

Ордена Леніна і ордена Дружби народів  
Академія наук України  
Ордена Трудового Червоного Прапора Інститут  
фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського

На правах рукопису

Волошина Клія Генадіївна

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ АТОМІВ КРЕМНІЮ ТА АЛЮМІНІЮ  
В КАРКАСІ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОЖАЗИТУ

02.00.04 - фізична хімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1993

ДБ 28828

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00802950 (0)

Робота виконана в ордену Трудового Червоного Прапора  
Інституті фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського  
Академії наук України

Науковий керівник -  
доктор хімічних наук Ф.М.Бобонич

Офіційні опоненти:  
доктор хімічних наук, професор М.П.Самченко  
кандидат хімічних наук М.А.Овраменко

Провідна організація - Інститут колоїдної хімії та хімії води  
імені А.В.Думанського АН України

Захист відбудеться " 18 " січня 1993 р. о 14<sup>00</sup> год.  
на засіданні Спеціалізованої ради Д 016.13.01  
при ордену Трудового Червоного Прапора Інституті фізичної хімії  
ім. Л.В.Писаржевського АН України,  
252028, Київ-28, проспект Науки, 31

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ІФХ АН України  
Автореферат розіслано " 16 " грудня 1993 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої ради  
доктор фіз.-мат. наук, професор

*Е.М.Король*

Е.М.Король

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення закономірностей зміни адсорбційних, каталітичних та іонообмінних властивостей цеолітів в залежності від хімічного складу та будови їх каркасу є одним з основних напрямків дослідження кристалічних алюмосилікатних молекулярних сит.

Сучасні уявлення про зв'язок між хімічним складом каркасу цеолітів (Si/Al) та їх фізико-хімічними властивостями базуються переважно на результатах дослідження молекулярних сит з порівняно невеликими значеннями співвідношення Si/Al; їх використання для прогнозування властивостей висококремнеземних цеолітів не завжди можливе. Таким чином, розвиток уявлень про причини та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей цеолітів в залежності від складу їх каркасу зумовлює актуальність дослідження фоказиту - одного з небагатьох промислових типів цеолітів, для якого існують широкі можливості регулювання хімічного складу - від низькокремнеземної модифікації (Si/Al=1) до різновидів, що практично не містять алюмінію.

Мета роботи: встановлення впливу співвідношення атомів кремнію та алюмінію в каркасі фоказиту на його адсорбційні властивості, термостійкість, кислотостійкість, іонообмінну селективність стосовно катіонів калію та кальцію і каталітичну активність в реакції конверсії етилену, з'ясування закономірностей процесів гідратації-дегідратації цеолітів в різних умовах.

Наукова новизна. Вперше проведено систематичне дослідження впливу співвідношення Si/Al, що змінюється в широкому інтервалі (1 - 42), на термостійкість, іонообмінну селективність, кислотостійкість каркасу та алюмоокисневих тетраєдрів фоказиту. Виявлено та пояснено зв'язок термостійкості висококремнеземних фоказитів з пористою структурою кристалів, екстремальні залежності іонообмінної селективності, а також каталітичної активності від співвідношення атомів кремнію та алюмінію в каркасі фоказиту. Визначено структуру мезопор висококремнеземних модифікацій фоказиту. Встановлено закономірності гідратації висококремнеземних фоказитів і процесу термопрограмованої дегідратації цеолітів, що відрізняються за хімічним складом та щільністю каркасу.

Практична цінність. Результати роботи розширюють та поглиблюють уявлення про фактори, що визначають термостійкість, іонообмінну селективність, гідрофільність, кислотостійкість, ефективність використання в адсорбційній системі охолодження, а також

особливості термічної дегідратації фожазитів. Виявлено підвищену каталітичну активність фожазиту з співвідношенням  $Si/Al=6$  в реакції конверсії етилену.

Синтезовані висококремнеземні модифікації фожазиту можна використати для дослідження такої важливої проблеми, як вплив природи адсорбтиву та хімічного складу адсорбенту на випаровування капілярноконденсованих рідин під дією сили розтягування.

Розроблено ефективний спосіб одержання холоду адсорбційним методом з використанням кристалічного алумофосфату  $AlPO_4-18$ .

#### Основні положення, що виносяться на захист:

- закономірності зміни іонообмінної селективності фожазиту стосовно катіонів калію та кальцію в залежності від хімічного складу кристалів ( $Si/Al$ );

- закономірності зміни температурного інтервалу програмованої дегідратації цеолітів, що відрізняються за хімічним складом та щільністю каркасу;

- кількісна характеристика зв'язку між формов ізотерми гідратації фожазитів та хімічним складом їх каркасу;

- уявлення про причини зниженої термостійкості висококремнеземних фожазитів, що характеризуються наявністю мезопор, та структуру мезопор;

- спосіб підвищення продуктивності адсорбційної системи охолодження.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на ХХМ конференції молодих дослідників ІФХ АН УРСР (Київ, 1989), на міжнародній конференції "Отримання, вивчення та застосування синтетичних цеолітів" (Тбілісі, 1990), на VII Міжнародній конференції з теоретичних питань адсорбції (Звенигород, 1991), на сесії Наукової Ради з адсорбції Російської АН (Юрмала, 1992).

