывают, что наименьшей энергией активации

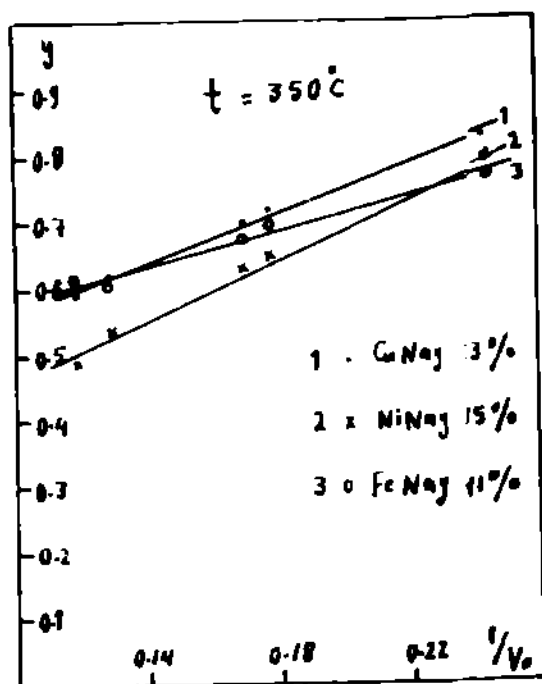


Рис. 16

реакции дегидратации этилового спирта на катионзамещенных цеолитах типа γ характеризуется $\text{Cu Na}\gamma$. Полученные величины энергии активации представлены в таблице 13.

Таблица 13.

Образцы	Энергия активации, ккал/моль
$\text{Na}\gamma$	14,53
$\text{Cu Na}\gamma$ (33%)	11,56
$\text{Fe Na}\gamma$ (41%)	11,93
$\text{Ni Na}\gamma$ (35%)	12,64

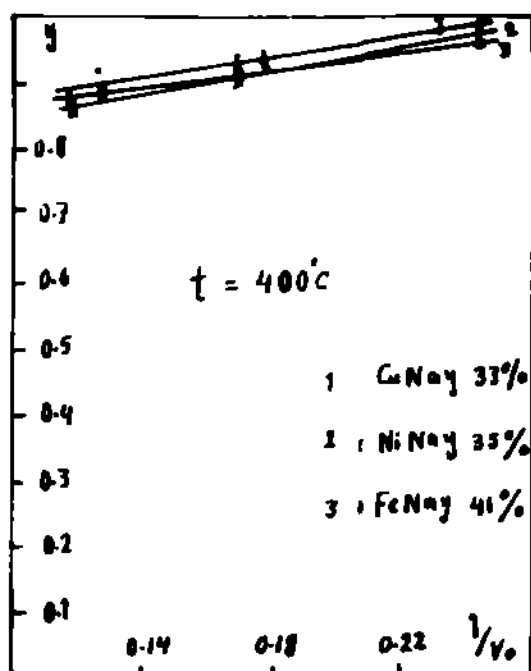


Рис. 17.

Определение энергии активации образцов
графическим путем.

В таблице I4, I5, I6 и I7 приведены величины I/T (столбец 5) и $\lg K$ (столбец 7) в температурном интервале $300^{\circ}\text{--}400^{\circ}\text{C}$ для образцов Naу, CuNaу -33%, FeNaу -41% и NiNaу - 35% соответственно.

На рис. 18 представлены величины $\lg K$ в зависимости от I/T для образцов Naу, CuNaу, FeNaу и NiNaу соответственно.

Таблица 14.

№ п.п.	Образец	$\alpha\%$	$T^{\circ}K$	I/T	K	$\lg K$
1	Na ₂ U	-	573	0,00175	0,87	-0,06
2		-	623	0,00161	2,6	0,41
3		-	673	0,00149	6,0	0,78

Таблица 15.

№ п.п.	Образец	$\alpha\%$	$T^{\circ}K$	I/T	K	$\lg K$
1	Cu Na ₂ U	33	573	0,00175	2,88	0,46
2		33	623	0,00161	6,72	0,83
3		33	673	0,00149	13,30	1,12

Таблица 16.

№ п.п.	Образец	$\alpha\%$	$T^{\circ}K$	I/T	K	$\lg K$
1	Fe Na ₂ U	41	573	0,00175	2,21	0,34
2		41	623	0,00161	5,49	0,74
3		41	673	0,00149	11,64	1,06

Таблица 17.

№ п.п.	Образец	$\alpha\%$	$T^{\circ}K$	I/T	K	$\lg K$
1	NiNa ₂	35	573	0,00175	2,68	0,43
2		35	623	0,00161	6,62	0,82
3		35	673	0,00149	12,89	1,11

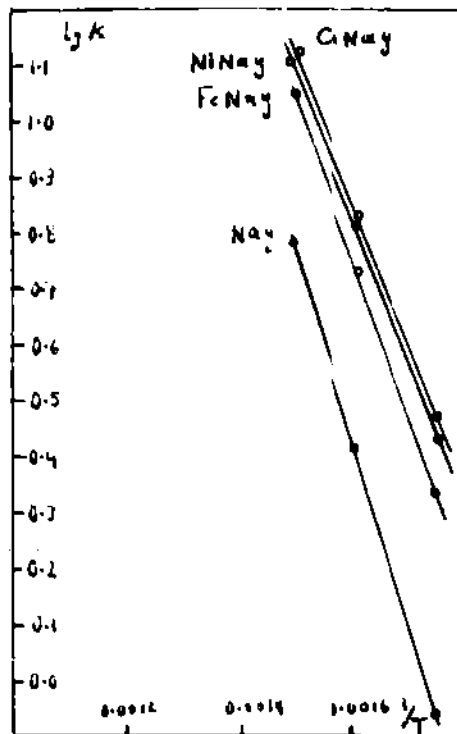


Рис. 18.

