ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Г. К. БОРЕСКОВ, Н. Н. БОБРОВ, Н. Г. МАКСИМОВ, В. Ф. АНУФРИЕНКО, К. Г. ИОНЕ, Н. А. ШЕСТАКОВА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ В ОТНОШЕНИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

В ряде исследований, выполненных за последние годы, установлена каталитическая активность кристаллических цеолитов, содержащих поны переходных металлов, в отношении реакций глубокого и мягкого окисления углеводородов, водорода, окиси углерода и других веществ (¹⁻⁷). Представляет интерес сопоставить каталитическую активность монов переходных металлов с их положением в кристаллической решетке цеолита, а также с активностью этих ионов в других соединениях.

С этой целью в настоящей работе были приготовлены кристаллические цеолиты типа Y, содержащие различные количества меди; методом э.п.р. изучено состояние в них катиопов и исследована каталитическая активность в отпошении окисления CO. Для сравнения измерена также каталитическая активность окиси меди и безгодной хлористой меди. Медьсодержащие цеолиты готовились исходя из цеолита NaY с предварительным переводом его в аммонийную форму. Основное внимание уделялось сохранению кристалличности цеолитов и ислиоте связывания меди в цонной форме. Аммонийная форма получалась обработкой исходного цеолита NaY буферными растворами NH₄Cl + NH₄OH при 75°. Для уменьшения содержания натрия обработка производилась три раза с промежуточным прокаливанием при 500°.

В результате был получен частично декатионированный цеолит состава $(Na_{0,4}H_{1,6}) O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,3SiO_2 \cdot 7H_2O$. Введение в него меди осуществлялось обработкой кристаллов 0,1N раствором $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ с рН 9,55 при 20—50°. Содержание меди в цеолитах варьпровалось изменением числа обработок. Таким способом были приготовлены цеолиты, содержащие (вес.%): 0,27 (№ 1); 1,04 (№ 2); 1,93 (№ 3); 5,5, (№ 4); 8,0 (№ 5); 10,3 (№ 6); 16,4 (№ 7) меди в пересчете на дегидратированные кристаллы.

Было показано^{*}, что постоянная кристаллической решетки во всех случаях остается неизменной, а интенсивность линий дифрактограмм замещенных цеолитов составляет не менее 80—75% от интенсивности исходного образца NaY. Кроме того, во всех образцах, включая цеолит № 7 со сверхстехиометрическим количеством меди, не обнаружено появления новых фаз. Спектры э.п.р. снимались на спектрометре JES-3BX при 300 и 77° К.

Окись меди с поверхностью 0,36 м²/г готовили разложением гидроокиси, осажденной из раствора Cu (NO₃)₂ аммиаком по методике (⁸). Безводный хлорид меди с поверхностью 2,3 м²/г готовили прокаливанием дигидрата CuCl₂·2H₂O марки х.ч. при 400° С.

На рис. 1 представлены спектры э.п.р. ионов меди в исследованных образцах. Во всех случаях суммарная интенсивность спектра э.п.р. соответствует содержанию введенной меди. Из полученных сложных спектров можно выделить четыре типа сигналов, интенсивность которых су-

^{*} Авторы приносят благодарность Л. М. Плясовой и И. П. Оленьковой за съемку рентгенограмм.

щественно зависит от содержания меди и способов предварительной обработки цеолитов *. Параметры сигналов приведены в табл. 1.

Параметры спектров э.п.р. ионов I и II типа характерны для изолированных ионов Cu²⁺ в кристаллических полях тетрагональной симметрии. Ионы III типа дают симметричную линию, причем с понижением температуры измерений от 300 до 77°К спектр становится асимметричным. Такое изменение формы спектра с температурой связано с динамическими процессами (типа Яна — Теллера), свойственными высокоспм-



Рис. 1. Спектры э.п.р. для медьсодержащих цеолитов, дегидратированных в вакууме при 350° (А) и регидратированных образцов (В). а — обр. № 3, б — № 4, в — № 5, г — № 6

метричному окружению. Сигнал IV типа симметричен, без с.т.с. и его форма не зависит от температуры измерений.