Публікації. Основний зміст роботи відображено в 7 статтях.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційну роботу викладено на 160 сторінках. Вона складається з п'яти глав, вступу, завершення та висновків, вміщує 19 рисунків, 17 таблиць, список літератури.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Глава 1 присвячена аналізу літературних даних, що стосуються термостійкості структури та кислотних центрів фожазиту, селективності катіонного обміну, адсорбційно-десорбційних та каталітичних властивостей цеолітів, а також кислотостійкості каркасу та алумокисневих тетраєдрів залежно від співвідношення  $Si/Al$  в їх каркасі.

В главі 2 описано об'єкти та методи експериментального дослідження. Розв'язання поставлених в роботі завдань проводилось шляхом вивчення зразків промислового жоказиту ( $Si/Al=1.25-2.70$ ), а також його висококремнеземних модифікацій, одержаних методом обробки синтетичного жоказиту  $NaY$  ( $Si/Al=2.65$ ) парами тетрахло-риду кремнію при підвищених температурах. Катіонзаміщені форми зразків отримували шляхом іонного обміну.

Кристалічність синтезованих висококремнеземних форм жоказиту оцінювали за допомогою рентгенівського аналізу. Дифрактограми записували на дифрактометрі ДРОН-3М.

Адсорбційно-десорбційні властивості вивчали в вакуумній установці з пружинними терезами Мак-Бена-Бакра. Аналіз ізотерм адсорбції проводили за рівнянням теорії об'ємного заповнювання мікропор (ТОЗМ).

Дериватографічний аналіз зразків цеолітів проводили за допомогою приладу ОД-102.

Термостійкість та кислотостійкість досліджених зразків вивчено адсорбційним методом та методом дифракції рентгенівського проміння.

З метою отримання інформації про кислотність поверхні цеолітів застосовували метод ІЧ-спектроскопії та термопрограмованої десорбції аміаку (ТПДА). ІЧ-спектри реєстрували при кімнатній температурі на спектрофотометрі *Specord IR-75* в діапазоні  $4000-400$   $cm^{-1}$ . Спектри ТПДА записували на хроматографічній установці з детектором по теплопровідності.

Під час досліджень проводили визначення вмісту  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  в розчинах методами емісійної фотометрії полум'я (фотометр ПФМ), комплексометричного титрування з використанням трилону Б, атомно-адсорбційної спектроскопії (ААС-3). Ступінь розкладу  $NH_4$ -іонів в цеолітах визначали методами відгону аміаку та дериватографії.

Досліди по конверсії етилену в вищі вуглеводні в присутності висококремнеземних модифікацій цеолітів проводили в проточній установці при атмосферному тиску. Аналіз продуктів реакції здійснювали хроматографічно на приладі ЛХМ-8МД з використанням полу'яно-іонізаційного детектору.

В главі 3 представлено результати дослідження пористої структури зразків жоказитів, а також впливу складу їх каркасу на процеси адсорбції та десорбції.

Варіюванням температури та концентрації парів  $SiCl_4$  при те-

рмохімічній обробці цеоліту NaY отримано серію зразків, що відрізняються за складом каркасу (табл.1). Штрих-діаграми вказують на досить високу кристалічність продуктів синтезу (рис.1) – виняток складає зразок №7, синтезований при найбільш високих значеннях параметрів, які варіювали.

Таблиця 1

Умови синтезу та деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих зразків фозазиту

№ з/п	Умови синтезу		Параметр кубічної елементарної комірки $a, \text{нм}$	Відношення Si/Al	Кількість атомів алюмінію в елементарній комірці	Ступінь вилучення алюмінію, %
	масове відношення цеоліт/SiCl <sub>4</sub>	T, K				
вих.	-	-	2.465	2.65	52	-
1	4:1.2	723	2.443	5.95	27	48
2	4:1.2	773	2.439	7.35	23	56
3	4:1.2	823	2.438	7.80	22	58
4	4:1.8	723	2.432	11.90	15	71
5	4:3.0	723	2.426	23.15	8	85
6	4:3.0	773	2.423	41.75	5	90
7	4:3.0	823	2.425	27.25	7	87

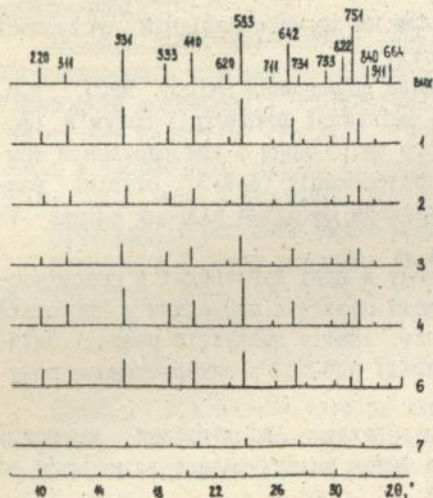


Рис.1. Штрих-діаграми зразків фозазиту, одержаних шляхом обробки цеоліту NaY парами SiCl<sub>4</sub>. (номери зразків подано за табл. 1, зверху вказано індекси площин відбивання h,k,l).