Величины энергии активации, полученные нами, приведены в таблице 18.

Таблица 18.

Образцы	Энергия активации, ккал/моль
Na _y	15,0
Cu Na _y 33%	11,42
Fe Na _y 41%	11,88
Ni Na _y 35%	12,33

Таким образом, видно, что энергия активации для образцов Na_y, Cu Na_y - 33%, Fe Na_y - 41% и Ni Na_y - 35%, определенные с использованием уравнения II, хорошо согласуются с величинами, определенными графическим путем.

С целью установления характера влияния степени замещения на каталитическую активность цеолитов типа у вместе с 0,33Cu Na_y, 0,35Ni Na_y и 0,41Fe Na_y, нами были изучены каталитические свойства 0,47Cu Na_y, 0,58Ni Na_y и 0,56Fe Na_y /102/, результаты которых представлены на рисунках 19, 20 и 21 соответственно. Сравнение этих результатов представлено на рисунках 22, 23 и 24, что показывает следующее: при $t = 300^{\circ}\text{C}$ (рис. 22) каталитическая активность Cu Na_y цеолита преобладает над активностью Fe Na_y и Ni Na_y цеолитов (Cu Na_y > Fe Na_y > Ni Na_y).
 При 350°C Cu Na_y > Fe Na_y >> Ni Na_y (рис. 23).

