

## ZEOLITES – BOILING STONES

A. A. KUBASOV

*Properties of synthetic zeolites – crystal aluminosilicates are considered, their advantages as adsorbents and catalysts in comparison with amorphous systems are demonstrated. Data on structure of some types of zeolites, as well as on the nature of centers, formed in various modification operations are presented. On this basis the peculiarities of zeolites behavior are explained.*

**Рассмотрены свойства синтетических цеолитов – кристаллических алюмосиликатов. Показаны преимущества их как адсорбентов и катализаторов по сравнению с аморфными системами. Приведены данные о структуре некоторых типов цеолитов, а также о природе центров, образующихся при различных операциях модифицирования. На этой основе даны объяснения особенностям поведения цеолитов.**

© Кубасов А.А., 1998

## ЦЕОЛИТЫ – КИПЯЩИЕ КАМНИ

А. А. КУБАСОВ

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

### ВВЕДЕНИЕ

В 1756 году Ф. Кронштедт обнаружил вспучивание (увеличение объема образца, сопровождающееся выделением воды) стильбита (минерала семейства гидратированных силикатов алюминия) при нагревании. Поэтому он и ввел термин “цеолит” (в переводе с греческого “кипящий камень”). Оказалось, что подобным свойством обладают и другие минералы этого семейства: клиноптилолит, морденит, фожазит, шабазит, которые можно представить как кристаллический алюмосиликатный анион, заряд которого компенсируется катионами натрия, калия, кальция или магния. В отличие от кристаллогидратов, также выделяющих значительные количества воды при нагреве, цеолиты поглощают и выделяют не только воду, но и другие различные молекулы и без изменения кристаллической структуры. К тому же поглощение цеолитами в отличие от координационного связывания в кристаллогидратах связано с явлением адсорбции – концентрированием вещества из газовой фазы на поверхности твердого тела (адсорбента) или в объеме, образуемых его структурой пор. Но поглотительная способность природных цеолитов (адсорбционный объем) невелика. Кроме того, они, как правило, адсорбируют только малые по размерам молекулы – воду, кислород, поэтому их и не использовали как адсорбенты. Не показали они особых преимуществ перед аморфными алюмосиликатными катализаторами различных превращений, в первую очередь крекинга. Однако присутствие катионов делает цеолиты способными к ионному обмену в водной среде. Поэтому природные цеолиты долгое время использовали только для уменьшения жесткости воды.

Ситуация резко изменилась, когда примерно 40 лет назад в промышленных лабораториях США, СССР и Великобритании были получены синтетические цеолиты: А, Х и Y, а затем пентасилы (ZSM-5, ультрасил) и многие другие. Здесь обозначения А, Х и Y – условные марки фирмы Линде, ZSM-5 – цеолит (Z) фирмы Сокони (S) Мобил (M) 5-й модификации, а ультрасил – марка ГрозНИИ. Каждое обозначение соответствует определенному типу кристаллической структуры.

### ОСОБЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

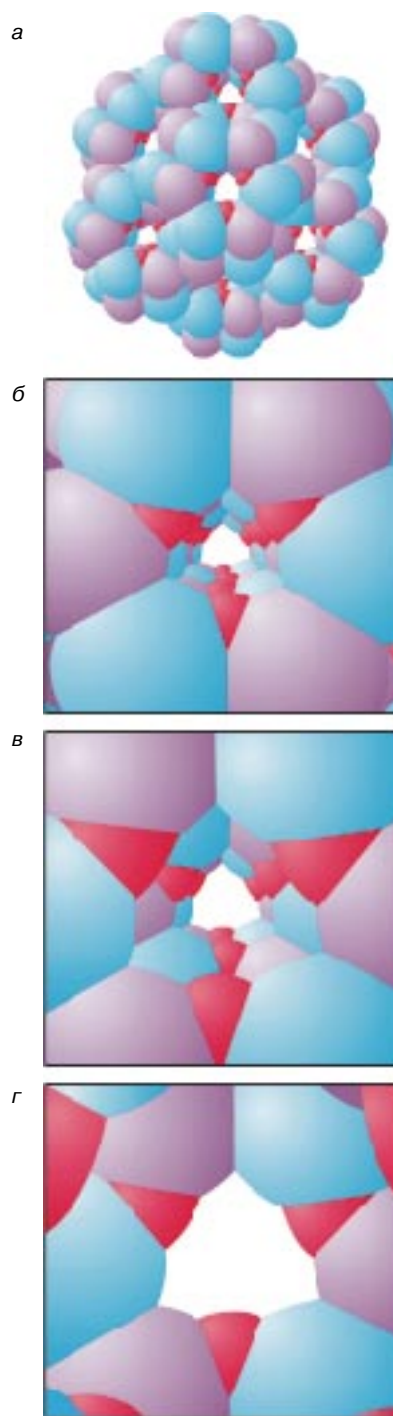
Уже первые исследования показали, что синтетические цеолиты обладают уникальными свойствами как адсорбенты и катализаторы. Проведем