В літературі висунуто припущення, що зниження кристалічності фожазиту в процесі його термообробки в парах тетрахлориду кремнію супроводжується виникненням однорідних мезопор. Проведений нами спеціальний аналіз адсорбційно-десорбційного гістерезису на ізотермах синтезованих зразків (рис.2) дозволив зробити висновок, що взаємодія фожазиту з парами  $\text{SiCl}_4$  при високих температурах та концентрації парів останнього призводить до утворення невеликої кількості вузькогорлих мезопор з широким розподіленням порожнин за радіусом. Оцінка радіусу горл цих мезопор за рівнянням Кельвіна неможлива, бо крутий спад на десорбційній гілці спостерігається в тій області тисків, де випаровування каплярноконденсованих рідин здійснюється за механізмом розриву рідин під дією сили розтягування незалежно від радіусу меніску. Виходячи з факту виникнення мезопор також в нагрітих до 1273 К зразках високкремнеземних фожазитів (на ізотермах десорбції з'являється крутий спад при  $p/p_s = 0.35-0.40$  (рис.2)), можна висувати, що механізм утворення мезопор пов'язаний з частковим терморуйнуванням внутрішньої частини кристалів.

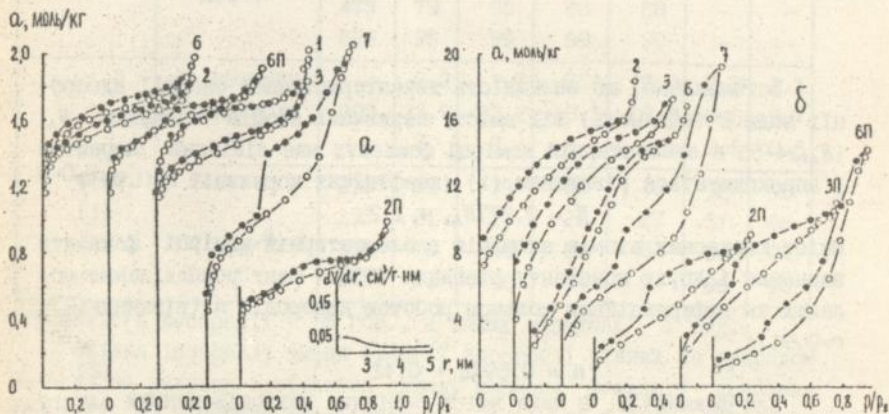


Рис.2. Ізотерми адсорбції-десорбції н-гексану(а) та води(б) зразками фожазитів (номери зразків - за табл.1) та розподілення пор за радіусами Кельвіна в зразку №7.

Аналіз ізотерм адсорбції зразками фожазиту полярної речовини - води - дозволив встановити, що незважаючи на значну трансформацію форми ізотерми, що спостерігається при зміні складу каркасу фожазитів, процес гідратації їх мікропор в досить широкому інтервалі відносних тисків ( $p/p_s \leq 0.8$ ) можна описати відомим одночленним рівнянням ТОЗМ (табл.2, рис.3).

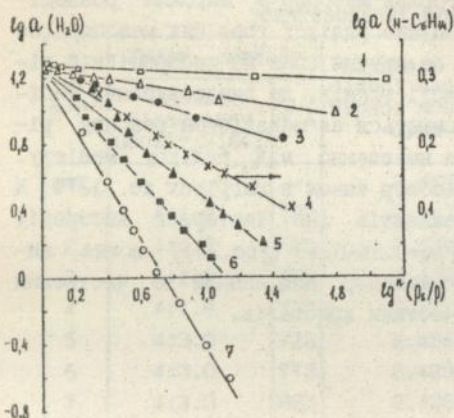


Рис.3.Ізотерми адсорбції парів води (1-3, 5-7) та н-гексану (4) в координатах лінійної форми рівняння ТОЗМ для фожазитів з різними співвідношеннями Si/Al: 1 - 2.7, 2 - 4.8, 3 - 4.8 після нагрівання до 1273 К; 4, 5 - 42; 6 - 42 після нагрівання до 1273 К, 7-320.

Встановлено, що залежність характеристичної енергії адсорбції води  $E$  (кДж/моль) від вмісту каркасних атомів алюмінію  $N_{Al}$  ( $N_{Al} \geq 4-5$ ) в елементарній комірниці фожазиту має лінійний характер і апроксимується рівнянням (1) (коефіцієнт кореляції  $r=0.98$ ):

$$E = 0.277N_{Al} + 1.2 \quad (1)$$

Вміст каркасних атомів алюмінію в елементарній комірниці фожазиту визначає і другу константу рівняння ТОЗМ - ранг розподілення молекул за диференційною мольною роботою адсорбції  $n$  (рівняння(2),  $r=0.91$ ):

$$n = 0.094E + 0.42 \quad (2)$$

Для фожазитів, в яких вміст обмінних катіонів менший одного на 3-4 порожнини (зокрема, для дегідроксильованих зразків) значення характеристичної енергії адсорбції завжди менші розрахованих за рівнянням (1).

Як відомо, в процесі дегідроксильовання Н-форм висококремнеземних фожазитів частина брэнстедовських центрів перетворюється на апротонні. Різке зменшення величини характеристичної енергії

адсорбції води при дегідроксилюванні зразків вказує на значно менш істотний вплив на процес гідратації порожнин висококремнеземних фоказитів апротонних кислотних центрів порівняно з впливом протонів, що компенсують від'ємний заряд каркасу.