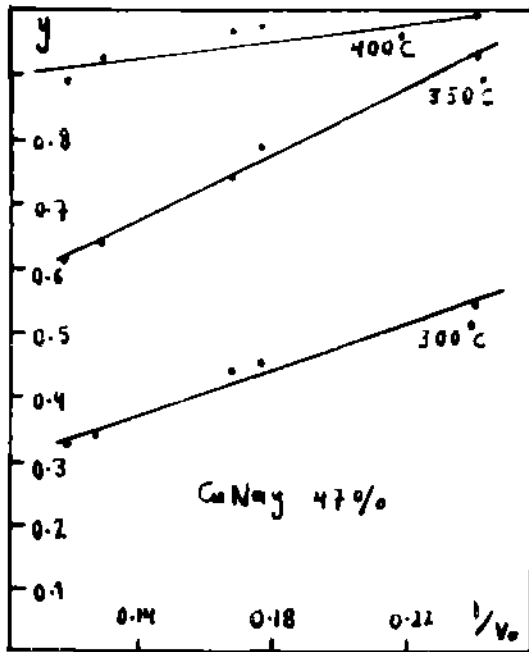


Рис. 19

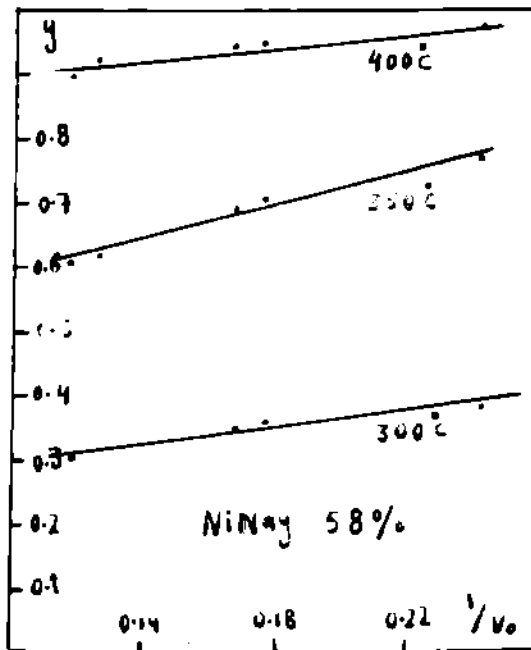


Рис. 20

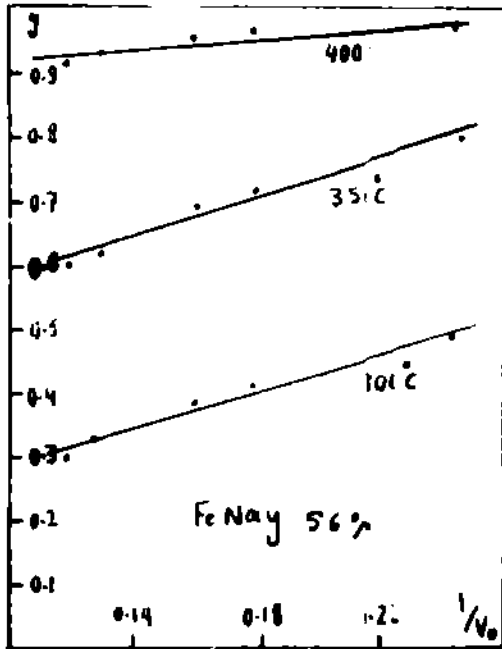


FIG. 21

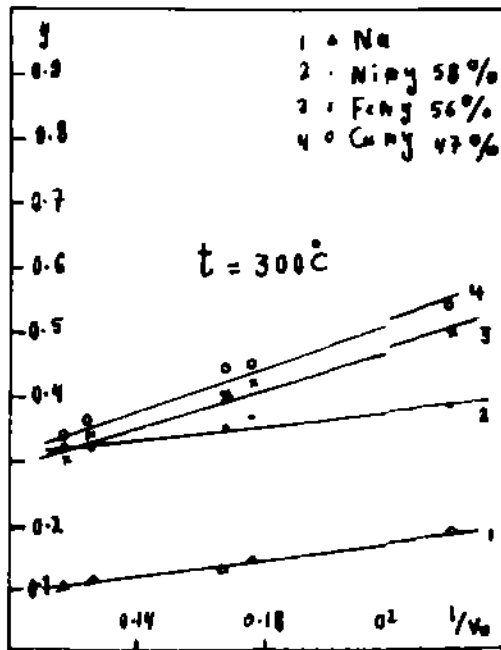


Рис. 22

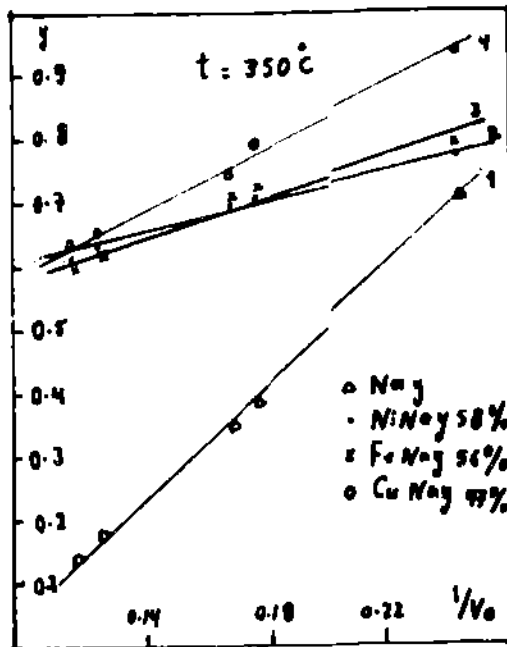


Рис. 23

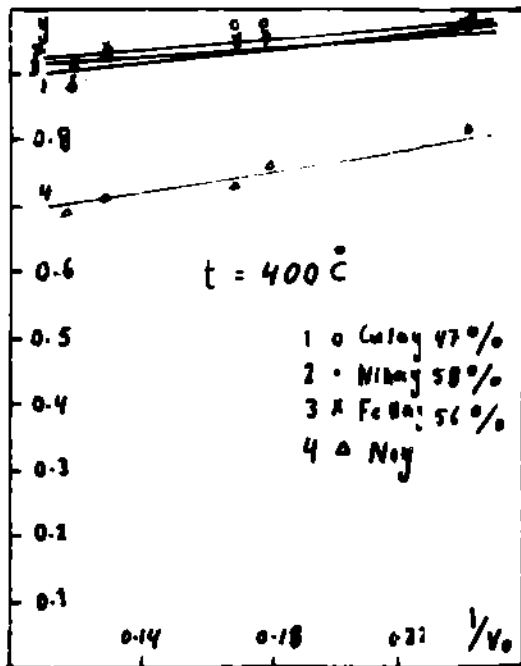


Рис. 24

При $t = 400^{\circ}\text{C}$ (рис. 24) все образцы почти одинаково способствуют протеканию реакции дегидратации.

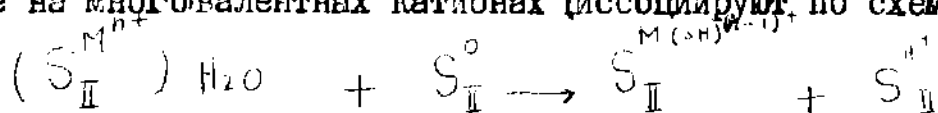
Таким образом, видно, что замещение катионов натрия Cu , Fe и Ni -катионами в цеолите NaY заметно увеличивает активность катализатора. Значения энергии активации, вычисленные по уравнению Аррениуса, показывают, что наименьшей энергией активации реакции дегидратации этилового спирта характеризуется CuNaY . Полученные величины энергии активации приведены в таблице 19.

Влияние (модифицирования) цеолитов Cu , Fe и Ni - катионами на каталитическую активность особенно заметно проявляется при низких температурах. По-видимому, введение этих катионов в структуру кристаллов цеолитов способствует увеличению количества активных центров (если принять, что каталитическая активность обуславливается кислотными центрами /I04, I05/ или проявлению качественно новых центров, обусловленных специфичной структурой электронной оболочки катионов, имеющих характерные электроны. В обоих случаях на каталитическую активность цеолитов благоприятно влияет поливалентность катионов.

Таблица 19.