некоторые сравнения. Аморфные оксиды или алюмосиликаты в большей или меньшей степени поглощают все компоненты сложных смесей, а, например, КА (цеолит А, содержащий катионы калия) или природный содалит из влажной смеси газов адсорбирует только воду. Поэтому цеолиты называют молекулярными ситами. Для объяснения происхождения этого термина на рис. 1 приведены результаты моделирования “полета” через структуру содалита. Видно, что объем цеолита пронизан каналами, диаметр входных отверстий которых составляет 0,26 нм, что совпадает с размерами молекулы воды. Напрашивается аналогия с бытовыми или лабораторными ситами, но в отличие от них в цеолитах образуется трехмерная система однородных отверстий и каналов. Помимо этого изотермы адсорбции цеолитами (зависимость количества поглощенного вещества от концентрации его в газовой или жидкой фазе при постоянной температуре) отличны от наблюдаемых на обычных адсорбентах (рис. 2). Как видно, общая величина адсорбции (*a*) на силикагеле (аморфном оксиде кремния) может быть даже выше, но цеолит способен адсорбировать в заметных количествах и при малых давлениях: из газовой фазы, парциальное давление паров воды в которой равно 10 мм рт. ст., при 100°C можно извлечь до 14,5 г воды на 100 г цеолита, а на силикагеле адсорбция воды практически не происходит. Это делает цеолиты незаменимыми в системах глубокой осушки и автономного жизнеобеспечения.

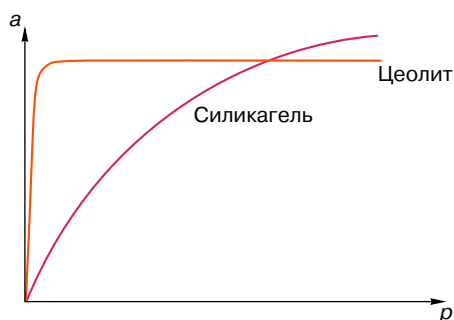
Использование модифицированных цеолитов X и Y (структурных аналогов фожазита, природные запасы которого ничтожно малы) в качестве основы катализаторов крекинга нефтяных фракций позволило заметно повысить эффективность процесса. Например, при близких условиях на аморфном алюмосиликате при общей степени превращения сырья 65,1 об. % выход бензиновой фракции составляет 46,3 об. %, а на цеолитном катализаторе – 72,5 и 57,3 об. % соответственно. Этим достигается экономия сырья: в 1980 году на 1 т моторного топлива расходовали 2 т нефти, а современные катализаторы позволяют использовать только 1,5 т.

Синтетические цеолиты активно внедряются и в другие процессы химической технологии (гидрокрекинг – каталитический крекинг, протекающий в присутствии водорода и при повышенном давлении, удаление примесей серо- и азотсодержащих примесей из нефтяных фракций, нефтехимический синтез и др.). На их основе создаются катализаторы нейтрализации вредных соединений в отходящих газах производств и автомобильных двигателей. Например, на медьсодержащем цеолите Cu-ZSM-5 при 500°C NO превращается в азот и кислород.

Цеолиты позволили осуществлять и неизвестные ранее процессы. Так, из метилового спирта на пентасиле можно получать широкий набор углеводородов вплоть до алкилароматических соединений.



**Рис. 1.** “Полет” через структуру цеолита содалит: *a* – общий вид модели, *б* – у отверстия поры, *в* – в середине канала, *г* – у выхода из поры. Атомы кремния и алюминия (ионные радиусы 0,039 и 0,057 нм) экранированы атомами кислорода (сиреневого и голубого цвета) и натрия (красного цвета) (ионные радиусы 0,139 и 0,098 нм) и поэтому не видны. (рисунок построен по анимации в [http://www.brunel.ac.uk/depts/chem/ch241s/re\\_view/exanims.htm](http://www.brunel.ac.uk/depts/chem/ch241s/re_view/exanims.htm))



**Рис. 2.** Общий вид изотерм адсорбции на аморфном адсорбенте (силикагель) и на цеолите

Поскольку метанол легко получить из угля или биомассы, в будущем такой способ в связи с ограниченными запасами нефти может стать основным для производства моторного топлива и сырья нефтехимического синтеза.

На цеолитах проявляются также особенности, не свойственные аморфным катализаторам. Так, цеолит СаА активен только в крекинге *n*-парафинов, хотя *изо*-парафины, по оценке относительной их реакционной способности, должны превращаться легче, что и наблюдается на аморфных системах. А на пентасилах при алкилировании образуются преимущественно *пара*-изомеры диметилпроизводных бензола, хотя термодинамически они менее стабильны, чем *мета*-изомеры. Подобные свойства цеолитов позволяют разрабатывать каталитические процессы с высокой селективностью по целевому продукту.

Все это определяет большую практическую важность цеолитов как интенсификаторов адсорбционных и каталитических процессов. Способность цеолитов к ионному обмену используют при создании моющих средств: в современных стиральных порошках содержится от 15 до 30% цеолитов. Объемы производства цеолитов и производимой с их участием продукции непрерывно растут: с использованием цеолитов в год производится химикатов и моторных топлив на 1 трлн долл. Разработка научных основ приготовления и использования цеолитов представляет в настоящее время самостоятельное и одно из наиболее важных направлений фундаментальных исследований с применением всех методов физики и химии.

Поскольку разрушение кристаллической структуры (аморфизация) приводит к потере особых свойств цеолитов, очевидно предположение, что специфика действия цеолитов связана с особенностями взаимного расположения атомов в кристалле. Поэтому предметом последующего изложения будет ответ на вопросы, как образуется структура цеолитов и как можно объяснить различия в адсорбционных и каталитических свойствах аморфных и

кристаллических алюмосиликатов. При этом остановимся в основном на свойствах наиболее изученных цеолитов А, Х, Y и пентасилов [3–6].

## СТРУКТУРА ЦЕОЛИТОВ

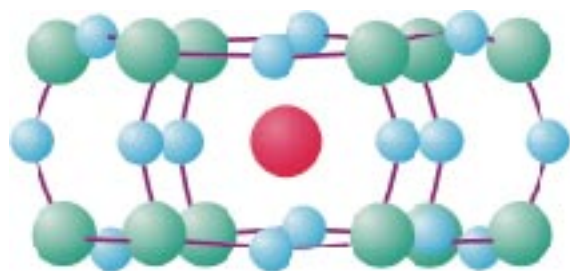
Обычно цеолиты определяют как трехмерные кристаллические структуры, имеющие однородные поры (необязательно только одного сечения) молекулярных размеров. Поскольку алюминий и кремний могут быть замещены соответственно на бор, галлий или германий, фосфор, то можно приготовить композиции разного состава, обладающие свойствами цеолитов и обозначаемые как цеолито-подобные структуры.

Основой структуры цеолитов является почти правильный тетраэдр,  $TO_4$ -первичная структурная единица, где Т – атомы кремния или алюминия. Угол связи  $O-T-O$  в ней немного ( $\pm 2-3^\circ$ ) отличается от тетраэдрического ( $109^\circ 28'$ ). Поскольку координационное число трехзарядного алюминия при этом равно четырем, то алюмокислородному тетраэдру может быть приписан общий единичный отрицательный заряд. Электронейтральность обеспечивают катионы, расположенные вблизи тетраэдров.

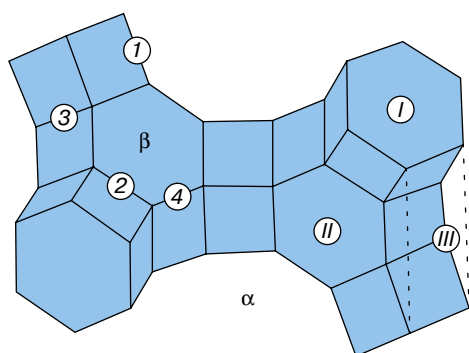
Соединение тетраэдров через атомы кислорода образует вторичные структуры: различные кольца (из 4, 5, 6, 8, 10, 12 Т-атомов), призмы и более сложные многогранники. В таких фрагментах угол  $T-O-T$  между тетраэдрами колеблется около величины  $140^\circ$ .

Основным мотивом вторичной структуры цеолитов А, Х и Y можно выбрать усеченный кубом октаэдр – содалитовую ячейку или малую  $\beta$ -полость с внутренним диаметром 0,66 нм, имеющую четырехчленные (свободный диаметр менее 0,1 нм) и шестичленные кольца (около 0,22 нм) из Т-атомов. В вершинах многогранника расположены 24 Т-атома, а атомы кислорода расположены между ними. Соединение кубооктаэдров через четырехчленные призмы (диаметр полости 0,23 нм) из Т-атомов дает цеолиты типа А, через шестичленные (рис. 3) (0,36 нм) – типа Х и Y. В центре призмы расположен катион. На рис. 4 схематически (Т-атомы соединены прямыми, а на самом деле в кольце из Т-атомов три атома кислорода расположены над, а три под плоскостью кольца) изображен фрагмент цеолита типа фожазита. Соединение кубооктаэдров образует систему правильных больших  $\alpha$ -полостей диаметром 1,1 нм (цеолиты А) и 1,2 нм (Х и Y), соединяющихся кольцами (восьмичленные диаметром 0,4–0,5 нм в А и двенадцатичленные, диаметром 0,8–0,9 нм в Х и Y).

Для цеолитов типа пентасила основным элементом является фрагмент из пяти- и шестичленного колец. Сочетание таких фрагментов дает цепочки (рис. 5, а), образующие слои (б). Таким образом, в пентасилах формируется система каналов (рис. б). Видны прямые каналы, сечение которых



**Рис. 3.** Вторичная структура единицы фожазита – гексагональная призма. Размеры атомов условны. Атомы кислорода обозначены голубым, Т-атомы – зеленым, атом натрия – красным цветом



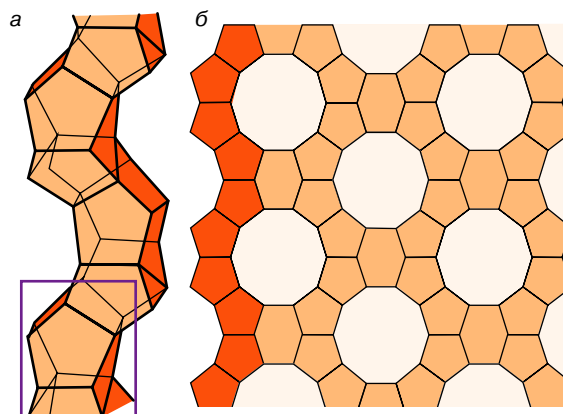
**Рис. 4.** Фрагмент структуры цеолита типа фожазита: I–III – места локализации катионов, 1–4 – кристаллографические позиции атомов кислорода,  $\alpha$  – большая полость,  $\beta$  – малая полость

представляет собой круглое ( $0,54 \times 0,56$  нм) десятичленное кольцо, и зигзагообразные (синусоидальные) – эллиптические ( $0,51 \times 0,55$  нм).

