

УДК 541.183:541.128

Факторы, определяющие термоустойчивость Н-форм цеолитов

Ф. М. Бобонич

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
Украина, 252039, Киев, просп. Науки, 31

Обобщены результаты исследования термоустойчивости декатионированных, водородных и деалюминированных цеолитов. Показано, что закономерности изменения стабильности Н-цеолитов в зависимости от степени декатионирования и деалюминирования, а также природы и соотношения Т-атомов каркаса цеолитов (Al, Si, P, Mg) определяются в основном влиянием двух факторов — катионной плотности кристаллов и содержания в них структурных дефектов.

Исследования водородных форм цеолитов занимают особое место в химии молекулярных сит в связи с их высокой каталитической активностью в реакциях превращения углеводородов [1, 2]. Для получения Н-форм кислотостойчивых цеолитов может быть использована обработка кристаллов растворами минеральных или органических кислот [3]. Н-формы низкокремнеземных цеолитов синтезируют путем перевода цеолита в аммониевую форму с последующим ее деаммонированием за счет прокаливании, в результате чего в каркасе кристаллов образуются структурные мостиковые гидроксильные группы. Такой процесс образования Н-формы цеолита называют декатионированием [4]. Причины и закономерности изменения термоустойчивости цеолитов в зависимости от степени их декатионирования и состава каркаса кристаллов изучены недостаточно [3]. Их исследование представляет практический интерес ввиду достаточно жестких температурных режимов применения и регенерации цеолитных катализаторов в промышленных условиях [5].

Цель данной работы — выяснение факторов, определяющих характер изменений термоустойчивости в результате декатионирования и кислотной обработки цеолитов, а также изменения природы и соотношения Т-атомов (Al, Si, P) каркаса Н-форм кристаллов.

Декатионированные цеолиты

При повышенных температурах в декатионированных цеолитах протекают процессы дегидроксилирования и перехода части атомов алюминия из каркаса во внекаркасные позиции, сопровождаемые разрывом части связей Al(Si)–O и образованием структурных дефектов — Т- и кислородных вакансий [4, 6]. Согласно теоретическим представлениям о зависимости между термоустойчивостью цеолитов, прочностью связей между атомами их каркаса и дефектностью их структуры [4, 7, 8] разрушение связей Т–O и образование дефектов должно снижать температуру структурных превращений кристаллов. Однако, как видно из приведенных на рис. 1 данных о зависимости определенной дериватографическим методом температуры аморфизации аммонийнатриевых форм цеолитов типа А, Х и Y [9], при небольших степенях замещения натрия аммонием (соотношениях $\text{NH}_4/(\text{Si} + \text{Al})$) образование и последующее разрушение структурных гидроксильных групп приводит скорее к росту термоустойчивости кристаллов, чем к ее снижению. При возрастании отношения Si/Al (А — 1,0; Х — 1,5; Y — 2,7) стабилизирующий эффект процессов декатионирования и дегидроксилирования сдвигается в сторону более высоких значений отношения $\text{NH}_4/(\text{Si} + \text{Al})$. Изложенная в [9] интерпрета-

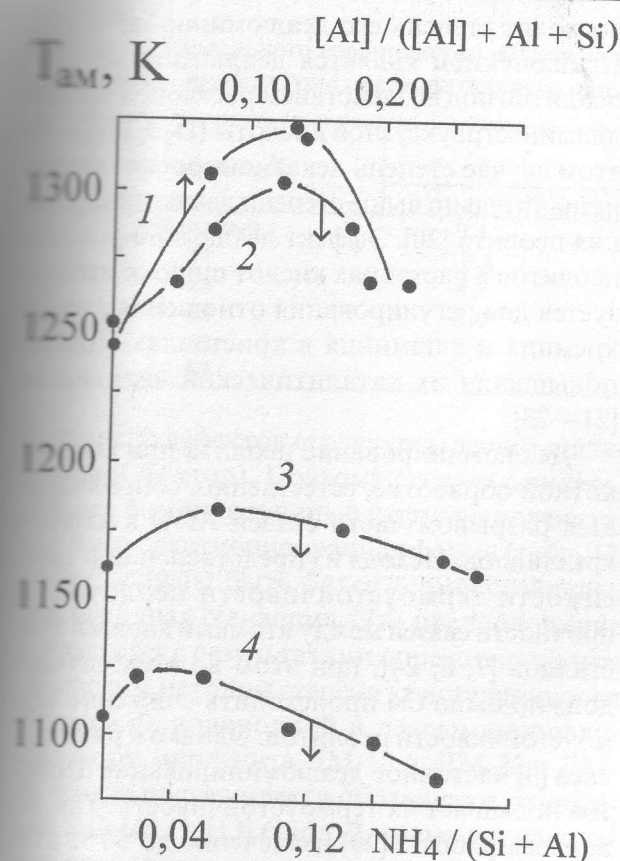


Рис. 1. Температура аморфизации деалюминированных фоказитов (1) и аммонийсодержащих цеолитов типа Y (2), X (3), A (4).