Образцы	Энергия активации, ккал/моль
Cu Na y 47%	10,1
Fe Na y 56%	11,3
Ni Na y 58%	11,7

Вопрос о причине повышения каталитической активности цеолитов при их модифицировании многовалентными катионами в литературе широко освещается. Показано, что при замещении ионов натрия многовалентными катионами металлов общее количество катионов в элементарной ячейке цеолитов уменьшается, появляются центры, занятые катионами и свободные от них /I06, I07/. При термообработке катализаторов молекулы воды, адсорбированные на многовалентных катионах диссоциируют по схеме:



и образуются структурные гидроксильные группы, которые выступают как кислотные центры типа Бренстеда. Участки, занятые многовалентными катионами и несущие избыточный положительный заряд, могут выступать как Льюисовские кислотные центры.

Определение энергии активации графическим путем.

В таблицах 20, 21 и 22 приведены величины I/T (столбец 5) и $\lg K$ (столбец 7) в температурном интервале: 300°C , 350°C и 400°C для образцов $0,47 \text{ CuNa}_2$, $0,58 \text{ NiNa}_2$ и $0,56 \text{ FeNa}_2$ соответственно.

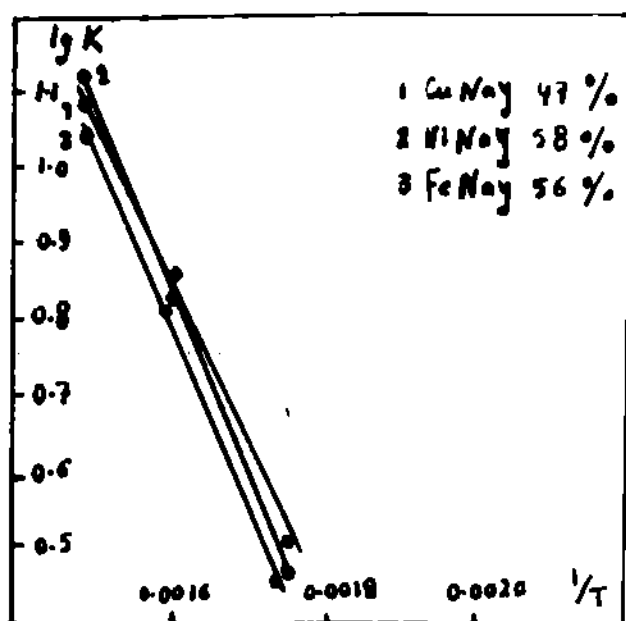


Рис. 25

Таблица 20.

№ п.п.	Образец	α %	T°K	I/T	K	lg K
1	CuNa ₂	47	573	0,00175	3,21	0,505
2		47	623	0,00161	7,20	0,857
3		47	673	0,00149	12,06	1,08

Таблица 21.

№ п.п.	Образец	α %	T°K	I/T	K	lg K
1	NiNa ₂	58	573	0,00175	2,87	0,46
2		58	623	0,00161	6,98	0,84
3		58	673	0,00149	13,20	1,12

Таблица 22.

№ п.п.	Образец	α %	T°K	I/T	K	lg K
1	FeNa ₂	56	573	0,00175	2,93	0,466
2		56	623	0,00161	6,80	0,832
3		56	673	0,00149	12,67	1,04

На рис.25 представлены величины $\lg K$ в зависимости от $1/T$ для образцов 0,47 CuNaY , 0,58 NiNaY и 0,56 FeNaY соответственно. Величины энергии активации, полученные нами, приведены в таблице 23.

Таблица 23

Образцы	Энергия активации, ккал/моль
0,47 CuNaY	10,7
0,56 FeNaY	11,1
0,58 NiNaY	11,9

Сравнение полученных результатов показало, что каталитическая активность увеличивается с увеличением степени замещения катионов.

В литературе широко освещен вопрос о влиянии $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ соотношения на каталитическую активность синтетических цеолитов.

С целью установления характера вышеуказанного влияния нами сопоставлены экспериментальные данные, полученные для NaX и NaY цеолита, которые приведены на рис.26.

График показывает, что при $t = 350^\circ\text{C}$ каталитическая активность цеолита NaX значительно превышает активность

NaY . Повышение температуры сглаживает разницу. При низкой температуре ($t = 350^\circ\text{C}$) превосходство NaX цеолита вероятно можно объяснить большим содержанием алюминия, спо-

способствующего образованию каталитически активных центров, обуславливающих дегидратацию этилового спирта.

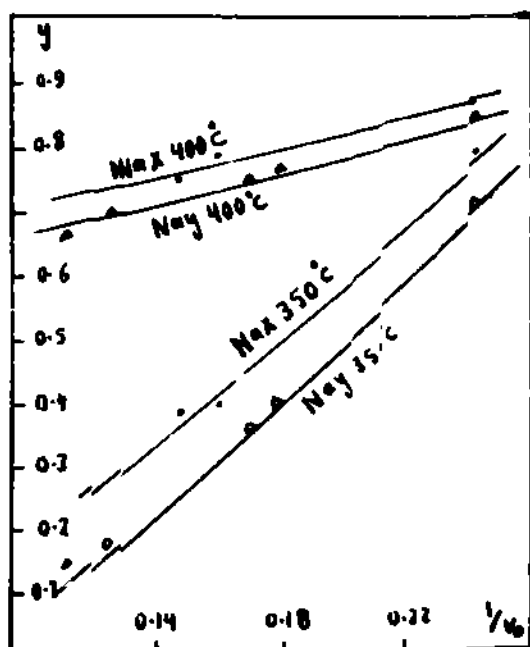


Рис. 26.

§ III.3. Кинетика дегидратации этилового спирта на синтетическом цеолите типа L.

Особый интерес вызывает изучение каталитической активности цеолита типа *L*. Этот цеолит характеризуется высоким содержанием кремния. Повышенная кислото- и термостойкость, своеобразие структуры открывают перспективы его применения в катализе. В работе /108/ были исследованы каталитические

свойства катионообменных форм цеолита типа L (KL , NH_4L и CaL). Исследователи при помощи микрореактора изучали крекирующую способность вышеуказанных образцов в отношении изопропилбензола. Экспериментальные результаты показали, что NH_4L цеолит характеризуется высокой каталитической активностью, CaL - значительно меньшей активностью, а KL цеолит является неактивным. С целью изучения дегидратирующей способности цеолита типа L нами была исследована дегидратация этилового спирта на лантанзамещенном цеолите типа KL (80% $LaKL$) /103/.

Результаты дегидратации этилового спирта на 80% $LaKL$ цеолите в температурном интервале $300^{\circ}-400^{\circ}C$ представлены на рис. 27.

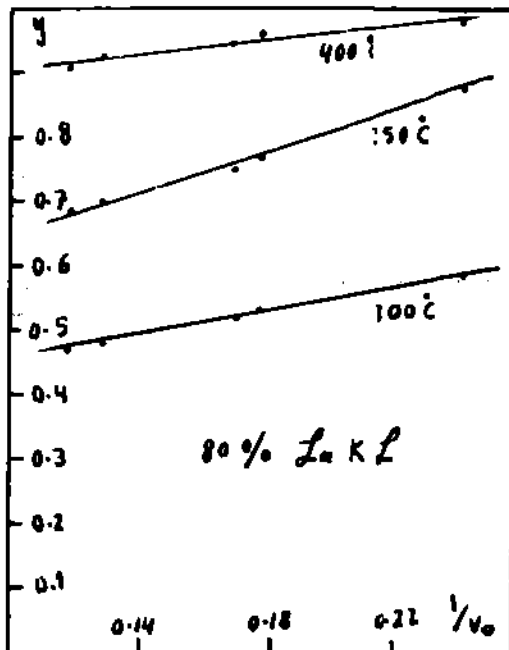


Рис. 27.

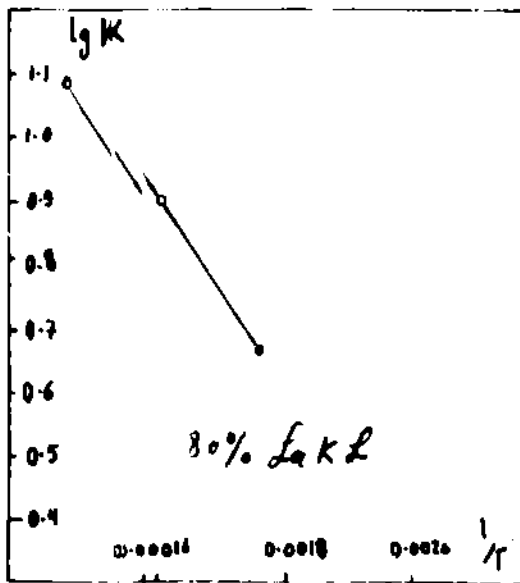


Рис. 28.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ .

На основании полученных экспериментальных результатов можно отметить следующие подытоживающие выводы:

I. Кинетика дегидратации этилового спирта на синтетических цеолитах типа X .

Было найдено, что при сравнительно низких температурах ($t = 350^{\circ}\text{C}$) и высоких скоростях подача реагентов LiNaX проявляет более высокую активность, чем NaX и CoNaX ($\text{LiNaX} > \text{NaX} > \text{CoNaX}$). Повышению температуры сопутствует значительный рост активности образцов NaX и CoNaX . При 450°C температуре и малых скоростях каталитическая активность CoNaX достигает максимальной величины, и осуществляется полное превращение поданного реагента. По-видимому, для полного проявления каталитической способности кобальтзамещенного цеолита требуются некоторые оптимальные условия - малые скорости подачи реагентов. При малых скоростях вероятность осуществления контакта молекул реагента с каталитически активными катионами кобальта, находившихся в труднодоступных позициях в глубине кристалла цеолита, увеличивается.

При высоких скоростях катионы кобальта препятствуют перемещению молекул реагента к тем катионам кобальта, которые расположены в глубине кристалла - часть катионов не участвует в каталитическом процессе.

Повышенная чувствительность каталитической активности

CoNaX цеолита к росту температуры и особенно к величинам скоростей, по-видимому, обусловливается природой (сравнительно

большими размерами иона, строением d -электронного слоя и т.д.) катиона кобальта.

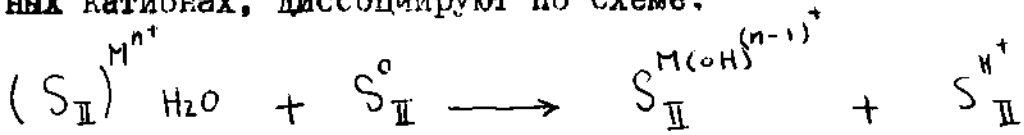
II. Кинетика дегидратации этилового спирта на синтетических цеолитах типа γ .