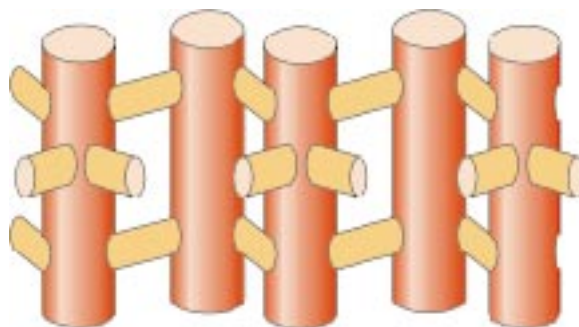
Такие кольца являются как бы окнами, открывающими доступ к объему, в котором адсорбируются молекулы. По аналогии с аморфными адсорбентами кольца отождествляют с порами. Различают цеолиты, характеризующиеся микропорами малых ( $0,3–0,45$  нм, А), средних ( $0,55$  нм, пентасилы), больших ( $0,75$  нм, фожазиты,  $\beta$  –  $0,64 \times 0,76$  нм) и экстрабольших ( $>0,8$  нм, морденит) размеров. Недавно синтезированы мезопористые цеолиты: VPI-5 –  $1,2$  нм и MCM-41 –  $1,2–1,5$  нм.

Приведенные выше размеры могут быть несколько различными в пределах одного структурного типа, поскольку они зависят от соотношения кремния к алюминию, типа катионов, адсорбции различных молекул, в первую очередь воды. Так, для цеолитов КА диаметр кольца равен  $0,3$  нм, NaA –  $0,42$  нм, а в CaA –  $0,5$  нм. При увеличении температуры Т атомы могут смещаться от положения равновесия на  $0,01–0,02$  нм.

Соотношение кремния к алюминию в составе кристаллической структуры в зависимости от типа



**Рис. 5.** Схематическое изображение структуры цеолита типа пентасил (ZSM-5). Основным элемент выделен рамкой



**Рис. 6.** Схематическое изображение каналов в цеолите типа пентасила (ZSM-5). Рис. 5 и 6 воспроизведены на основе рисунков в [5]

кристаллической решетки и условий синтеза можно менять в достаточно широких пределах. Можно получить цеолит типа пентасил (силикалит), содержащий практически только атомы кремния. Но для алюминия существует верхний предел. Было доказано, что для цеолитов действует (исключение – природный содалит) правило Левенштейна: невозможно образование фрагмента Al–O–Al. Поэтому соотношение Si/Al не может быть меньше 1 (цеолиты А). В цеолитах типа фожазита эта величина колеблется:  $1,3–1,5$  для X и  $1,5–2,5$  для Y. Причем в цеолитах X в шестичленных кольцах атомы алюминия расположены как бы в *мета*-положении, а в Y – в *пара*-положениях, поэтому при одинаковой структуре они различны по некоторым своим свойствам.

Элементарная ячейка цеолита А содержит два кубооктаэдра (псевдо ячейка – один). Состав псевдо ячейки соответствует формуле  $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$ . У фожазитов ячейка содержит восемь кубооктаэдров, и ее формула  $Na_n(AlO_2)_n(SiO_2)_{192-n}$ . Зная соотношение



кремния к алюминию, легко подсчитать число атомов каждого типа, входящих в состав элементарной ячейки. Так для  $Y$  при  $Si/Al = 2,25$  получим  $Na_{59}(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}$ . Для пентасилов принята запись  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ , где  $n$  может колебаться от 5 до 1000. Понятно, что при замещении ионным обменом катионов натрия, например на кальций, число катионов будет в два раза меньше.

Изменяя условия синтеза, возможно получать образцы, отличающиеся соотношением  $Si/Al$ , типом вторичных структур и образующие разнообразные пространственные решетки. Причем если раньше успехи синтеза новых структур определяла интуиция ученого, то сейчас синтезу предшествует моделирование на ЭВМ. Это дает в руки исследователя цеолиты, имеющие разные по размерам поры. Сейчас известно около 600 цеолитов (около 50 природных), часто не имеющих природных аналогов.

Свойства цеолитов зависят и от расположения катионов, для которых установлены различные места локализации в структуре. Для фожазита (см. рис. 4) основными (в порядке убывания энергетической выгоды за счет координации по атомам кислорода) в дегидратированном состоянии являются места: *I* – центр гексагональной призмы с максимальным (6) числом атомов кислорода около катиона, *II* – центр свободного шестичленного кольца, соединяющего малую полость с большой, и *III*, вероятное расположение которого отвечает центру прямоугольника, построенного на мостике из трех четырехчленных колец. В гидратированном состоянии катионы, окруженные сольватной оболочкой, размеры которой больше свободного диаметра шестичленного кольца, будут находиться в основном в центрах большой полости или двенадцатичленного кольца, соединяющего большие полости. При дегидратации нагревом теряется сольватная оболочка и ионы малого диаметра, способные проходить через шестичленные окна, перемещаются в места *I* с максимальной координацией атомов кислорода, а также и в *II*. Для оценки характера взаимодействий важно то, что электростатическое поле катионов способно поляризовать адсорбированные молекулы. Из геометрии очевидно, что такое действие будут оказывать катионы только в местах *II* или *III*.

Цеолиты обычно нестойки в кислых и щелочных средах и не выдерживают нагрева до высоких (600–800°C) температур, а в присутствии воды и ниже. Это объясняет тот факт, что многие цеолиты, полученные в лаборатории, не имеют природных аналогов: в геологическом масштабе времени они разрушаются после своего образования. В известных пределах на термическую стабильность цеолитов можно влиять изменением природы катионов. Известно, что аморфизация фожазита начинается с разрушения шестичленной призмы. Отсюда понятно, что наличие катиона в центре *I* стабилизирует

структуру. Полизарядные катионы более эффективно компенсируют общий отрицательный заряд гексагональной призмы, и цеолит, содержащий такие ионы, будет способен выдерживать более высокие температуры. Причем, чем выше заряд катиона, тем стабильнее цеолит: ионы лантана более эффективны, чем кальция. Термическая стабильность увеличивается и с ростом отношения  $Si/Al$ .

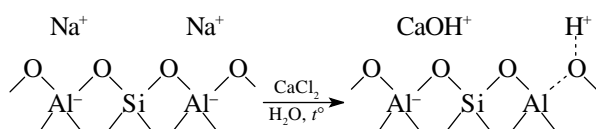
Рассмотрим еще одну особенность цеолитов, обусловленную кристаллической структурой. Сначала решим вопрос о том, как гранула адсорбента способна адсорбировать заметные количества вещества из газовой или жидкой фазы. Внешняя поверхность гранулы небольшого размера составляет доли квадратного сантиметра, а при оценке площади, занимаемой молекулами в адсорбированном слое, исходя из их геометрических размеров, получаем величины в сотни квадратных метров на 1 г. Дело в том, что гранула любого адсорбента пронизана каналами, диаметр которых в обычных широкопористых адсорбентах (оксиды алюминия или кремния) достигает 10 нм и более, а в объеме образуются полости различной конфигурации. Совокупность каналов и полостей создает систему пор, поверхность которых (внутренняя поверхность адсорбента) и может составлять сотни квадратных метров на 1 г.

Очевидно также, что на поверхности любого оксида в присутствии паров воды концевые атомы замыкаются гидроксильными (ОН) группами. Понятно, что свойства таких ОН-групп определяются природой атомов, с которыми они соединены. Из неорганической химии известно, что ОН-группы в серной кислоте являются донорами протонов (кислота по Бренстеду), а в основаниях они взаимодействуют как ионы гидроксила. Близкие ситуации реализуются на поверхности твердого тела. Так, ОН-группы на поверхности силикагеля не обладают свойствами ни основания, ни кислоты. На оксиде алюминия ОН-группы могут быть центрами слабой кислотности, то есть они способны отдавать протон только очень сильным основаниям, а на поверхности алюмосиликата ОН-группы могут проявлять протонодонорные свойства. Различными исследователями было доказано, что превращения углеводородов на алюмосиликатах связаны именно с тем, что ОН-группы их поверхности обладают свойствами кислоты Бренстеда, то есть способны полностью или частично передавать протон молекуле углеводорода. Кислотные свойства характеризуют числом кислотных центров на единицу поверхности и их силой – способностью взаимодействовать с органическими основаниями разной и известной силы или аммиаком.

В бездефектной структуре цеолитов, компенсация заряда кремний-алюмоокислородного полианиона в которых обеспечивается присутствием катионов *I* группы, ОН-группы отсутствуют. Небольшое

количество ОН-групп может образоваться на внешней поверхности, а также при гидролизе и аморфизации.