При 20° С в полностью гидратированных образцах наблюдаются спектры э.п.р. понов I и III типа (рис. 1*A*), причем интенсивность сигналов I типа мало зависит от содержания меди (выше 1,5%) и весь прирост интенсивности обусловлен увеличением сигнала III типа. Термиче-

Таблица 1

Сигналы	8 ∥	₫.T	А•10-4, см-1	В.10-4, см-1
I II III (300° K)	$2,382\pm0,007$ $2,382\pm0,006$ $g_0=2,1$	$2,072\pm0,005$ $2,06\pm0,004$ $9\pm0,006$	137 171	$\begin{array}{c} 16,0\\ 26 \end{array}$
IV III (77° K)	$g_0=2,15$ 2,394 $\pm 0,006$	$6\pm0,004$ 2,082\pm0,005	134	15

ская обработка образцов на воздухе в интервале 250—500° и в вакууме до 400° С приводит к появлению сигналов II и IV типов. При этом для малых содержаний меди (обр. №№ 2, 3) в спектрах э.п.р. наблюдается суперпозиция сигналов только I и II типов; с ростом температуры обработки интенсивность сигнала I падает, а сигнал II заметно возрастает. В цеолитах с большим содержанием меди (обр. №№ 4—7) появляется сигнал IV. Суммарная интенсивность сигналов I и II типа остается одипаковой для всех образцов, а интенсивность сигналов IV типа возрастает с увеличением содержания меди (рис. 1А).

При напуске на вакуумированные образцы паров воды, наблюдается постепенный обратный переход ионов IV и II типов в ионы III и I типы соответственно. При длительном хранении в парах воды во всех случаях

^{*} Параметры спектров э.п.р. ионов I и II типа близки ранее наблюдавшимся (⁹) и параметрам спектра CuNaY-цеолита (¹⁰) после термообработки при 100 и 400° C соответственно. Существенно, что при дегидратации при 500° С пами не обпаружено падения интенсивности спектра э.п.р., что противоречит результатам (⁹), где показано, что при дегидратации CuNaY-цеолита сигнал исчезает.

наблюдаются только сигналы, соответствующие ионам I и III типа. Из результатов термовакуумных обработок следует, что переход ионов II 🖚 I, вероятно, связан с гидратацией — дегидратацией в местах S₁. поскольку известно (11), что аксиальная координация комплексов меди

сопровождается увеличением g и уменьшением А. Кроме того, координация приводит (¹²) к ослаблению экваториальных связей медь — лиганд, т. е. ослабляется связь ионов I типа с каркасом по сравнению с ионами II типа.

Ионы III типа по своим параметрам и температурной зависимости спектров э.п.р. связаны с аквакомплексами меди $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (¹³). Неоднородность pacпределения ионов в каркасе цеолита приводит к появлению наряду с индивидуальными ионами ассоциатов (ионы IV типа), вероятно, в больших полостях цеолита (S₁₁, S₁₁₁). Малое расстояние между ионами и их неэквивалентное положение усреднение параметров обусловливают спектра и появление симметричной линии э.п.р.

Приведенная схема расположения кав изученных фазах не протитионов кристаллографическим обшим воречит представлениям. Согласно (14, 15), в ячейке дегидратированного цеолита в местах S₁ должно находиться 28 однозарядных



Рис. 2. Изменение активности цеолитов при 450° С, отнесенной к одному иону, в зависимости от концентрации меди в цеолите. 1цеолитов, 2 - CuCl₂. активность 3 - CuO

катионов. В исследованных цеолитах содержалось 2,4-2,8% натрия, что соответствует 16-18 ионам натрия в одной ячейке.

Естественно предположить, что эти ионы остаются в местах с наи-большей энергией связи, т. е. S_I. При введении меди возможно, что ее ионы в первую очередь также занимают свободные от натрия места S₁, число которых составляет 10-12 и их могут заполнить 5-6 двухзарядных ионов меди. Отсюда следует, что в образцах №№ 1, 2 и 3, в которых содержание меди соответствует 0,6; 2 и 4 ионам на одну ячейку, практически вся медь должна находиться в местах S₁. В образцах №№ 4, 5 и 6, содержащих 12, 18 и 23 иона меди на ячейку, 5 или 6 ионов меди заполняют места S₁, а остальные располагаются в местах S₁₁ и S₁₁₁, где они могут объединяться в кластеры. Это объясняет постоянство для этих образцов суммарной интенсивности сигналов э.п.р. I и II и нарастание интенсивности сигнала IV.

Измерение каталитической активности производилось на стандартной проточно-циркуляционной установке при 300-450°. Для испытаний использовались гранулы из пресованных порошков, опыты велись в кинетической области. Для всех образцов наблюдались нулевой порядок по кислороду и первый по окиси углерода. После испытаний в течение 24 час. все образцы сохранили исходную каталитическую активность, цвет и кристаллическую структуру.

Декатионированный цеолит без меди показал заметную каталитическую активность, что может быть частично связано с примесью железа (0.1%).

Энергия активации реакции для всех образцов цеолитов после внесения поправки на активность исходного образца оказалась приблизительно одинаковой и равной 19,5±1 ккал/моль. Энергия активации окисления СО на хлориде меди равна 17 ккал/моль и на окиси меди ---13 ккал / моль.

ДАН, т. 201, № 4

На рис. 2 приведены значения удельной каталитической активности измеренной при температуре 450° С и отнесенной к одному иону меди, после введения для цеолитов поправки на активность образца без меди. При малом содержании меди (обр. $\mathbb{N}\mathbb{N}$ 1—3) удельная каталитическая активность приблизительно одинакова. Только при увеличении концентрации меди > 5% удельная активность быстро возрастает (в 200 раз), но даже для наиболее богатого медью обр. \mathbb{N} 7 в 250 раз ниже удельной активности окиси меди, отнесенной к одному иону меди на поверхности. Каталитическая активность одного иона меди на поверхности хлорида меди в несколько тысяч раз меньше, чем для окиси меди, и приблизительно равна удельной активности иона меди цеолита, содержащего 10% меди (обр. \mathbb{N} 6).

Изменение удельной каталитической активности меди можно связать с тем, что катионы, расположенные в различных кристаллографических центрах, обладают различающимися каталитическими свойствами вследствие различного валентного состояния и координационной насыщепности. Однако при справедливости этого предполежения надо было бы ожидать изменения энергии активации окисления окиси углерода при переходе от разбавленных к концентрированным медным цеолитам. Но с точностью до 2 ккал/моль изменения энергии активации в ряду медных цеолитов не обнаружено.

Возможно, что в местах S_1 ионы меди недоступны для реагирующих газов и реакция может протекать только с участием ионов меди, расположенных в широких полостях. Тогда при вычислении удельной каталитической активности измеренную скорость реакции надо относить только к числу доступных ионов меди. В результате удельная каталитическая активность доступных ионов меди в малоконцентрированных цеолитах станет значительно выше, чем рассчитанная на все содержания меди, и изменение удельной активности с ростом концентрации меди соответственно уменьшится.

Другое объяснение основывается на предположении, что изолированные атомы меди каталитически неактивны и для протекания реакции необходимо наличие соседних атомов, как это установлено для реакции взаимодействия СО с водяным паром (¹⁶). В узких полостях S_1 атомы меди изолированы. Появление соседей возможно лишь в широких полостях, причем их число возрастает с ростом концентрации меди в соответствии с данными э.п.р. Количественная проверка этих предположений затруднена отсутствием точных данных о распределении меди в решетке цеолитов.

Институт катализа Сибирского отделения Академии наук СССР Новосибирск Поступило 18 V 1971

цитированная литература

⁴ Р. В. Venuto, Preprints of II Intern. Conf. on Mol. Sieve Zeolites, 1970, р. 186. ² J. Mochida, S. Hayata et al., J. Catal., 13, 314 (1969). ³ J. Rouchand, L. Sondegam, J. Fripiat, Bull. Soc. chim. Belg., 77, 505 (1968); Bull. Soc. chim. France, 1968, 4387. ⁴ А. Л. Агудо, Ф. Р. Бедкок, Ф. С. Стоун, Сборн. Основы предвидения каталитического действия, Тр. IV Международн. конгресса по катализу, «Наука», 1970, стр. 169. ⁵ J. Rouchand, J. Fripiat, Bull. Soc. chim. France, 1969, 78. ⁶ Л. В. Скалкипа, И. К. Колчин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 980. ⁷С. З. Рогинский, О. В. Альтшулер и др., ДАН, 196, 872 (1971). ⁸ Э. А. Мамедов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 969 (1970). ⁹ И. Д. Михейкин, Кандидатская диссертация, М., 1971. ¹⁰ А. Nicula, D. Stemires, J. Turkevich, J. Chem. Phys., 42, 3684 (1965). ¹¹ В. Ф. Ануфриенко, К. А. Шкляев, ДАН, 196, 844 (1971); А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко, К. А. 1969, 65. ¹³ D. Р. Вгееп, D. С. Кгирка, Phys. Rev., 179, 241 (1969). ¹⁴ L. Brousard, D. Shoemaker, J. Am. Chem. Soc., 82, 1041 (1960). ¹⁵ J. V. Smith, Preprints of II Intern. Conf. on Mol. Sieve Zeolits, 1970, p. 186. ¹⁶ T. M. Юрьева, Г. К. Боресков, В. Т. Грувер, Кинетика и катализ, 10, 862 (1969).