Таблиця 2

Адсорбційно-десорбційні властивості фоказиту залежно від складу каркасу

Адсорбат	Параметр	Т, К	Склад каркасу, Si/Al						
			1.25	2.1	2.5	2.7	42	320	
H <sub>2</sub> O	C <sub>0</sub> , моль/кг E, кДж/моль n	295	18.3	16.2	17.8	19.0	17.8	15.9	
			20.1	16.1	14.8	15.3	1.6	0.2	
			2	2	2	2	0.45	0.35	
	γ <sub>вак</sub> , %	293	35	43	50	53	88	95	
			353	78	82	84	93	96	
			373	83	88	90	94	97	
			423	90	94	94	94	97	98
	γ <sub>повіт</sub> , %	293	22	27	27	27	-	-	
			423	50	61	62	63	-	-
			473	79	85	88	88	-	-
			523	99	99	99	99	-	-
	H-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>0</sub> , моль/кг E, кДж/моль n	295	2.2	1.7	2.1	2.0	2.2	2.1
				32.9	32.2	30.1	28.0	10.8	9.7
				2	2	2	2	0.5	0.5
γ <sub>вак</sub> , %		293*	29	39	39	40	92	96	
			293	21	27	26	27	57	68
			353	73	86	81	84	94	96
			373	93	96	94	94	96	96

\*Тривалість десорбції - 13 год., в інших випадках - 1 год..

Оцінка інтервалу зміни енергії адсорбції різних за природою молекул за рахунок варіювання складу каркасу фоказиту показала (табл.2), що з ростом співвідношення Si/Al від 1.25 до 320 характеристична енергія адсорбції води зменшується на 2 порядки, а н-гексану - більш, ніж в 3 рази. Ранг розподілення при цьому теж істотно зменшується. Відносне зменшення величини E для води значно більше, ніж для н-гексану, що може бути обумовлено не тільки зменшенням вмісту осмінних катіонів в порожнинах фоказиту та різними механізмами адсорбційної взаємодії полярних і неполярних

молекул з каркасом цеоліту, але, можливо, і зниженням електронно-донорної здатності, а також здатності до поляризації каркасних іонів кисню при зменшенні від'ємного заряду каркасу цеоліту.

Можливість оптимізації властивостей фожазиту як адсорбенту за рахунок зміни хімічного складу його каркасу була вивчена на прикладі адсорбційної системи охолодження та рекуперації розчинників.

Розрахунок за рівнянням ТОЗМ показав, що найбільш ефективними в першому випадку будуть адсорбенти з характеристичною енергією адсорбції води 7-8 кДж/моль, великими значеннями рангу розподілення  $n$  та граничної сорбційної ємності  $\alpha_0$  (рис.4). Враховуючи взаємозв'язок між величинами  $E$  та  $N_{Al}$  (рівняння (1)), можна сподіватися, що продуктивність фожазиту в адсорбційній системі охолодження повинна проходити через максимум при збільшенні співвідношення Si/Al, що й встановлено в роботі. Симпатна залежність між рангом розподілення  $n$  і характеристичною енергією адсорбції  $E$  фожазиту (табл.(2)), на жаль, обмежує можливості підвищення ефективності фожазиту в адсорбційній системі охолодження за рахунок оптимізації його хімічного складу. Додаткові дослідження показали, що значно більш перспективним щодо використання в геліоадсорбційній системі охолодження порівняно з висококремнеземними формами фожазиту є звільнений від органічного темплату кристалічний алюмофосфат  $AlPO_4-18$ . На адсорбційний спосіб одержання холоду з його застосуванням оформлено заявку на винахід.

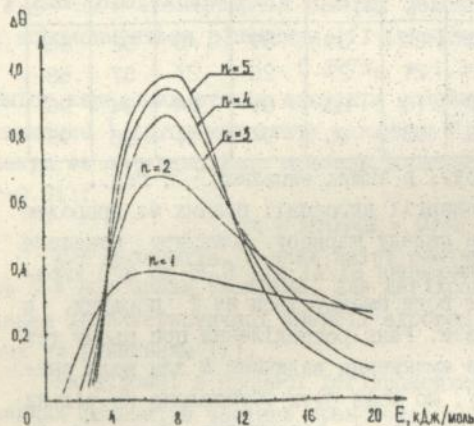


Рис.4. Розраховані залежності зміни величини  $\Delta H$  адсорбції-десорбції води в циклі дегідратація-регідратація сорбенту в адсорбційній системі охолодження від характеристичної енергії адсорбції  $E$  та рангу розподілення  $n$ .

Як відомо, для вбирання з вологої газової фази розчинників типу амілацетат і ксилол необхідні адсорбенти з характеристичною енергією адсорбції н-гексану 11-16 кДж/моль. Як видно з приведених в табл.2 даних, близькі до оптимальних величини характеристичної енергії адсорбції н-гексану спостерігаються для висококремнеземного фожазиту з Si/Al=42. Щоб оцінити реальні можливості розширення області практичного застосування висококремнеземного фожазиту для рекуперації розчинників, необхідні дослідження кінетики адсорбції-десорбції, тому що, виходячи з даних про ступінь десорбції адсорбатів з повністю насичених зразків фожазиту при їх нагріванні на повітрі ( $\gamma_{\text{повітр}}$ ) або в вакуумі ( $\gamma_{\text{вак}}$ ), процес десорбції може виявитись досить повільним (табл.2).

Варто зазначити, що можливості регулювання кінетики десорбції ввібраних цеолітами речовин за рахунок зміни складу каркасу адсорбенту мало вивчені навіть для системи цеоліт - вода. В зв'язку з цим досліджена дегідратація в різних умовах цеолітів, що відрізняються за складом та будовою каркасу.