Для использования цеолитов как катализаторов реакций кислотного типа проводят специальные обработки, приводящие к образованию ОН-групп. Установлено, что при замене, например, натрия на кальций может происходить следующий процесс:



В результате образуются два типа гидроксильных групп, водород которых связан с атомами кислорода в положениях 3 или 2, а также в положении 1 (O<sub>1</sub>H) (см. рис. 4). Показано, что O<sub>1</sub>H имеют структуру мостика Si—OH—Al и атом водорода направлен в большую полость. У групп O<sub>2</sub>H и O<sub>3</sub>H водород направлен внутрь гексагональной призмы и поэтому малодоступен для адсорбции. Для оценки вклада таких ОН-групп в протонодонорную кислотность цеолита надо учесть и следующее. При увеличении угла Т—О—Т уменьшается *p*-составляющая атома кислорода, обуславливающая его протонноакцепторные свойства: для *sp*<sup>3</sup> характерен угол 109°, *sp*<sup>2</sup> — 120°, *sp* — 180°. Поскольку для O<sub>1</sub>H угол Т—О—Т выше, чем у других ОН-групп цеолита или аморфного алюмосиликата, она легче всех отдает протон и вносит основной вклад в кислотные свойства. Сила такого центра зависит и от соотношения кремния к алюминию: чем оно выше в цепочке Т—О—Т—О—Т, тем больше протонодонорная способность ОН-групп. Кроме того, в цеолитах может быть больше, чем в аморфных катализаторах, и само число ОН-групп.

Другим, более распространенным способом формирования структурных ОН-групп является нагревание образцов, в которых катионы замещены на ионы аммония — декатионирование. Схема процесса аналогична описанной выше: выделение аммиака сопровождается присоединением протона к атому кислорода.

При прокаливании (выше 600°С) происходит дегидроксилирование (выделение воды при взаимодействии двух ОН-групп), приводящее к уменьшению числа центров протонной кислотности и сопровождающееся выходом части атомов алюминия из тетраэдрических положений с образованием алюминий-кислородных фрагментов в полостях цеолита (ультрастабильная форма цеолита Y). Дегидроксилированные образцы проявляют свойства кислоты Льюиса: трехкоординированный атом алюминия способен принимать пару электронов от молекул оснований. Изменяя режим обработки (длительность нагрева, температура и среда) можно изменять соотношение центров кислот Бренстеда и Льюиса, создавать окислительно-восстановитель-

ные центры, роль которых играют атомы кислорода цеолита.

Полученные прямым синтезом обычно из щелочных растворов цеолиты различных структурных типов редко используются для практических целей. Исключение составляет, пожалуй, цеолит NaA, являющийся после дегидратации прокаливанием (150–400°С) эффективным осушителем. Для задания определенных свойств проводят различные операции модифицирования. Самым распространенным способом модифицирования являются ионный обмен в растворах солей и декатионирование, упомянутые выше. Чаще проводят замену ионов натрия на катионы кальция, редкоземельных элементов (РЗЭ) или аммоний. Другими способами могут быть: dealюминирование — при обработке цеолитов комплексообразователями (ЭДТА—этилендиаминтетрауксусная кислота, гексафторсилкат аммония) часть атомов алюминия извлекается из кристаллической структуры и отношение Si/Al повышается и обработка различными веществами (аммиак, сероводород, оксид углерода), изменяющая силу и число протонных центров.

## ПРИЧИНЫ СПЕЦИФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ

Теперь можно объяснить особенности действия цеолитов, отмеченные в начале статьи. Цеолиты, содержащие значительное число катионов, способны эффективно и селективно извлекать различные ионы из растворов, обеспечивать их концентрирование. Эти качества определяют широкое использование цеолитов как ионообменников, компонентов мощных средств, минеральных удобрений.