а) Экспериментальные данные показывают, что при $t = 300^\circ\text{C}$ каталитическая активность $\text{CuNa}\gamma$ цеолита преобладает над активностью $\text{FeNa}\gamma$ и $\text{NiNa}\gamma$ цеолитов ($\text{CuNa}\gamma > \text{FeNa}\gamma > \text{NiNa}\gamma$), при $t = 350^\circ\text{C}$ $\text{CuNa}\gamma > \text{FeNa}\gamma \gg \text{NiNa}\gamma$, и при $t = 400^\circ\text{C}$ все образцы почти одинаково способствуют протеканию реакции дегидратации.

б) Влияние модифицирования цеолитов Cu , Fe и Ni -катионами на каталитическую активность особенно заметно проявляется при низких температурах. По-видимому, введение этих катионов в структуру кристаллов цеолитов способствует увеличению количества активных центров (если принять, что каталитическая активность обуславливается кислотными центрами /104,105/) или появлению качественно новых центров, обусловленных специфической структурой электронной оболочки катионов (н.п. характерные d -электроны). В обоих случаях на каталитическую активность цеолитов благоприятно влияет поливалентность катионов.

Вопрос о причине повышения каталитической активности центров при их модифицировании многовалентными катионами в литературе широко освещается. Показано, что при замещении ионов натрия многовалентными катионами металлов общее количество катионов в элементарной ячейке цеолитов уменьшается, появляются центры, занятые катионами и свободные от них /106,107/. При термообработке катализаторов молекулы воды, адсорбированные на многовалент-

ных катионах, диссоциируют по схеме:



и образуются структурные гидроксильные группы, которые выступают в роли кислотных центров типа Бренстеда. Участки заняты мновалентными катионами, несущими избыточный положительный заряд, и могут выступать как Льюисовские кислотные центры.

в) Сравнение полученных результатов показывает, что каталитическая активность увеличивается с повышением степени замещения катионов.

г) В литературе широко освещен вопрос о влиянии SiO_2/Al_2O_3 соотношения на каталитическую активность синтетических цеолитов. В нашей работе было найдено, что при $t = 350^\circ C$ каталитическая активность цеолита NaX значительно превышает активность NaY . Повышение температуры сглаживает разницу. При низкой температуре ($t = 350^\circ C$) превосходство NaX цеолита вероятно можно объяснить большим содержанием алюминия, способствующего образованию каталитически активных центров, обуславливающих дегидратацию этилового спирта.

Ш. Кинетика дегидратации этилового спирта на синтетических цеолитах типа L .

Полученные результаты показывают, что 80% $LaKLa$ цеолит проявляет высокую каталитическую активность и характеризуется высокой селективностью в реакции дегидратации этилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Эйтель. Физическая химия силикатов. Изд.ИИ, Москва, 1962, 657.
2. H. Beville, Compt. Rend., 54, 324, 1862.
3. K. L. Barrer, J. Chem. Soc., 2158, 1948
4. K. L. Barrer (et al.) Ibid, 1959, Jan. p. 195.
5. В. Брегг, Г. Кларингб/мл. Кристаллическая структура минералов. Изд. "Бир", Москва, 1967.
6. B. V. Smith, Int. Mineralogy, Abstr., Third general meeting Assoc. Amer., 1963, I, 281.
7. А.А. Дубинин. Синтетические цеолиты. Изд. АН СССР, 1962, 86.
8. А.А. Дубинин, С.И. Дданов, Е.Г. Мухомовская, Н.О. Муршма, Э.С. Полстянов, И.С. Сакавов, Е.А. Шшаков. Изд. АН СССР, 1964, 9, 1873.
9. B. V. Bressk, J. chem. Educ., 1964, 41, (2), 678.
10. Г.В. Килишвили, Сб. "Адсорбционные хроматографические свойства цеолитов". Изд. "Мениереба", Тбилиси, 1972.
11. B. V. Bressk, H. M. Flanigan, Molecular sieves. Ed. by B. V. Bressk. London, 1968, 47.
12. K. L. Barrer, H. V. Villiger, Z. Kristallogr., 128, 352, 1969.
13. K. L. Barrer, H. Villiger, Z. Krist., 1969, 128, 676, 362.
14. Т.Г. Андроникашвили, Докторская диссертация, Тбилиси, 1971.
15. B. V. Bressk, G. C. Eversole, H. M. Milton, T. H. Reed, J. L. Tomes, J. Am. chem. soc., 1956, 78, 5963.
16. В.А. Федоров, А.В. Толмачев, Г.М. Панченков, ЖХ, 1964, 38, 5, 2248.
17. С.Е. Малашевич, С.А. Лезина, Г.Ф. Ермоленко. Ионнообмен и сорбция из растворов. Изд. АН БССР, Минск, 1968, 15.
18. А.А. Толмачев, В.А. Федоров, ЖХ, 1965, 39, 9, 2259.