Этого явления сводится к тому, что дегидроксигирование цеолита снижает концентрацию обменных катионов в полостях цеолитов (их катионную плотность) и соответственно энергию межкатионного отталкивания, способствующего, как известно [9—11], дестабилизации структуры цеолитов. Это предположение следует сопоставить с высокой термо-

устойчивостью NH_4 -содержащих форм цеолитов при небольших отношениях $\text{NH}_4/(\text{Si} + \text{Al})$ (т. е. в условиях, когда дестабилизирующая роль структурных дефектов [8, 9] еще не очень существенна), а также изменениями термоустойчивости при снижении катионной плотности цеолитов в ряду $\text{A} > \text{X} > \text{Y}$ [12] (рис. 1, табл. 1).

С этой точки зрения с учетом приведенных на рис. 1 данных следует ожидать, что при соотношениях $\text{Na}/(\text{Si} + \text{Al}) < 0,16$ термоустойчивость H-форм этих цеолитов должна быть не ниже (выше) температуры структурных превращений Na-форм. Этот прогноз согласуется с результатами исследования цеолитов семейства пентасила и морденита [13] (табл. 1). Возрастание термоустойчивости цеолитов в результате их декатионирования наблюдалось также для Ca-цеолитов типа клиноптилолит ($\text{Si}/\text{Al} = 5$), гейландит ($\text{Si}/\text{Al} = 3,5$), стильбит ($\text{Si}/\text{Al} = 2,6$) [15], а также кремнеземных разновидностей цеолитов типа ZSM-5 и ZSM-11 [16].

В работе [14] возрастание термоустойчивости высококремнеземных цеолитов типа пентасила после их декатионирования связывается с минерализующим действием катионов натрия. По аналогии с эффектом снижения температуры структурного превращения кварца под воздействием добавок соды [17] предполагается образование более подвижных (по сравнению со связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) связей в группах $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}^+$, облегчающих твердофазные структурные превращения высококремнеземных цеолитов при нагревании. Это пред-

Таблица 1

Влияние декатионирования на термоустойчивость* (T) высококремнеземных цеолитов

ZSM-5 [14]				Морденит [9]		
Состав цеолитов			T, К	Катионная форма	T _п , К	a, моль H ₂ O/кг
Na/Al	Si/Al	Na/(Si+Al)				
0,87	8,5	0,090	993	NaM	Исходный	8,4
1,28	20,8	0,059	1023		1070	6,5
0,99	24,5	0,039	1083		1170	1,6
0,60	14,7	0,038	1129	NH ₄ M	Исходный	8,5
0,13	8,0	0,014	1163			
0,12	24,0	0,005	1233			
0,02	22,3	0,001	1323			
					1070	6,3
					1170	4,3

* Температура, при которой в результате 2-часового прокаливания интенсивность дифракционного пика цеолита $2\theta = 23,1^\circ$ понижается на 10 %; T_п — температура прокаливания, a — сорбционная емкость.

положение трудно согласовать с более высокой (чем для Na-пентасилов (табл. 1)) температурой фазовых превращений ряда каркасных алюмосиликатов, для которых также не исключается образование при высоких температурах связей Si—ONa. Например, высокотемпературные санидин (KAlSi_3O_8) и альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) устойчивы соответственно при температурах 1348 и 1338 К [18], а температура фазовых превращений нефелина ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и калиофиллита (KAlSi_3O_8) составляет соответственно 1799 и 2023 К [19]. Во всех перечисленных минералах в силу особенностей их структуры межкатионное отталкивание отсутствует [18].

Таким образом, снижение катионной плотности цеолитов за счет их декатионирования и дегидроксилирования повышает термоустойчивость кристаллов при низких значениях отношения $(\text{NH}_4/(\text{Si} + \text{Al}))(\text{H}/(\text{Si} + \text{Al}))$, несмотря на разрыв части связей $\text{Al}(\text{Si})\text{—O}$ и образование структурных дефектов. При высоких соотношениях $\text{NH}_4/(\text{Si} + \text{Al})$ снижение катионной плотности (соответственно энергии межкатионного отталкивания) уже не может компенсировать дестабилизирующее действие большого числа образующихся в процессе дегидроксилирования дефектов структуры и температура разрушения цеолитов начинает снижаться.

Деалюминированные цеолиты

Обработка кислотоустойчивых цеолитов растворами кислот сопровождается переходом обменных катионов цеолита и части атомов алюминия его каркаса в раствор кислоты, т. е. декатионированием и деалюминированием кристаллов [3, 4], причем степень декатионирования цеолита, как правило, пре-

восходит степень его деалюминирования [3]. Исключением является деалюминирование цеолитов под воздействием растворов этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{H}_4\text{ЭДТА}$) — в этом случае степень декатионирования лишь незначительно выше степени деалюминирования цеолита [20]. Эффект деалюминирования цеолитов в растворах кислот широко используется для регулирования отношения атомов кремния и алюминия в кристаллах с целью повышения их каталитической активности [21—23].