Особенности адсорбции на цеолитах связаны с тем, что ажурность кристаллической структуры создает большой адсорбционный объем (до 0,54 см<sup>3</sup>/г для фозазитов), а его геометрия определяет молекулярно-ситовые свойства. Наличие акцепторных центров (катионы, центры кислоты Льюиса), прочно удерживающих доноры электронов, или ОН-групп, прочно удерживающих основания, обуславливает сильное взаимодействие адсорбируемых молекул с адсорбентом. К тому же в объеме цеолита в отличие от широкопористых адсорбентов молекула взаимодействует с атомами твердого тела не односторонне. Это объясняет повышенные по сравнению с аморфными адсорбентами значения адсорбционного коэффициента *b* — постоянной при заданной температуре величины, входящей в уравнение связи количества вещества, удерживаемого на адсорбенте, и парциального давления адсорбируемого вещества в газе (*p*). Для качественного объяснения проанализируем наиболее распространенное уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра (что для цеолитов не вполне строго):  $\theta = \frac{bp}{1 + bp}$ . Здесь величина  $\theta$  — отношение адсорбированного количества при

заданном  $p$  к максимальному значению при полном закрытии поверхности одним слоем. Очевидно, что при больших  $b$  получим  $\theta \approx 1$  даже при малых  $p$ , что хорошо объясняет данные, приведенные на рис. 2.

Для оценки возможности адсорбции молекул цеолитами используют газокинетический диаметр ( $\sigma$ ), определяемый из молекулярных свойств веществ. Так, значение  $\sigma$  воды равно 0,27, метана 0,38, а бензола 0,56 нм. Понятно, что цеолит КА будет адсорбировать только воду, NaA – воду и метан, а цеолиты типа фожазита – всю смесь.

Используя способность цеолитов менять свои геометрические параметры при нагреве можно влиять на величину и характер адсорбции. Приведем такой пример. Аммиак при температурах выше 150°C способен проникать в большие и малые полости цеолитов типа фожазита, а при более низких – только в большую полость. После адсорбции при повышенных температурах и последующей продувки при комнатной температуре воздухом или инертным газом часть аммиака, адсорбированная в малых полостях, будет оставаться в объеме цеолита и десорбция возможна только при температуре выше 150°C – так называемый эффект инкапсулирования (необратимая адсорбция).

Размеры пор определяют и специфичную селективность каталитических превращений на цеолитах. Легко объяснить приведенный выше пример по превращению парафинов. Поскольку в СаА окна, ведущие в большую полость, имеют диаметр около 0,42 нм, то большие по своему диаметру молекулы разветвленных углеводородов в отличие от  $n$ -парафинов просто неспособны достичь активных центров структуры. Также геометрическими соображениями можно объяснить особенности действия пентасилов в превращении спиртов. В полостях цеолитов X и Y легко протекают полимеризация и конденсация получающихся непредельных углеводородов и активность катализатора быстро уменьшается вследствие блокировки активных центров. В узких каналах пентасилов образование конденсированных ароматических углеводородов невозможно. Затруднено и образование *мета*-диалкилзамещенных бензола. А повышенная активность в крекинге нефтяных фракций связана с тем, что сила кислотных центров типа Бренстеда выше, а число их может быть больше, чем на аморфных алюмосиликатах.

Еще одной возможностью изменения свойств цеолитов, как и для других оксидов, является нанесение металлов, восстановлением их соединений в полостях структуры, или их комплексов (благородные и переходные металлы), что обеспечивает бифункциональные свойства катализатора – способность ускорять реакции как кислотного, так и окислительно-восстановительного типов (гидрокрекинг). Особенность цеолитов при этом проявляется в том, что за счет молекулярных размеров объема цеолитов можно избежать образования больших по размерам и числу атомов или молекул кластеров модификатора.

Разнообразие образующихся в цеолитах центров и объясняет то, что цеолиты и катализаторы на их основе могут быть использованы практически для любого химического процесса. Решение вопроса о промышленном использовании определяется чаще технологическими и экономическими особенностями того или иного процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Б.Н. Каталитическая химия растительной биомассы // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 12. С. 47–55.
2. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. 1. Процесс Фишера–Тропша и оксо-синтез // Там же. 1997. № 3. С. 69–74.
3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
4. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо, М.: Мир, 1980. Т. 1. 506 с.; Т. 2. 422 с.
5. Миначев Х.М., Кондратьев Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасил // Успехи химии. 1983. Т. 52., № 12. С. 1921–1973.
6. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 265 с.

\* \* \*

Алексей Алексеевич Кубасов, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: адсорбция и катализ на цеолитах, оптическая спектроскопия и квантовая химия поверхностных состояний, методология использования ЭВМ в учебном процессе и научных исследованиях. Автор и соавтор более 150 публикаций.