19. В.Ф.Ермоленко, С.А.Лерина, Л.Н.Милашевич, Докл.АН СССР, 1963,7,II,756.
20. H.M.Bagger, L.V.C.Rees, M.Shamsuzzona, J. Inorg.Nucl.chem. 1966,28,2,269.
21. H.S.Sherry, J.phys.chem.1966,70,4,1158.
22. Л.Б.Ашев, J. Inorg.a.nucl.chem.27,885,1965.
23. К.В.Топчиева, Б.В.Романовский. Современные проблемы физической химии, т.4, Изд. МГУ,1970,407.
24. К.В.Топчиева, Х.Б.Миначев, Л.И.Пигузова, Б.В.Романовский, Л.И.Гаранин, М.И.Исаков, Хо Шя Тхоанг, А.С.Витухина. Тр.ЛД Международного конгресса по нефти,Мехико,1967,379.
25. С.Н.Жданов, А.В.Киселев, В.И.Лыгин, Г.И.Титова. ЖХ,41, 1341,1966.
26. С.Н.Жданов, А.В.Киселев, В.И.Лыгин, М.Е.Овсепья,Г.И.Титова. ЖХ,39,2454,1965.
27. Hughes G.K.white H.M.J.ph.chem.71,2192,1967.
28. Т.Кисидзава, Х.Хаттори, Т.Усману, Т.Сива. Препринты IV Международного конгресса по катализу, №55,М., ВИИТИ,1968.
29. Л.А.Игнатьева, И.Ф.Московская, В.Л.Оппенгейм, А.А.Сломакина, К.В.Попуева. "Кинетика и катализ" 9,135,1963.
30. Ward J.M. J.Catalysis,10,34;11,238,251,259,1963.
31. Bitterhoeven J.B.,Christner E.G.,Hall W.K.J.phys.chem. 69,2117,1965.
32. Szymanski H.A.,Stamires D.N.,Lynch G.P. J.opt.Soc.Amer. 50,1323,1960.
33. Crater J.L.,Lucches P.J.,Yates D.J. J.phys.chem.68,1385, 1964.

34. Дж.А. Рабо, К.А. Энджелл, В. Шомейкер. Препринты IV Международного конгресса по катализу, №54, ВИТИИ, 1968.
35. Ward J.M. J. phys. chem. 72, 4211, 1968.
36. Х.М. Миначев, Я.И. Исаков. Докл. АН СССР, 170, 99, 1966.
37. Х.М. Миначев, Кинетика и катализ. т. II, 1972, 413.
38. Х.М. Миначев, В.И. Гаранин, Я.И. Исаков. Успехи химии, 35, 2151, 1966.
39. E.V. Denuto, P.S. Lendis. Advances in Catalysis, 18, 259, 1968.
40. G.T. Kerr, G.C. Johnson. J. phys. chem. 64, 381, 1960
41. W.V. Addison, A. Walton, J. chem. Soc., 4741, 1961.
42. А.Л. Агудо, Ф.Р. Баджек, Ф.С. Стоун, IV Международный конгресс по катализу, Москва, 1968.
43. Х.М. Миначев, О.Ф. Шуклина, М.А. Марков, Р.В. Дмитриев. Нефтехимия, 8, 37, 1968.
44. Х.М. Миначев, В.И. Гаранин, Т.А. Исакова, В.В. Харламов. Изв. АН СССР, сер. химич., 481, 1969.
45. P.E. Pickert, J.A. Rebo, B. Dempsey, V. Schomeker, proc. 3rd Intern. Congress, Catalysis, I. Amsterdam, 1964, p. 714.
46. J.A. Rebo, P.E. Pickert, D.N. Staires, J.E. Waule, Actes du 1^{er} Congress, Catalysis, I. Amsterdam, 1964, p. 714.
47. Х.М. Миначев, Я.И. Исаков, В.И. Гаранин. Нефтехимия, 6, 53, 1966.
48. Х.М. Миначев, Я.И. Исаков. Докл. АН СССР, 170, 99, 1966.
49. Х.М. Миначев, Я.И. Исаков. Изв. АН СССР, сер. химич., 943, 1968.
50. Х.М. Миначев, Р.В. Дмитриев. Изв. АН СССР, сер. химич. 124, 1968.
51. Shao B., Tung H. McIninch, J. Catalysis, 18, 166, 1968.

52. P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Lendis, J. Catalysis, 5, 484, 1966
53. Б. В. Роменовский, Хо Ши Тхоанг, К. В. Топчьева, Л. И. Пичугова, Кинетика и катализ, 7, 811, 1966.
54. H. Matsumoto, Y. Morita, J. Chem. Soc. Japan. Indust. chem. Soc., 71, 1496, 1968.
55. Лх. Рабо, Ч. Л. Эндзеля, В. Шомейкер, IV Междунар. конгресс по катализу, Москва, 1968, препринт доклада №54.
56. V. J. Frilette, G. M. Munns, Jr. J. Catalysis, 4, 504, 1965.
57. pat. USA 3240697; C. A. 64, 16054c, 1966.
58. K. V. Torchieva, Kh. M. Minachev, L. I. Pichugova, B. V. Romanovsky et al. Proc. 7th World Petroleum Congress, 5, 379, 1967.
59. P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Lendis, J. J. Wise, J. Catalysis, 5, 81, 1966.
60. D. A. Nickson, S. M. Csicsery, J. Catalysis, 11, 27, 1968.
61. P. L. Weisz, J. N. Miale, J. Catalysis, 4, 527, 1965.
62. J. N. Miale, H. Y. Chen, P. B. Weisz, J. Catalysis, 6, 278, 1966.
63. А. А. Спозаркина, И. Ф. Московская, К. В. Топчьева. Кинетика и катализ, 8, 614, 1967.
64. R. C. Hurreford, J. W. Ward, J. Catalysis, 13, 316, 1969.
65. Л. И. Пичугова, Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд. "Наука", 1965, 383.
66. P. B. Weisz, V. J. Frilette, J. phys. chem., 1960, 3, 44, 382.
67. A. H. Keough, L. B. Sand, J. Amer. chem. soc., 1961, 16, 83, 3536.
68. F. Wolf, A. Losse, Chem. Ing. Techn., 1961, 33, 6, 442.
69. Американский патент, 1961, 2916437.
70. B. A. Solomon, P. A. Lefrancois, Rev. Revent. USA pat., 1962, 33, 1, 42.