Деалюминирование цеолита при его кислотной обработке, естественно, сопровождается разрывом части связей Al—O в каркасе кристаллов. Исходя из представлений о зависимости термоустойчивости цеолитов от прочности связей между атомами каркаса кристаллов [7, 8, 24], при этом во всех случаях должно было бы происходить снижение термоустойчивости цеолитов. Однако в ряде случаев [3] частичное деалюминирование цеолитов повышает их термоустойчивость. Так, по данным работы [20] извлечение до 50 % атомов алюминия из каркаса цеолита NaY ($\text{Si}/\text{Al} = 2,63$) растворами $\text{H}_4\text{ЭДТА}$ (доля извлеченного алюминия на рис. 1 обозначена $[\text{Al}]$) сопровождается заметным ростом температуры аморфизации кристаллов. Обращает на себя внимание симбатность кривых, отражающих зависимость температуры разрушения кристаллов фожазита от степени деалюминирования и степени декатионирования (рис. 1). Это может свидетельствовать о том, что, как и в случае декатионирования цеолита, термоустойчивость деалюминированных кристаллов определяется двумя противодействующими факторами — с ростом степени деалюминирования снижается катионная плотность кристаллов (стабилизирующий фактор) и возрае-

Таблица 2

Относительная кристалличность морденитов, прокаленных при различных температурах [13]

T_p , К	NaM	HM	ДМ-12,6	ДМ-23	ДМ-48
относительная кристалличность, %					
773	95	94	94	87	97
873	78	89	89	86	94
973	54	75	75	81	89
1073	30	60	60	71	84
1173	0	38	46	54	79
1273	0	0	27	38	73
1373	0	0	8	19	43

Таблица 3

Изменение предельного сорбционного объема W_0 клиноптилолита в зависимости от степени деалюминирования и температуры предварительного прокаливания T_p , К (2 ч) [25]

Степень деалюминирования, %	W_0 , см ³ /100 г (по CO ₂)				
	-	673	773	873	973
Исходный	9,1	8,9	8,4	8,3	7,9
11	10,4	10,0	9,1	7,2	3,9
25	8,5	8,4	8,0	4,2	4,5
33	8,0	8,0	7,9	6,9	3,3
40	7,6	7,4	7,5	6,8	1,8
53	6,8	5,9	4,4	-	1,7

тает число дефектов структуры (дестабилизирующий фактор). Поэтому следует ожидать, что деалюминированные формы морденита, как и его декатионированная форма (табл. 1), также должны быть более термоустойчивы, чем исходная Na-форма. Это предположение согласуется с результатами определения рентгеновским методом степени кристалличности натриевой, водородной и деалюминированных форм морденита ДМ-12,6; ДМ-23 и ДМ-48 (числа после индекса обозначают отношение SiO₂/Al₂O₃ [13] (табл. 2, время прокаливания препаратов при заданной температуре — 5 ч). Авторы цитируемой работы объясняют рост термоустойчивости морденита в результате деалюминирования образованием новых связей Si—O—Si, однако такой эффект требует существенной деформации каркаса кристаллов и представляется нам маловероятным.

Более сложная картина наблюдается в случае кислотного деалюминирования природного клиноптилолита (Si/Al = 4,65, месторождение Крайниково) (табл. 3). Можно отметить, что в целом деалюминированные образцы менее термоустойчивы, чем исходный клиноптилолит. По мере деалюминирования относительное изменение термоустойчивости (температура предварительного прокаливания 773—873 К) модифицированных образцов минимально при степенях деалюминирования 25—33 %, т. е. в определенной мере эффект стабилизации структуры кристаллов при их частичном деалюминировании проявляется и в этом случае. Чтобы выяснить причины наблюдаемого в целом дестабилизирующего влияния кислотной обработки были изучены ИК-спектры каркасных колебаний образцов клиноптилолита [25] (рис. 2).

Наиболее чувствительными к изменениям свойств клиноптилолита оказались полоса

поглощения 608 см⁻¹ и плечо 510 см⁻¹, т. е. характерная для цеолитов различных структурных типов область поглощения, связанная с колебаниями внешних связей тетраэдров каркаса [26]. Образование структурных гидроксильных групп в результате кислотного деа-

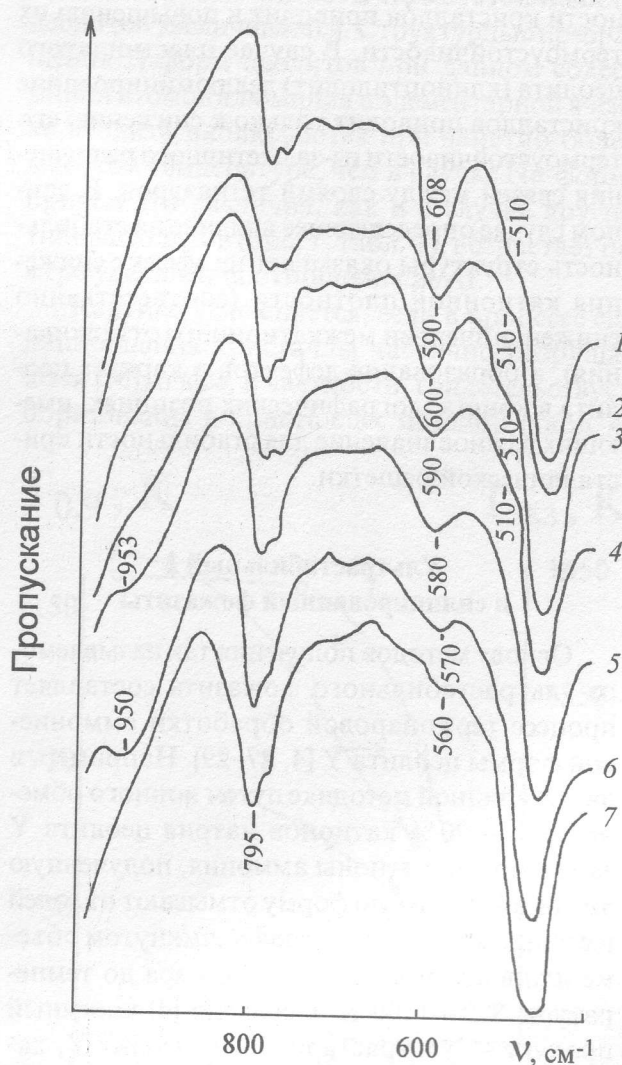


Рис. 2. ИК-спектры исходной (1) и деалюминированных форм природного клиноптилолита со степенью деалюминирования: 2—11 %, 3—25 %, 4—33 %, 5—40 %, 6—53 %, 7—образец 6, прокаленный при 873 К.