Встановлено залежність (3), що характерна для процесу програмованої дегідратації в умовах неперервного підвищення температури кристалів на повітрі (10 К/хв):

$$\Delta m = \Delta m_0 \left[ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\Delta T}{C} \right)^P \right] \right], \quad (3)$$

де  $\Delta m_0$  - зменшення маси повністю гідратованого цеоліту після його нагрівання до 1273 К;  $\Delta m$  - поточне зменшення маси при зміні температури  $\Delta T$ ,  $C$  і  $P$  - константи рівняння.

Аналіз кривих дегідратації в координатах лінійної форми цього рівняння показав, що константа  $C$  зростає зі збільшенням вмісту обмінних катіонів в одиниці сорбційної ємності цеолітів (катіонної щільності  $N_k$ , моль/л). Згідно з рівнянням (3) та вказаною кореляцією, вилучення атомів алюмінію з каркасу цеоліту зміщує процес десорбції основної маси внутрішньокристалічної води в бік більш низьких температур. Цей прогноз потверджено кривими дегідратації зразків природного та деалюмінізованого морденіту і кліноптилоліту, а також фожазиту з різним складом каркасу (рис.5). Аналіз дериватограм дозволив виявити також фактори, що впливають на форму термогравіметричних кривих (константу  $P$  рівняння (3)). Це катіонна щільність кристалів  $N_k$ , вміст іонів кисню каркасу, віднесений до одиниці сорбційного об'єму,  $N_o$  та ранг розподілення молекул води за диференційною мольовою роботою адсорбції  $n$  (рівняння (4),  $r=0.96$ ):

$$P = 3.2 - 6 \cdot 10^{-4} N_k N_o / n, \quad (4)$$

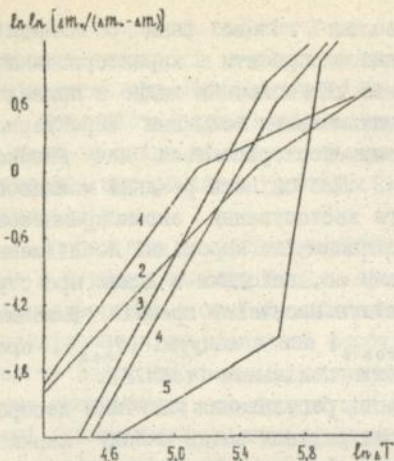


Рис.5. Криві дегідратації цеолітів в координатах лінійної форми рівняння (3):  
1-ДМ (Si/Al=8.0), 2-М (4.6),  
3-NaY (2.7), 4-NaX (1.5),  
5-натроліт (1.5).

Для випадку дегідратації цеолітів в ізотермічних умовах встановлено, що при 373 К ступінь дегідратації повітряно-сухих зразків змінюється антибатно добутку концентрацій обмінних катіонів  $N_k$  та іонів кисню каркасу  $N_o$  (табл.3), а при більш високій температурі (423 К) - антибатно катіонній щільності  $N_k$  (рис.6). Враховуючи відомі кореляції між  $N_k N_o$  і енергією активації самодифузії цеолітної води,  $N_k$  і характеристичною енергією адсорбції води, можна зробити висновок, що з ростом температури ступінь ізотермічної дегідратації все більше визначається енергією адсорбції води, а не швидкістю дифузії її молекул з внутрішньокристалічних каналів та порожнин до поверхні.

Таблиця 3  
Залежність ступеня дегідратації цеолітів  $\alpha$  в ізотермічних умовах від складу та структури їх каркасів

Цеоліт*	NaY	ДКл	NaY	NaX	ДМ	NaA	М	Кл	Натроліт	
Si/Al	8.5	18.8	2.7	1.5	8.0	1.0	4.6	4.2	1.5	
$N_k$ , моль/л	5.0	4.6	11.6	18.3	9.8	21.5	15.8	17.3	39.6	
$N_k N_o$ , ( $\frac{\text{МОЛЬ}^2}{\text{Л}}$ ) <sup>z</sup>	474	829	998	1676	1735	1849	2797	3119	7846	
$\alpha$ , 373 К	$\tau=0.5\tau$	55	46	36	34	35	27	27	24	11
	$\tau=1\tau$	61	46	47	42	41	30	31	27	12

\*NaY, NaX - цеоліти з структурою фозазиту, Кл - природний кліноптилоліт, ДКл - деалкінований в результаті кислотної обробки кліноптилоліт, М и ДМ - відповідно природний і деалкінований морденіт.

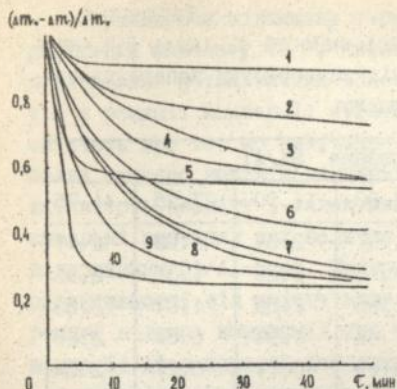


Рис.6. Дегідратація цеолітів в ізотермічних умовах при 373 К (1-4,6) і 423 К (5,7-10): 1-натроліт; 2,5-Кл; 3,8-NaY (Si/Al=2,7); 4,10-ДКл; 6,9-NaY (Si/Al=2,5); 7-NaX.