71. Petr. Refiner, 1962, 5, 284.
72. V. J. Frilette, P. B. Weisz, R. L. Golden. J. Catalysis, 1962, 1, 4, 301
73. I. M. Schwab, K. Sieb, Z. Naturforsch., 1963, 18a, 164.
74. P. B. Weisz, V. J. Frilette, R. W. Leetman, E. V. Mower. J. Catalysis, 1962, 1, 307.
75. Французский патент, 1962, 1310520.
76. Американский патент, 1961, 2962435.
77. Методы анализов нефтей и нефтепродуктов. Сб. ВНИИ НП, ГТТИ, 1955.
78. Л. И. Пигузова, С. В. Витухина. Хим. и технол. топлив и масел. 1965, 6, 17.
79. К. В. Топчиева, В. В. Романовский и др. ДАН СССР, 1965, 149, 3, 644.
80. В. К. Галич, К. Т. Голубенко и др. в сб. "Синтетические цеолиты" Изд. АН СССР, 1962, 267.
81. В. К. Галич и др. Нефтехимия, 1962, 2, 193.
82. Л. И. Пигузова и др. Авторская заявка № 845213/23 от 4 июля 1964 г.
83. К. В. Топчиева, Н. Г. Борескова, Л. И. Пигузова. Цеолиты, их свойства и применение. Изд. АН СССР, 367, 1965.
84. Г. В. Цицелишвили, Ш. И. Сидамонидзе, Ш. А. Зедгелидзе. ДАН СССР, 1963, 153, 6, 1395.
85. Американский патент, 1961, 2971904.
86. Oil & Gas J. 1959, 57, 27, 54.
87. В. К. Долгов. Катализ в органической химии. Госхимиздат., Л., 1959, 554.
88. Х. А. Миначев, В. И. Гаранин, Л. И. Пигузова, А. С. Витухина. Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 7, III 6.

89. Х.М.Миначев, В.И.Гаранин, Я.И.Исаков. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, изд. АН СССР, 374, 1965.
90. J. A. Rabo, R. E. Pichert, D. Stambires, J. Boyle, Доклады Конгресса по катализу, Мериленд, 1960, 2, 2055.
91. J. A. Rabo, R. E. Pichert, R. L. Mayn, Ind. Eng. Chem., 1961, 53, 9, 733
92. Американский патент, 1961, 3013990.
93. З.В.Грязнова. Современные проблемы физической химии, т.4, изд. МГУ, 1970, 443.
94. А.И.Кукина, А.А.Балацкий. Практикум по органическому катализу. Изд. МГУ, 1966.
95. Практические работы по физической химии, часть II, 25, Москва, 1963. (ред. Я.И.Герасимов).
96. Ш.И.Сидамонидзе, Г.В.Цицишвили, З.П.Цицишладзе. Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов. Изд. "Мецниереба", Тбилиси, 1972, 184.
97. Х.М.Миначев, В.И.Гаранин, Я.И.Исаков, А.И.Бигузова, А.С.Витухина. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд. "Наука" 1965, 374.
98. Ann. J. Hattox, Ann. R. Acad. Serat., 29, 04607, 1959.
99. З.П.Цицишладзе, Г.В.Цицишвили, Ш.И.Сидамонидзе. Кинетика и катализ, 10, 1969, 667.
100. Г.П.Цицишвили, Ш.И.Сидамонидзе, З.П.Цицишладзе. Сообщение АН СССР, 66, 1972, 85.
101. Вафия эль Саид. Труды ТГУ, т. В. , 1975, в печати.
102. Вафия эль Саид. Сообщения АН СССР, т. 77, №1, 1975.
103. Вафия эль Саид, Труды ТГУ, 1975 , в печати.
104. Т.Бремер, Ф.Х.Штайберг, М.В.Топчиева, В.В.Романовский. Кинетика и катализ, т. XII, вып. 5, 1971, стр. 1220-1223.

105. D.E. Bryant, a.J. Kerenish. J.Catal. 8, 1967, 8-13.
106. P.E. Pickrem, J.A. Rabo, E. Demsey, V. Schomaker, proc. 3rd Inter. Congress Catalysis, I, Amsterdam, 1964, p. 714.
107. P.E. Pickert, J.A. Rabo, E. Demsey, Schomaker - Proc. 3rd Intern. Congress Catalysis, I, Amsterdam, 1964, p. 714.
- А.Л.Клячко-Гурвич, А.Т.Худнев, А.М.Рубинштейн. ДАН СССР, 177, 1979, 1967.
108. Yoichi Mishimura, Misoshi Takahashi, Bulletin of the Japan petroleum Institute, v. 13, N 2, November 1971.