люминирования кристаллов (поглощение в области 920—960 см⁻¹) сопровождается заметным низкочастотным сдвигом полосы поглощения 608 см⁻¹. При достаточно высокой степени деалюминирования исчезает плечо 510 см⁻¹. Следовательно, при деалюминировании клиноптилолита межтетраэдрические связи деформируются, что с учетом низкой плотности связей между слоями тетраэдров в кристаллах клиноптилолита [4] может быть основной причиной снижения термоустойчивости данного цеолита при его кислотном деалюминировании [25].

Таким образом, частичное кислотное деалюминирование цеолитов с примерно равной плотностью связей по определенным кристаллографическим направлениям (фожазит, морденит) в результате снижения катионной плотности кристаллов приводит к повышению их термоустойчивости. В случае пластинчатого цеолита (клиноптилолит) деалюминирование кристаллов приводит только к снижению его термоустойчивости из-за частичного разрушения связей между слоями тетраэдров. В данном случае определяющее влияние на стабильность структуры оказывает не эффект снижения катионной плотности (соответственно снижения энергии межкатионного отталкивания), а образование дефектов в каркасе цеолита в кристаллографических позициях, имеющих важное значение для стабильности кристаллической решетки.

Ультростабильный и силицированный фожазиты

Основу методов получения так называемого ультростабильного фожазита составляет процесс термopаровой обработки аммониевой формы цеолита Y [4, 27–29]. Например, в двухстадийной методике путем ионного обмена на 75—90 % катионов натрия цеолита Y замещают на катионы аммония, полученную аммонийнатриевую форму отмывают от солей и стабилизируют, нагревая в замкнутом объеме или в атмосфере водяного пара до температуры 870—1100 К. Согласно [4] конечный продукт — ультростабильный цеолит Y, характеризующийся температурой аморфизации 1270 К (что на 200 К выше, чем для исходного цеолита NaY) и повышенным отношением атомов кремния и алюминия в каркасе кри-

сталлов ($\text{Si}/\text{Al} = 3,8$; по данным авторов работы [30] это соотношение может достигать значения $\text{Si}/\text{Al} = 15$). Анализ результатов исследования процессов декатионирования NH_4 -формы фожазита в различных условиях привел автора монографии [4] к заключению, что деаммонирование цеолита в вакууме или в токе газа приводит к его дестабилизации в результате образования метастабильной H-формы, содержащей структурные дефекты. При деаммонировании цеолита в атмосфере водяного пара образуется стабилизированная H-форма цеолита с незначительным содержанием кислородных вакансий в каркасе кристаллов. Возникающие вследствие перехода части атомов алюминия из каркаса во внекаркасные позиции Т-вакансии согласно [4] заполняются атомами кремния, источником которых служит разрушенная в процессе термopаровой обработки часть кристаллов NH_4 -фожазита. Частичное разрушение кристаллов при термopаровой обработке NH_4 -цеолита подтверждается результатами исследования пористой структуры ультростабильной формы фожазита адсорбционным методом [31, 32] и методом электронной микроскопии.

Вопрос о содержании вакансий Т-атомов в каркасе ультростабильного фожазита остается дискуссионным. Рентгеноструктурные данные [8, 34] свидетельствуют об отсутствии вакансий, тогда как по данным исследования ультростабильной формы цеолита Y методами ядерного магнитного резонанса и рентгенографии авторы работы [35] сделали вывод о наличии вакансий алюминия (25 ± 7 на элементарную ячейку цеолита). Сопоставляя этот вывод с результатами исследования термоустойчивости деалюминированного в $\text{H}_4\text{ЭДТА}$ фожазита (рис. 1), можно отметить, что найденное в работе [35] содержание Al-вакансий в ультростабильном цеолите находится в интервале величин отношения $[\text{Al}]/([\text{Al}] + \text{Si} + \text{Al})$, при которых фожазит отличается повышенной термоустойчивостью. В рамках развиваемого в данной работе подхода к проблеме термоустойчивости H-цеолитов сильная зависимость стабильности фожазита от условий его декатионирования (особенно концентрации водяных паров) [3, 4, 29, 36] может быть объяснена различиями содержания структурных дефектов в декатионированных в различных условиях образцах фожазита.