Таким чином, високі значення катіонної щільності  $N_c$  та концентрації іонів кисню каркасу цеолітів  $N_o$  гальмують процес десорбції цеолітної води як в ізотермічних умовах, так і при неперервному підвищенні температури кристалів. Регулювання ступеня дегідратації цеолітів в цих умовах можливе за рахунок вилучення атомів алюмінію з їх каркасу.

В главі 4 розглянуто фактори, що впливають на термостійкість каркасу фожазиту та гідроксильного покриву його поверхні, а також каталітичні властивості висококремнеземного фожазиту в реакції конверсії етилену в вищі вуглеводні.

Термостійкість висококремнеземних фожазитів вивчено на зразках, що відрізняються складом каркасу та мезопористістю. Незначне зниження граничної адсорбційної ємності деалюмінізованих зразків (на відміну від ємності вихідного) під час підвищення температури попереднього прожарювання кристалів до 1173 К свідчить про зростання термостійкості фожазитів з ростом співвідношення Si/Al (табл.4).

Відмічену тенденцію порушує зразок фожазиту з співвідношенням Si/Al=27.25, який відрізняється максимальною кількістю структурних дефектів, про що побічно свідчить максимальне значення об'єму його мезопор. Згідно з існуючими уявленнями, висока концентрація структурних дефектів в кристалах цеоліту спричиняється до його відносно низької термостійкості.

Таблиця 4

Залежність граничної адсорбційної ємності  $\alpha_0$  (моль  $C_6H_6$ /кг) висококремнеземних фожазитів від температури попереднього прожарювання

T, K	Співвідношення Si/Al						
	2.65	5.95	7.35	7.80	11.90	27.25	41.75
-	2.90	1.99	2.23	1.97	2.37	2.03	2.77
873	1.44	1.81	1.94	1.76	2.23	1.31	2.95
1073	1.12	-	1.82	1.96	2.35	1.01	2.63
1173	0.17	1.79	1.50	1.46	1.94	0.81	2.26
1273	0.03	0.81	0.18	0.19	0.11	0.27	2.04

Порівняння величини хемосорбції аміаку зразками, що були нагріті до 673 K, та розрахованої за вмістом каркасних атомів алюмінію кількості кислотних центрів в вихідних  $NH_4$ -формах цеолітів (табл.5) показує, що кислотні центри H-форм фожазиту пов'язані з тетраедричними атомами алюмінію і при 673 K суттєвого зруйнування не зазнають. При подальшому підвищенні температури відносно зменшення величини  $\alpha_{NH_3}$  для висококремнеземних фожазитів менше, ніж для низькокремнеземних, що свідчить про збільшення долі термостійких кислотних центрів в фожазиті під час зростання співвідношення Si/Al. Причину цього явища в роботі пов'язано зі збільшенням відстані між структурними гідроксильними групами H-форм висококремнеземних фожазитів, що утруднює процес дегідроксилювання кристалів.

Таблиця 5

Хемосорбція аміаку  $\alpha_{NH_3}$  прожареними  $NH_4$ -фожазитами (моль/кг)

Si/Al	Температура прожарювання, K					Розрахункова кількість кислотних центрів в вихідних зразках, моль/кг
	673	873	1073	1173	1273	
2.65	4.7	1.5	0.7	0.1	0.1	4.5
5.95	2.0	2.2	0.5	0.5	0.1	2.4
7.35	2.7	0.9	0.6	0.5	0.1	2.0
7.80	1.8	0.9	0.9	0.4	0.1	1.9
11.90	1.2	0.9	0.6	0.4	0.2	1.3
27.25	0.7	0.5	0.5	-	0.2	0.6
41.75	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.4

Враховуючи підвищену термостійкість висококремнеземних модифікацій фожазиту та їх кислотних центрів, уявлялось доцільним дослідження каталітичних властивостей висококремнеземних фожазитів в реакції конверсії етилену. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що вилучення алмінію з каркасу фожазитів дозволяє суттєво знизити температуру початку реакції та збільшити активність цеоліту і селективність щодо рідких вуглеводнів. Максимальні значення цих величин спостерігаються для зразка з співвідношенням Si/Al=5.45. Екстремальні залежності активності та селективності від вмісту алмінію в каркасі фожазиту пояснено в рамках відомої концепції про те, що під час зростання співвідношення Si/Al в каркасі фожазиту вміст сильних кислотних центрів проходить через максимум в зразках з Si/Al=6, а каталітична активність фожазиту в реакціях з карбоній-іонним механізмом симбатна вмісту сильних кислотних центрів.

Главу 5 присвячено з'ясуванню впливу складу каркасу фожазиту на його іонообмінні властивості стосовно одно- та двовалентних металів і кислотостійкість.

Встановлено (табл.6), що передбачене теорією Ейзенмана зростання коефіцієнту розділення  $\alpha_{Na}^K$  та зменшення  $\alpha_{Na}^{Ca}$  при збільшенні співвідношення Si/Al в каркасі фожазиту спостерігається тільки для невеликих значень цього співвідношення. При більш високих значеннях співвідношення Si/Al напрямок змінювання коефіцієнтів розділення протилежний прогнозованому електростатичною моделлю іонного обміну. Розглянуто можливі причини такої екстремальної залежності коефіцієнтів розділення від співвідношення Si/Al. Показано, що зміна розподілення обмінних центрів між великими та малими порожнинами кристалів фожазиту і утворення аморфної фази в результаті термохімічної обробки (SiCl<sub>4</sub>) кристалів не мають суттєвого значення за рахунок незначної величини цих ефектів.

Таблиця 6

Залежність коефіцієнтів розділення від співвідношення Si/Al в фожазитах

Si/Al	$\alpha_{Na}^K$	$\alpha_{Na}^{Ca}$	Si/Al	$\alpha_{Na}^K$	$\alpha_{Na}^{Ca}$
1.10	2.1	1.14	5.95	1.9	-
1.30	2.3	1.21	7.35	1.7	0.57
2.10	3.1	0.93	7.80	1.5	0.50
2.35	2.5	0.93	11.90	1.8	0.64
2.65	2.7	0.86	27.25	2.1	0.71
2.70	2.8	0.86	41.75	2.2	0.86

Враховуючи зростання вмісту молекул води в розрахунку на катіон в висококремнеземних цеолітах, можна зробити висновок, що з ростом співвідношення Si/Al цеолітна вода все більше впливає на процес іонного обміну, забезпечуючи більш високу вільну енергію сольватації обмінних катіонів в кристалах порівняно з атомами кисню каркасу. Згідно з рівнянням для вільної енергії  $\Delta G^\circ$  реакції іонного обміну (5), це спричиняється до зниження селективності реакції іонного обміну в кристалах цеолітів (величина  $\Delta G^\circ$  реакції прямує до нуля внаслідок зближення величин вільної енергії сольватації катіонів в кристалах цеолітів (ц) і водному розчині (в)):

$$\Delta G^\circ = (\Delta G_{Na}^B - \Delta G_{Mn}^B) - (\Delta G_{Na}^H - \Delta G_{Mn}^H) \quad (5)$$

Відомо, що на відміну від взаємодії цеолітів з розчинами солей їх контакт з водними розчинами кислот супроводжується, крім реакції іонного обміну, процесом вилучення атомів алюмінію з каркасу кристалів. У випадку низькокремнеземних цеолітів вилучення алюмінію з каркасу спричиняється до його руйнування.

Результати хімічного аналізу (табл.7) свідчать про те, що при обробці фожазитів розчинами кислот частина атомів алюмінію затримується продуктами обробки.

Таблиця 7

Результати дослідження кислотного деалюмінівання зразків фожазиту

Si/Al	Розрахунковий вміст алюмінію в каркасі, моль/кг	Вихід алюмінію при обробці кислотю, моль/кг			Хемосорбція аміаку після обробки 0.2 M HCl, моль/кг
		0.2 M	1.0 M	5.0 M	
2.65	4.1	2.0	2.0	2.0	0.1
5.95	2.3	1.6	1.5	1.4	0
7.35	1.9	1.7	1.7	1.6	0.3
7.80	1.8	1.9	1.6	1.6	0.3
11.90	1.3	1.1	1.1	0.9	0.4
27.25	0.6	0.7	0.7	0.7	0.2
41.75	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2

На підставі даних про хемосорбцію аміаку (табл.7) та враховуючи зв'язок між кількістю кислотних центрів та кількістю тетраедричних атомів алюмінію, можна констатувати, що при співвідношенні Si/Al > 7.35 ці атоми алюмінію локалізовані в тетраедричних позиціях. Відносна кількість кислотостійких тетраедрів в каркасі фожазиту збільшується з ростом співвідношення Si/Al. Цей результат не має пояснення в рамках відомих уявлень про існуван-

ня в цеолітах двох типів тетраедрів, що відрізняються за кислотостійкістю, бо в фожазитах з співвідношенням  $Si/Al \leq 6$  кислотостійкі алюмокисневі тетраедри практично відсутні (табл.7). В дисертації результати дослідження кислотостійкості фожазитів пояснено в рамках уявлень Баррера і Маккі, згідно яких вилучення алюмінію з каркасу цеолітів в кислому середовищі інтенсифікується в умовах, що сприяють розкладу іонів гідроксонію, які компенсують від'ємний заряд каркасу: підвищення концентрації кислоти, збільшення основності атомів кисню каркасу та зменшення кислотності структурних гідроксильних груп. Оскільки з ростом співвідношення  $Si/Al$  основність атомів кисню каркасу різних цеолітів знижується, а протонодонорна здатність гідроксильних груп зростає, відповідно до наведеного вище збільшення співвідношення  $Si/Al$  повинно гальмувати процес руйнування алюмокисневих тетраедрів, що й спостерігається.

Порівняння отриманих нами даних про кислотостійкість фожазиту з відповідними літературними даними показало, що при близьких складах каркасу кислотостійкість структури та алюмокисневих тетраедрів каркасу фожазиту нижча, ніж, наприклад, морденіту. Вплив структури кристалів на їх кислотостійкість в роботі пояснено в рамках уявлень про донанівську рівновагу та ефект діелектричного виключення катіонів.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Синтезовано висококремнеземні модифікації фожазиту методом ізоморфного заміщення атомів алюмінію каркасу цеоліту  $NaY$  на атоми кремнію в результаті термообробки дегідратованого цеоліту парами тетрахлориду кремнію в статичних умовах. Виявлено особливості зміни пористої структури, термостійкості кристалів та кислотних центрів, іонообмінних, адсорбційно-десорбційних властивостей, кислотостійкості і каталітичної активності в реакції конверсії етилену синтезованих зразків фожазиту залежно від складу їх каркасу.

2. Встановлено, що при здійсненні реакції ізоморфного заміщення атомів в статичних умовах склад каркасу фожазиту можна варіювати в межах  $Si/Al=5+42$ . Реакція супроводжується частковим зруйнуванням кристалів і утворенням вузькогорлих мезопор, що відрізняються за ефективними розмірами та сполучаються з зовнішньою поверхнею кристалів цеоліту через регулярну систему каналів фожазиту. Утворення мезопор сприяє підвищення температури реакції до  $T > 773$  К.

3. Показано, що на відміну від низькокремнеземних різновидів фожазиту, що синтезовані в результаті кристалізації в гідротермальних умовах з відповідних реакційних сумішей, термостійкість висококремнеземних модифікацій фожазиту, одержаних з застосуванням тетрахлориду кремнію, визначається не тільки складом каркасу, але й вмістом структурних дефектів. З ростом співвідношення Si/Al термостійкість кислотних центрів фожазиту зростає.

4. Вперше виявлено і інтерпретовано екстремальну залежність іонообмінного поглинання калію та кальцію фожазитом від співвідношення атомів Si/Al. Встановлено, що з ростом Si/Al розподілення обмінних центрів між великими та малими порожнинами фожазиту не змінюється.

5. Вперше встановлено межі зміни характеристичної енергії адсорбції парів води та н-гексану фожазитами залежно від складу їх каркасу і кількісно охарактеризовано залежність гідратаційної здатності цеоліту від складу каркасу та тиску водяної пари. Запропоновано адсорбційний спосіб одержання холоду з використанням кристалічного алімофосфату  $AlPO_4-18$  (оформлено заявку на винахід).

6. Показано, що концентрація обмінних катіонів в порожнинах кристалів та вміст іонів кисню каркасу, віднесений до одиниці сорбційного об'єму, визначають ступінь дегідратації цеолітів при підвищенні їх температури з сталою швидкістю та в ізотермічних умовах нагрівання. Подано кількісну характеристику зв'язку між вказаними параметрами кристалів і константами запропонованого в роботі рівняння, що описує термогравіметричну криву дегідратації кристалів в повітрі. Показано, що десорбція води та н-гексану з вузькогорлих мезопор висококремнеземних модифікацій фожазиту при зниженні тиску рівноважної пари обумовлена розривом рідини під дією сили розтягування.

7. Встановлено, що з ростом співвідношення Si/Al кислотостійкість алімокисневих тетраедрів і кристалів фожазиту зростає, однак при близькому до морденіту складі каркасу фожазит менш кислотостійкий. В рамках відомого механізму кислотного вилучення атомів алімінію з каркасу цеолітів з застосуванням уявлень про мембранну рівновагу та ефект діелектричного виключення катіонів запропоновано пояснення зниженої кислотостійкості алімокисневих тетраедрів фожазиту.

8. Встановлено, що в результаті підвищення співвідношення Si/Al до 5.45 температура початку реакції конверсії етилену в рідкі вуглеводні ( $C_{2+}$ ) на водневих формах фожазиту знижується.

при цьому ступінь перетворення етилену та селективність щодо рідких вуглеводнів збільшуються. При подальшому зростанні  $S1/A1$  до 23.15 ступінь перетворення та селективність зникають. Залежність каталітичних властивостей фоказиту від складу каркасу пояснено зміною кислотності кристалів при варіюванні їх складу.

Основний зміст дисертації викладено в таких працях:

1. Адсорбционные свойства фоказита с различным составом каркаса / Ф.М.Бобонич, В.Н.Соломаха, Ю.Г.Волошина, Г.М.Тельбиз // Укр. хим. журн.-1989.-55, №8.-С.803-808.
2. Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г., Соломаха В.Н. Особенности термической дегидратации цеолитов // Укр. хим. журн.-1990.-56, №4.-С.370-373.
3. Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г., Тельбиз Г.М. Гидратация фоказита с пониженным содержанием гидрофильных центров // Укр.хим.журн.-1990.-56, №7.-С.726-729.
4. Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г., Соломаха В.Н. Структура пор силицированных модификаций фоказита // Укр. хим. журн.-1991.-57, №2.-С.141-145.
5. Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г., Соломаха В.Н. Влияние состава каркаса фоказита на его ионообменные свойства // Укр.хим.журн.-1991.-57, №3.-С.271-274.
6. Конверсия этилена в высшие углеводороды в присутствии силицированных модификаций фоказита / Л.Ю.Долгих, Е.В.Прохоренко, Ю.Г.Волошина, Н.И.Ильченко // Нефтехимия.-1992.-32, №4.-С.330-334.
7. Влияние отношения  $S1/A1$  на физико-химические и каталитические свойства фоказитов в реакции конверсии этилена в высшие углеводороды / Л.Ю.Долгих, Н.И.Ильченко, Ф.М.Бобонич, Ю.Г.Волошина // Нефтехимия.-1992.-32, №5.-С.459-467.
8. Адсорбционный способ получения холода с помощью гелиоадсорбционной системы охлаждения / Ф.М.Бобонич, В.Н.Соломаха, Ю.Г.Волошина, Н.Н.Феоктистова, Е.А.Васильева, Е.И.Смирнова. Заявка № 5020741, 03.01.92.

*Вас*

---

Підписано до друку 03.06.93. Формат 60x84 1/16. Папір офс.  
Об'ємний друк. Ум.друк.арк. 0,93. Тир. 100 прим. Зам. 1213а.

---

ВІП корпорації УкрІТІ, 252171 Київ 171, вул. Горького, 180.

AB 28.828

**AB 28.828**