

Иониты и цеолиты

Цеолитные катализаторы

Все природные и большинство синтетических цеолитов представляют собой кристаллические алюмосиликаты, содержащие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, заполненных в обычных температурных условиях молекулами воды. При осторожном нагревании цеолиты выделяют водяной пар, при этом сами не разрушаются. Отсюда их название, состоящее из греческих слов «цео» и «лит» - «кипящие калени».

Наибольшее значение в катализе имеют кристаллические алюмосиликатные цеолиты типа А, X, Y. Общая формула цеолитов:

$M_n \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где

n – валентность металлического катиона M

x — мольное соотношение $SiO_2 : Al_2O_3$

y — число молей воды

Величина x в значительной степени определяет структуру и свойства цеолитов.

В цеолитах типа А значение $x=2$

В цеолитах типа X значение $x=2,2 \div 3$

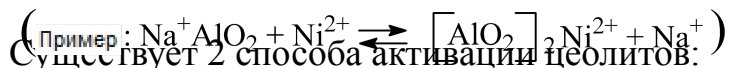
В цеолитах типа Y значение $x=3,1 \div 5,0$

При различных условиях синтеза цеолитных катализаторов (химический состав кристаллизующей массы, параметры кристаллизации, природа катиона) можно в широких пределах изменять значение x.

При синтезе цеолиты получают обычно в Na^+ -форме. Эти катионы могут быть обменены на эквивалентные количества других с образованием различных ионообменных модификаций, имеющих разнообразные каталитические свойства (– форма цеолита, – форма цеолита и т.д.)

Активация цеолитных катализаторов

Цеолитные катализаторы в некоторых процессах проявляют высокую активность без добавок промоторов, но чаще всего их активируют нанесением различных активных компонентов (например, различными благородными металлами: Ag Pd Pt Ni) активация цеолитов благородными металлами возможна благодаря способности цеолитов к ионному обмену. При ионном обмене происходит обмен катионов Na^+ или Ca^{2+} (в зависимости от того, в какой форме получены цеолиты) на ионы H^+ или других элементов, в частности благородных металлов.



- пропитка обезвоженного цеолита
- введение каталитически активного компонента в момент синтеза цеолита

Пропитка обезвоженного цеолита

Пропитку проводят растворимыми органическими или неорганическими соединениями металлов с последующей термической обработкой. Используют соединения, которые при термической обработке разлагаются с выделением металлов при температурах ниже порога стабильности кристаллической решетки цеолита.

Введение каталитически активного компонента при синтезе цеолита

Метод используют в тех случаях, когда введение каталитической добавки в готовые кристаллы цеолита невозможно по разным причинам (например: низкие значения pH – пропиточных растворов металлов, что может разрушить структуру цеолита, или размеры катионов металлов больше размеров пор цеолита)

В этих случаях пригоден способ введения каталитически активного компонента на стадии кристаллизации цеолита. Например: на стадии кристаллизации Na — цеолита из раствора, содержащие комплексы Pt, идет захват катионов Pt в полости кристаллов. Захваченные катионы прочно удерживаются в порах цеолита и не извлекаются даже при ионном обмене.

Катализаторы на основе ионообменных смол (ионитов)

Катализ ионитами развился в самостоятельную область знания в 40-х г. , XX века и является очень перспективным.

Различают иониты: неорганические (их пример — это рассмотренные выше цеолиты) и органические синтетические.

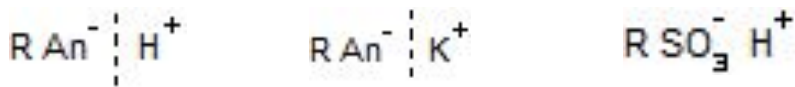
Органические иониты — это полимеры, имеющие в составе своих молекул специфические функциональные группы (ионогенные группы), обладающие электроотрицательными и электроположительными зарядами и придающие иониту кислотный или щелочной характер.

Иониты, содержащие кислотные функциональные группы и способные к обмену подвижные катионы, называют по общей терминологии катионитами.

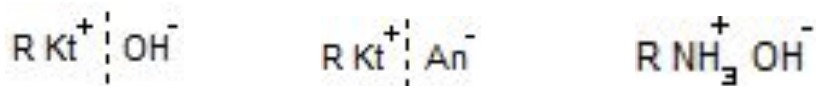
Иониты, содержащие активные группы основного характера и подвижные анионы — **анионитами**.