Таблица 4

Зависимость предельной сорбционной емкости a_n высококремнеземных фожазитов от температуры предварительного прокаливания T_n , К

Si/Al	a_n , моль C_6H_6 /кг					Объем мезопор, $см^3$ /кг
	-	873	1073	1173	1273	
2,65	2,90	1,44	1,12	0,17	0,03	0
6,0	1,99	1,81	-	1,79	0,81	0
7,4	2,23	1,94	1,82	1,50	0,18	7,5
7,8	1,97	1,76	1,96	1,46	0,19	7,8
11,9	2,37	2,23	2,35	1,94	0,11	-
27,3	2,03	1,31	1,01	0,81	0,27	44,0
41,8	2,77	2,95	2,63	2,26	2,04	6,5

С этой точки зрения роль внекаркасных катионов алюминия в стабилизации структуры ультрастабильного фожазита не должна быть существенной ("ионообменный" алюминий авторы работ [37—39] рассматривают в качестве основного стабилизирующего фактора). Отметим, что внекаркасный алюминий обнаруживается и в нестабильных H-фожазитах [4, 29, 34, 36], введение ионным обменом катионов алюминия в фожазит не приводит к существенному возрастанию его термоустойчивости [40]. По данным работы [41] частичный переход атомов прикаркасного алюминия [42] в состав четырехкоординатных каркасных соединений алюминия при термообработке ультрастабильного фожазита не сопровождается его дестабилизацией. Дестабилизация наблюдается [41] после длительного контакта цеолита с парами воды, что еще раз свидетельствует о ее специфическом [29, 36] влиянии на термоустойчивость дефектных цеолитных структур.

Реакция изоморфного замещения атомов алюминия каркаса фожазита на атомы кремния при обработке цеолита парами тетрахлорида кремния (силицирование фожазита) отличается [43—45] высокой экзотермичностью и при высокой скорости процесса (обработка цеолита парами $SiCl_4$ при $T > 750$ К) может сопровождаться образованием Al-вакансий в каркасе [43, 45], частичной или полной аморфизацией цеолита (частичная аморфизация приводит к образованию в кристаллах мезопор [46, 47]). Как видно из приведенных на рис. 3 результатов исследования силицированных фожазитов дериватографическим (определялась температура экзоэффекта, соответствующего разрушению кристаллов) и рент-

геновским (определялась температура обработки (2 ч), после которой образец сохраняет 90 %-ную кристалличность) методами [48, 49], с ростом отношения Si/Al термоустойчивость цеолитов увеличивается. Структурные превращения H-форм цеолитов при данном содержании атомов алюминия в элементарной ячейке цеолита наблюдаются при заметно более высокой температуре, чем в случае Na-форм, причем эти различия, как и в случае других типов цеолитов (рис. 1, табл. 1), возрастает по мере увеличения отношения Si/Al.

Картина усложняется, если в процессе силицирования кристаллы частично разрушаются [50], о чем, в частности, свидетельствует образование в кристаллах мезопор (табл. 4,

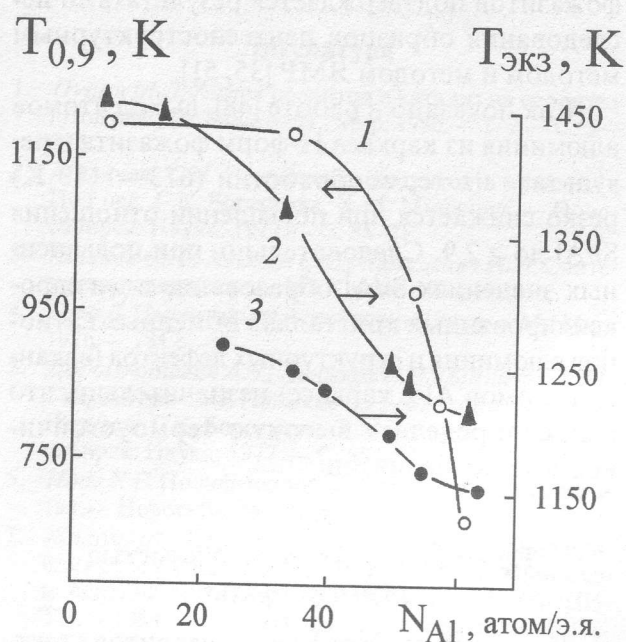


Рис. 3. Зависимость температуры начала аморфизации ($T_{0,9}$) и положения экзотермического пика разрушения ($T_{экз}$) от содержания Al в водородных (1, 2) [48] и Na-формах (3) [49] цеолитов типа Y.

Таблица 5

Влияние термообработки на адсорбционную емкость a ($p/p_0 = 0,5$) алюмо- и силикоалюмофосфатов

T, K	a , моль H_2 /кг	T, K	a , моль H_2O /кг
AlPO ₄ -18, моноклинный		SAPO-34, тригональный	
873*	13,3	873*	23,0
973	9,7	1173	19,8
1073	3,1	1273	18,8
1173	0,6	1373	0,7
AlPO ₄ -5, гексагональный		SAPO-5, гексагональный	
873*	13,1	873*	10,5
1273	12,0	1273	9,7
1373	6,9	1373	9,7

* Температура, при которой из цеолитов удаляли органические темплаты.

температура предварительного прокаливания NH_4 -форм образцов — 2 ч). Можно констатировать, что в целом термохимическая обработка повышает термоустойчивость фожазита, однако в случае образца с отношением $Si/Al = 27,3$ она ниже, чем у более низкокремнеземных ($Si/Al = 6 \div 11,9$) фожазитов. Этот образец, полученный в результате термохимической обработки цеолита NaY при 820 K [47], по-видимому, отличается повышенным содержанием структурных дефектов, о чем косвенно свидетельствует повышенный объем мезопор в данном цеолите (табл. 4). Наличие вакансий алюминия в каркасе силицированных фожазитов подтверждается результатами исследования образцов рентгеноструктурным методом и методом ЯМР [35, 51].

Как показано в работе [48], выход атомов алюминия из каркаса H-форм фожазита в результате их термообработки (673—1173 K) резко снижается при повышении отношения Si/Al до $\geq 2,9$. Следовательно, при повышенных значениях Si/Al образование в дегидроксилированных кристаллах обменных катионов алюминия и структурных дефектов (вакансий атомов Al в каркасе) незначительно, что и предопределяет высокую термоустойчивость таких цеолитов.

Кристаллические микропористые алюмофосфаты

Каркас алюмофосфатных цеолитов электро нейтрален и не содержит обменных катионов или структурных гидроксильных групп. Характеристика таких цеолитов в данной ра-

боте представляет интерес как предельный случай, когда влияние дестабилизирующих факторов (межкатионного отталкивания и дефектов структуры) не должно быть существенным. Следует ожидать, что в целом алюмофосфатные цеолиты термоустойчивы (по существующей классификации алюмосиликатных цеолитов к термоустойчивым относят разновидности, разрушающиеся при $T \geq 900 K$ [52]). Структурные гидроксильные группы в алюмофосфатных цеолитах появляются при инкорпорировании в их матрицу двух- или четырехзарядных катионов, что увеличивает каталитическую активность цеолитов в реакциях превращения углеводородов [53, 54].

Термоустойчивость алюмофосфатных цеолитов подтверждается экспериментальными исследованиями [55], однако, как видно из данных табл. 5, высокая устойчивость к прокаливанию характерна и для силикоалюмофосфатных цеолитов, где по аналогии с H-формами алюмосиликатных цеолитов можно ожидать образования структурных дефектов в результате дегидроксилирования при высокотемпературной обработке. Согласно сообщению авторов работы [56] с ростом содержания кремния в SAPO-5 термоустойчивость цеолита снижается.

Сравнительно высокую термоустойчивость силикоалюмофосфатных цеолитов можно объяснить [57] низким содержанием структурных гидроксильных групп в их кристаллах (изморфное замещение атомов в алюмофосфатах осуществляется в основном по схеме $AlP \rightarrow 2Si$ [4, 53, 58] и замещением части связей $Al-O$ и $P-O$ в каркасе алюмофосфатов на бо-

и прочные связи Si—O (энергия разрыва связей T—O снижается в ряду Si—O > P—O > Al—O [59]). В целом для представленных в табл. 5 цеолитов, как и для алюмосиликатных молекулярных сит [9], наблюдается тенденция к уменьшению термоустойчивости при снижении симметрии кристаллов.

Картина меняется, если при термообработке алюмофосфатного цеолита под воздействием цеолитной воды происходит гидролиз связей P—O—Al, как это имеет место для цеолита VPI-5 [61–65]. Согласно [62] при быстром нагреве (20 К/мин) или при откачивании выделяющихся паров воды VPI-5 обратимо дегидратируется, сохраняя структуру до 1073 К. При медленном нагревании (1 К/мин) при 368–373 К происходит необратимое изменение кристаллической структуры VPI-5 с образованием цеолита AlPO₄-8. Для получения стабильных образцов VPI-5 (1173 К) в работе [66] рекомендуется низкотемпературное удаление из цеолита воды и темплата (дипропиламина). По-видимому, сильное влияние паров воды на термостабильность алюмофосфатных цеолитов [61–65] в определенной мере связано [57] со способностью атомов алюминия в каркасе пористых алюмофосфатов к образованию координационной связи с молекулами воды [67, 68], в результате чего возрастает длина связей Al—O [69].

При инкорпорировании в алюмофосфатную матрицу двухзарядных катионов, например магния, термоустойчивость цеолита, судя по данным для MAPO-36 [56], с ростом концентрации магния в кристаллах снижается. Поскольку в результате изоморфного замещения алюминия в каркасе алюмофосфата магнием каркас приобретает отрицательный заряд [56], он должен быть скомпенсирован катионами водорода или органического основания, применяемого в качестве темплата при синтезе MAPO. Высокотемпературная обработка цеолитов типа MAPO должна, как и в случае Н-форм алюмосиликатных цеолитов, привести к образованию структурных дефектов и снижению термоустойчивости цеолитов по мере роста содержания магния в каркасе кристаллов. Именно в сравнительно высоком содержании магния в моноклинном алюмофосфате MAPO-43 (структура жисмондина, мольный состав прокаленного в вакууме при 653 К образца — (0,112Mg·0,388Al·0,500P)O₂)

авторы работы [56] видят основную причину низкой (653 К) термоустойчивости данного цеолита. Необходимо отметить, что термоустойчивость алюмосиликатной разновидности этого цеолита также низка (< 603 К).

Проведенное рассмотрение позволяет заключить, что в результате перевода алюмосиликатного цеолита в Н-форму изменения его термоустойчивости, помимо строения и симметрии кристаллов, определяются влиянием двух противодействующих факторов — стабилизирующего (снижение катионной плотности вследствие декатионирования и дегидроксирования цеолитов) и дестабилизирующего (образование в Н-цеолитах при термообработке дефектов структуры). Взаимовлияние этих факторов обуславливает экстремальную зависимость температуры разрушения низкокремнеземных цеолитов от степени их декатионирования (деалюминирования) и инверсию относительной термоустойчивости Na- и Н-форм цеолитов при увеличении отношения Si/Al; Н-формы высококремнеземных цеолитов в отличие от низкокремнеземных более термоустойчивы, чем Na-формы. Допирование матрицы алюмофосфатных цеолитов, сопровождающееся образованием в прокаленных кристаллах значительного количества структурных гидроксильных групп, усиливает влияние дестабилизирующего фактора.

Литература

1. Луцма М.Л. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. — М.: Мир, 1980. — Т. 2. — С. 5—125.
2. Миначев Х.М. Применение цеолитов в катализе / Под ред. Г.К. Борескова, Х.М. Миначева. — Новосибирск: Наука, 1977. — С. 3—21.
3. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. — М.: Химия, 1981. — 261 с.
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976. — 781 с.
5. Дорогожинский А.З., Хаджиев С.Н., Брещенко Е.М., Гайрбекова С.М. Применение цеолитов в катализе / Под ред. Г.К. Борескова, Х.М. Миначева. — Новосибирск: Наука, 1977. — С. 55—81.
6. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. — Новосибирск: Наука, 1982. — 179 с.
7. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. — М.: ВИНТИ. — 1984. — 162 с. (Итоги науки и техники. Структурные молекул и хим. связь. Т. 9).
8. Смит Дж.В. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. — Т. 1. — С. 11—103.

9. Бобонич Ф.М., Соломаха В.Н., Баран Б.А. // Докл. АН УССР. Сер.Б.— 1990.— № 7.— С. 42—45.
10. Рабо Дж.А. Химия цеолитов и катализ на цеолитах /Под ред. Дж.Рабо.— М.: Мир, 1980.— Т. 1.— С. 398—418.
11. Бобонич Ф.М., Соломаха В.Н., Вальтер А.А. // Докл. АН УССР. Сер. Б.— 1990.— № 10.— С. 45—49.
12. Бобонич Ф.М. // Теорет. и эксперим. химия.— 1994. 30, № 1.— С. 12—24.
13. Мишин С.П., Клячко-Гурвич А.Л., Шикун Б.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973.— № 6.— С. 1346—1348.
14. Жданов С.П., Феоктистова Н.Н., Козлова Н.И., Полякова И.Г. // Там же.— 1985.— № 12.— С. 2663—2667.
15. Jacobs P., Uytterhoeven J.B., Beyer H.K., Kiss A. // J.Chem.Soc. Faraday Trans.I.— 1979.— 75, N4.— P. 883—891.
16. Жданов С.П., Феоктистова Н.Н., Козлова Н.И., Пирютко М.М. // Изв.АН СССР. Сер. хим.— 1985.— № 12.— С. 2667—2673.
17. Синельников Н.Н. // Докл. АН СССР.— 1956.— 106, № 5.— С. 870—872.
18. Брэг Г., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов.— М.: Мир, 1967.— 390 с.
19. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии.— М.: Недра, 1970.— 278 с.
20. Kerr G.T. // J. Phys. Chem.— 1968.— 72, N 7.— P. 2594—2596.
21. Kouwenhoven H.W. // Adv. Chem. Ser.— 1973.— 121.— P. 529—539.
22. Coq B., Pardillos P., Figueras F. // Appl. Catal.— 1990.— 62, N 2.— P. 281—294.
23. Пигузова Л.И., Прокофьева Е.Н., Дубинин М.М. и др. // Кинетика и катализ.— 1969.— 10, № 2.— С. 315—321.
24. Хусид Б.Л., Чукин Г.Д., Гуллыев Ч., Нефедов Б.К. // Там же.— 1987.— 28, № 4.— С. 938—942.
25. Вальтер А.А., Бобонич Ф.М., Махлинец В.Г. и др. // X Всесоюз. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии.— Киев: Наук. думка, 1981.— С. 135—145.
26. Flanigen E.M., Khatami H., Szymanski H.A. // Adv. Chem. Ser.— 1971.— 101.— P. 201—209.
27. McDaniel C.V., Maher P.K. // Molecular Sieves.— L.: Soc. Chem. Ind., 1968.— P. 186—194.
28. Мак-Даниэль К.В., Мейер П.К. Химия цеолитов и катализ на цеолитах /Под ред. Дж. Рабо.— М: Мир, 1980.— Т. 1.— С. 347—397.
29. Kerr G.T. // Molecular Sieves. Adv.Chem.Ser.121.— Washington.— 1973.— P. 219—229.
30. Босачек В., Фройде Д., Кретчтер Р.Г. и др. Адсорбенты, их получение, свойства и применение.— Л.: Наука, 1978.— С. 35—40.
31. Дубинин М.М., Исириян А.А., Регент Н.И. и др. // Изв.АН СССР. Сер.хим.— 1984.— № 9.— С. 1931—1937.
32. Lynch J., Raatz F., Dufresne P. // Zeolites.— 1987.— 7, N 7.— P. 333—340.
33. Patselova V., Jaeger N.I. // Ibid.— 1987.— 7, N 3.— P. 240—242.
34. Maher P.K., Hunter F.D., Scherzer J. // Molecular Sieve Zeolites. Adv.Chem.Ser.101.— Washington: Amer.Chem.Soc.— 1971.— P. 266—276.
35. Jeanjean J., Aouali L., Delafosse D., Dereigne A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.I.— 1989.— 85, N 9.— P. 2771—2783.
36. Бобонич Ф.М., Малько Н.Я., Соломаха В.Н. // Укр. хим. журн.— 1977.— 43, № 10.— С. 1075—1080.
37. Jacobs P., Uytterhoeven J.B. // J.Catal.— 1971.— 22, N 1.— P. 193—203.
38. Романовский Б.В., Столярова Л.В., Топчиева К.В. // Кинетика и катализ. 1973.— 14, № 2.— С. 526—527.
39. Чукин Г.Д., Смирнов Б.В. // Журн. физ. химии.— 1976.— 50, № 1.— С. 141—145.
40. Wang K.M., Lunsford J.H. // J.Catal.— 1972.— 24, N 2.— P. 262—271.
41. Жданов С.П., Кошелева Л.С., Титова Т.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1991.— № 6.— С. 1303—1307.
42. Жданов С.П., Кошелева Л.С., Титова Т.И. // Там же.— 1991.— № 6.— С. 1299—1303.
43. Beyer H.K., Belenkaja I. // Catalysis by zeolites.— Amsterdam: Elsevier. 1980.— P. 203—210.
44. Beyer H.K., Belenkaja I.M., Hange F. et al. // J.Chem. Soc. Faraday Trans.I.— 1985.— 81, N11.— P. 2889—2903.
45. Бейер Г.К., Беленькая И.М. Адсорбенты, их получение, свойства и применение.— Л.: Наука, 1985.— С. 21—26.
46. Дубинин М.М., Исириян А.А., Регент Н.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер.хим.— 1987.— № 3.— С. 484—492.
47. Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г., Соломаха В.Н. // Укр.хим.журн.— 1991.— 57, № 2.— С. 141—145.
48. Мишин И.В., Калинин В.П., Ниссенбаум В.Д. и др. // Кинетика и катализ.— 1994.— 35, № 4.— С. 634—640.
49. Cai-Ying Li, Rees L.V.C. // Zeolites. 1986.— 6, N 1.— P. 60—64.
50. Долгих Л.Ю., Ильченко Н.И., Бобонич Ф.М., Волошина Ю.Г. // Нефтехимия.— 1992.— 32, № 5.— С. 459—467.
51. Ray G.J., Nerheim A.G., Donohue J.A. // Zeolites.— 1988.— 8, N 6.— P. 458—463.
52. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе.— М.: Наука, 1970.— 283 с.
53. Barthomeuf D. // Zeolites.— 1994.— 14, N 6.— P. 394—401.
54. Flanigen E.M., Patton R.L., Wilson S.T. // Stud. Surf. Sci. Catal.— 1990.— 37.— P. 13—27.
55. Wilson S., Lok B., Flanigen E. US Pat. 4.385.994. 10³B01D015/00, May 31, 1983.
56. Akolekar D.B., Kaliaguine S. // Microporous Materials.— 1994.— 2, N 2.— P. 137—144.
57. Бобонич Ф.М., Турутина Н.В., Ильин В.Г. и др. // Теорет. и эксперим. химия. 1994.— 30, № 4.— С. 211—214.
58. Briend M., Peltze M.J., Lamy A. et al. // J.Catal.— 1992.— 138, N 1.— P. 90—100.
59. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник.— Л.: Химия, 1978.
60. Meier W.M., Olson D.H. // Zeolites.— 1992.— 12, N 5.— P. 1—200.
61. Peres J.O., Chu P.J., Clearfield A. // J.Phys.Chem.— 1991.— 95, N 24.— P. 9994—9999.
62. Annen M.J., Young D., Davis M.E. et al. // Ibid.— 1991.— 95, N 3.— P. 1380—1383.
63. Kenny M.B., Sing K.S.W., Theochris C.R. // Chem. and Ind.— 1991.— N 6.— P. 216—217.
64. Martens J.A., Feijen E., Lievens J.L. et al. // J.Phys.Chem.— 1991.— 95, N 24.— P. 10025—10031.

65. Liu X., He H., Klinowski J. // Ibid.— 1991.— 95, N 24.— P. 9924 — 9928.
66. Potvin C., Manoli J.M., Briand M., Barthomeuf D. // Catal. Lett.— 1991.— 10, N 3/4.— P. 225—232.
67. Blackuell C.S., Patton R.L. // J.Phys.Chem.— 1984.— 88, N 25.— P. 6135—6139.
68. Бобонич Ф.М., Турутина Н.В., Брей В.В. и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1994.— 30, № 4.— С. 215—218.
69. Pluth J.J., Smith J.V. // Acta crystallogr.— 1986.— 42, N 9.— P. 1118—1120.

Получено 27.03.96

Чинники, що визначають термостійкість H-форм цеолітів

Ф. М. Бобоніч

Узагальнено результати дослідження термостійкості декатіонованих, водневих та деалюмінуваних цеолітів. Показано, що закономірності змінювання стабільності H-цеолітів в залежності від ступеня декатіонування та деалюмініування, а також природи та співвідношення T-атомів каркасу цеолітів (Al, Si, P, Mg) визначаються, в основному, впливом двох чинників — катіонної густини кристалів та вмісту в них структурних дефектів.

The factors which determine H-zeolite thermostability

F. M. Bobonich

Results are summarised due to the thermostability of the decationated, hydrogen and dealuminated zeolites. The regularities of the variation of H-zeolite stability with the grade of decationation and dealumination, T-atoms nature (Al, Si, P, Mg) and their ratio in zeolite framework also was shown to be determined primarily by the influence of both the cation density and the structure defects content of the crystals.