Таким образом, ионит — высокомолекулярное поливалентное соединение ,в наркосе которого закреплены:

- у катионитов — активные активные группы кислотного характера, которые могут диссоциировать на малоподвижные анионы и подвижные катионы



- у анионитов — активные группы основного характера, которые могут диссоциировать на малоподвижные катионы и подвижные анионы, способные к обмену

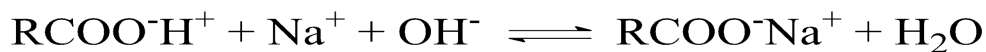
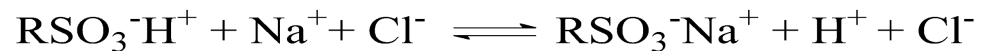


R – высокомолекулярный органический радикал.

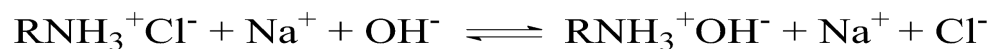
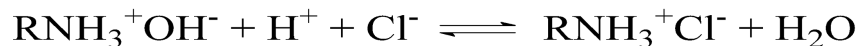
Активные группы в ионитах после диссоциации способны к обмену ионами при погружении ионита в раствор электролита, поэтому иониты еще называют ионообменными смолами.

Процесс ионообмена можно представить следующими уравнениями:

катионообмен



анионообмен



противоионы ионита, находясь в сольватированном состоянии аналогичны ионами кислот и щелочей, поэтому катализ ионитами по своему механизму является кислотно — основным.

Использование ионитов в качестве катализаторов

Преимущества перед кислотами и щелочами:

1. Благодаря более мягкому воздействию ионообменных групп уменьшается протекание побочных реакций
2. Продукты реакции и катализатор легко разделяется фильтрованием, т.к. Иониты это устойчивые эластичные студни
3. При использовании ионитов устраняется вероятность коррозии аппаратуры, что упрощает конструктивное оформление процессов
4. Иониты легко регенерируются, а потому используются многократно

К недостаткам каталитических процессов с участием ионообменных смол можно отнести:

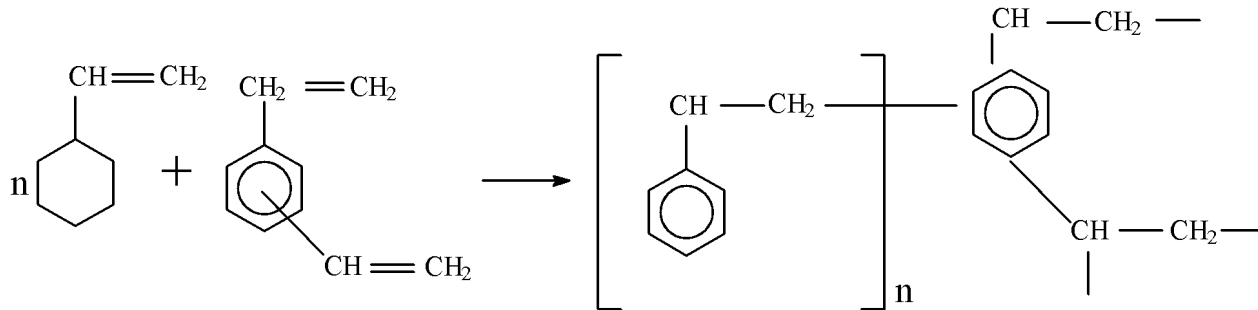
1. Низкую термостойкость ионитов (температуры процессов должны быть не выше 100÷150 С)
2. Механическая непрочность ионитов

Варианты синтеза ионитов

- По реакции полимеризации или поликонденсации из исходных мономеров получают полимерную (сополимерную) матрицу, которую затем подвергают соответствующей обработке для введения ионогенных групп.
- Исходные мономеры, содержащие ионогенные группы превращают в высокомолекулярные соединения с помощью тех же реакций полимеризации и поликонденсации
- Ионогенные группы вводят в момент образования полимера.

В качестве исходных мономеров могут быть использованы самые разные соединения, вступающие в реакции полимеризации.

Например: н—катионит КУ—2 (универсальный) получают сополимеризацией стирола и дивинилбензола в присутствии катализатора - пероксида бензоила



В полученный сополимер различными способами вводят сульфогруппы, например путем сульфохлорирования. Затем сульфохлоридные группы этого соединения омыляют:

