

УДК 541.128.13+541.128.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Г. ИОНЕ, Н. Н. БОБРОВ, академик К. Г. БОРЕСКОВ,
Л. А. ВОСТРИКОВА

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЦЕОЛИТОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА

С введением переходных металлов кристаллические алюмосиликаты — цеолиты приобретают свойства катализаторов полифункционального действия, способных ускорять реакции не только кислотно-основного, но и окислительно-восстановительного типа.

В данной работе изучалось окислительно-восстановительное действие цеолитов с переходными металлами Cu, Co, Ni, Fe и Cr в реакции окисления окиси углерода. Состояние катионов исследовалось с помощью магнитных и оптических методов. Каталитическая активность относилась к одному атому металла, выражалась в единицах атомной каталитической активности (а.к.а.) и сравнивалась с а.к.а. поверхностных катионов в соответствующих окислах. Катионы обычно вводятся в цеолит полным обменом из водных растворов солей. Учитывая состояния катионов металла в растворах, следует выделить два основных типа ионного обмена: с растворами солей при pH, много меньших величины, соответствующей началу гидролиза соли и из водных растворов аммиачных комплексов (способ I); в условиях, способствующих частичному гидролизу исходной соли, ассоциации катионов и образованию в растворе полиядерных катионов (способ II). Для кобальта и никеля условия II могут реализоваться в суспензии цеолита в растворе хлоридов или нитратов этих металлов при pH 6—8. Для солей железа гидролиз и ассоциация катионов в растворе уже значительны при pH ≤ 2 (¹⁻³), а для солей хрома — при pH > 4 .

Нами установлено, что в зависимости от способа обмена меняется степень ассоциированности катионов в цеолитном каркасе, что приводит, в свою очередь, к изменению их атомной активности на 4—5 порядков.

Так, способ I приводит к связыванию переходных металлов цеолитом преимущественно в форме изолированных катионов. При этом сигналы э.п.р. меди, введенной в цеолит из раствора ее тетрааммиаката при pH 9,5 и концентрации меди в цеолите менее 1,5%, после дегидратации цеолита при 450°, имеют параметры, характерные для изолированных катионов меди в октаэдрических полях. При концентрации меди свыше 1,5% помимо изолированных ионов появляются также слабые магнитные ассоциаты (^{4, 5}). При содержании 5% и более такое состояние меди в цеолите является преимущественным.

Для кобальта и никеля в цеолитах, обработанных по I способу и при глубине обмена 2—80%, получены значения магнитной восприимчивости χ при 77° К и магнитных моментов μ , характерные для этих катионов в магнитноразбавленном состоянии (^{6, 7}) при близких нулю константах Вейсса θ (табл. 1). Во всех трех случаях 95—98% переходного металла может быть выведено из цеолита обратным ионным обменом, после чего цеолитный каркас приобретает свойства диамагнетика. Катионы металлов, введенные в цеолит по способу II, даже при малых концентрациях находятся в цеолите преимущественно в ассоциированном виде.

Так, сигналы э.п.р. меди в таких цеолитах после дегидратации образцов исчезают, что указывает на образование сильных магнитных ассоциатов, по типу взаимодействия приближающихся к антиферромагнитным структурам.

Содержание изолированных катионов Fe^{3+} (³) и Cr^{3+} в цеолитах FeNaY и CrNaY , по данным э.п.р., составляет не более 0,1–0,2 вес.%, а χ и μ переходных металлов при сохранении ими парамагнитных свойств в этом случае заметно меньше, чем для катионов в магнитноразбавленном состоянии (табл. 1).

Поскольку при этом методами рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа отдельную фазу окиси или гидроокиси металла в цеолитах обнаружить не удалось, можно предполагать, что образовавшиеся

Таблица 1

Магнитные свойства катионов в цеолитном каркасе

Катион	I			II		
	$\chi \cdot 10^4$, эме	μ , м.Б.	θ	$\chi \cdot 10^4$, эме	μ , м.Б.	θ
Co^{2+}	4–4,2	4,8	0 ± 10	2,3	3,6	0 ± 40
Ni^{2+}	4,2	3–3,3	0 ± 10	2,8	2,3	0 ± 20
Fe^{3+}	—	—	—	1,7–1,8	4,95–5,0	0 ± 20
Cr^{3+}	—	—	—	0,05	0,76	—16

соединения имеют высокую степень дисперсности. Обратным ионным обменом удается вывести из каркаса не более 2–5% железа и около 20–30% кобальта и никеля, содержащихся в цеолите. Соединения металла, оставшиеся в цеолите после обратного ионного обмена, также парамагнитны.

В процессе ионного обмена по способу I и II кристаллическая структура цеолитов сохраняется, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа и низкотемпературной адсорбции аргона. Каталитическая активность полученных цеолитов в отношении реакции окисления СО определялась в проточно-циркуляционной установке при температурах 150–475° и составе реакционной смеси 20% O_2 , 1–5% СО, остальное гелий.

Из рис. 1 можно видеть, что значения а.к.а. переходных металлов, введенных в цеолит по первому способу и находящихся там преимущественно в виде изолированных катионов, на 4–5 порядков ниже а.к.а. поверхностных атомов в соответствующих окислах. Изменение содержания переходного металла в цеолитах с Со и Ni в исследованном диапазоне не влияет на величину а.к.а. В случае Си-цеолита увеличение количества меди от 5 до 12% приводит к росту активности на два порядка, которая тем не менее, остается меньше, чем а.к.а. окисла. Атомная каталитическая активность медьсодержащих цеолитов в отношении реакции окисления водорода, определенная Л. Н. Давыдовой и В. В. Поповским, также меньше а.к.а. СиО на 4–5 порядков, но характер ее изменения с ростом содержания меди иной: с увеличением глубины обмена от 0,2 до 98% а.к.а. непрерывно возрастает в пределах двух порядков, а энергия активации уменьшается от 20 до 17 ккал/моль.

Введение переходных металлов в цеолиты по II способу привело к получению образцов с много большей, по сравнению с цеолитами I группы, каталитической активностью, которая по величине приближается к активности, отнесенной к одному катиону на поверхности окислов. Так, а.к.а. железо- и хромсодержащих цеолитов, которые, как указывалось выше, содержат катионы преимущественно в ассоциированном виде, всего в десять раз меньше а.к.а. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 (рис. 1). Активности никеля и кобальта в цеолитах II серии (кривые с и з получены экстраполяцией) при

температуре 394° на шесть порядков больше активности изолированных катионов I серии и являются величинами того же порядка, что и а.к.а. окислов.

На рис. 2 сравниваются а.к.а. цеолитов и окислов в зависимости от температуры. Можно видеть, что в интервале температур 180–200° С а.к.а.

Со и Ni в цеолитах II серии практически равны а.к.а. поверхностных атомов соответствующих окислов.

В отличие от окислов, для которых в различных темпера-

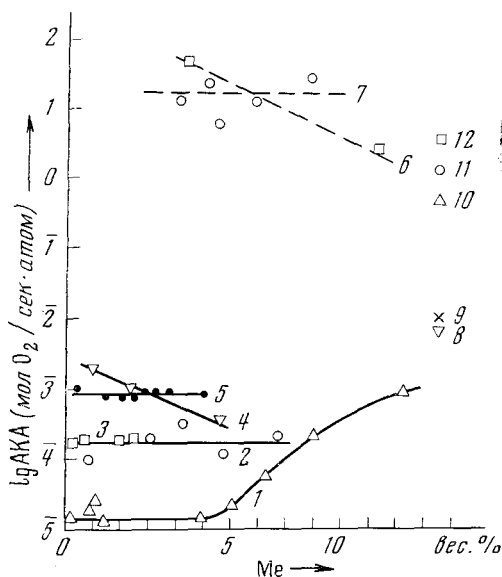


Рис. 1

Рис. 1. А.к.а. катионов переходных металлов в цеолитах в реакции окисления СО при 394° С и стационарной концентрации СО в контуре 1 об. % в зависимости от содержания металла и условий полного обмена. Способ I: 1 — CuY, 2 — NiY, 3 — CoY; способ II: 4 — CrY, 5 — FeY, 6 — CoY, 7 — NiY. Окислы: 8 — Cr₂O₃, 9 — α-Fe₂O₃, 10 — CuO, 11 — NiO, 12 — Co₃O₄.

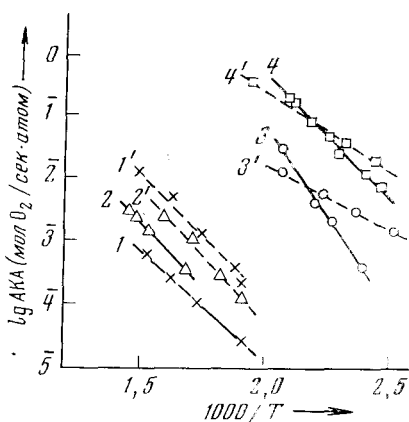


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость а.к.а. переходных металлов в цеолитах, полученных по способу II, от температуры при стационарной концентрации СО в контуре 1 об. %. 1 — FeY, 2,9% Fe; 1' — α-Fe₂O₃, 12 м²/г; 2 — CrY, 1,0% Cr; 2' — Cr₂O₃, 2,2 м²/г; 3 — NiY, 8,9% Ni; 3' — NiO, 12,7 м²/г; 4 — CoY, 4,3% Co; 4' — Co₃O₄, 2,1 м²/г.

турных интервалах намп, так же как и в (¹⁴), получены отличающиеся энергии активации реакции (для NiO при $t < 220^\circ$ $E = 9,5$ и $t > 300^\circ$ $E = 24-25$ ккал/моль, для Co₃O₄ 11 и 15 ккал/моль соответственно). для цеолитов энергии активации во всем исследованном диапазоне температур остаются одинаковыми и равными для NiY 24–26, CoY 17, FeY 18, CrY 20, CuY 19 ккал/моль.

Пониженную активность изолированных катионов в цеолитах можно было бы связать с их недоступностью реагирующим молекулам. С целью проверки этого предположения на медьсодержащих цеолитах I серии была произведена адсорбция пиридина при 20° и СО, СО₂, Н₂ и О₂ при температурах 200–600° с последующим исследованием состояния катионов методом э.п.р. По характеру изменения спектра э.п.р. было установлено, что пиридин входит в координационную сферу всех катионов меди в цеолитах. Адсорбция СО при 300° приводит к ослаблению, а при 500° — к полному исчезновению сигнала от обменносвязанных катионов меди (рис. 3). Сигнал от изолированных катионов наблюдается вплоть до 550° и исчезает только при температурах > 600°. В случае обработки цеолитов водородом сигнал от обменносвязанных катионов исчезает при 200°, а от изолированных катионов — при 400°. Реокисление цеолитов кислородом при температуре 475° приводит в обоих случаях к практически полному восстановлению характера исходного спектра.

Полученные результаты указывают на то, что все катионы меди в принципе доступны перечисленным выше молекулам, и поэтому трудно причину низкой их удельной активности связывать со стерическими препятствиями. Наблюдающиеся результаты можно объяснить, исходя из существующих представлений о влиянии энергии (⁸), а также степени ионности связи (¹⁶) поверхностного кислорода на активность катализаторов окисления. Известно, что энергия связи решеточного кислорода в цеолитах сравнительно велика (⁹), а ее характер по отношению к катиону переходного металла в значительной степени является ионным (¹⁰). Это должно обуславливать низкую подвижность и реакционную способность кислорода каркаса. Хотя, согласно данным (^{11, 12}), введение переходных металлов в цеолит сопровождается удлинением связи Al(Si) — O₂, а следовательно, ее ослаблением, это, по-видимому, не приводит к заметному увеличению его реакционной способности при температурах ниже 600°. Удельная активность, отнесенная к одному катиону, остается на порядки меньшей, чем активность поверхностных катионов в соответствующих окислах.

Заметное увеличение а.к.а. в случае CuNaY происходит только при появлении обменно связанных катионов меди. Это, а также результаты исследования методом э.п.р. цеолитов, восстановленных СО, заставляют предполагать, что окисление СО может протекать при наличии по крайней мере пар катионов. Но, кроме того, здесь должно быть учтено и другое обстоятельство. Наблюдающееся обменное взаимодействие между катионами можно приписать, согласно схеме Рабо (¹³), появлению мостичных групп типа $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$, что особенно вероятно при проведении ионного обмена по способу II. В этом случае катионы металлов частично координированы кислородом, не принадлежащим цеолитному каркасу. Этот кислород должен обладать меньшей энергией связи, характер его взаимодействия с катионом переходного металла должен быть более ковалентным, следствием чего должна быть его более высокая реакционная способность.

В заключение авторы приносят благодарность Н. Н. Максимова и В. Ф. Ануфриенко за помощь при изучении цеолитов методом э.п.р.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
2 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. N. Mulay, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2693 (1955). ² Л. М. Милашевич, С. А. Левина, Н. Ф. Ермоленко, Колл. журн., **31**, 4, 543 (1969).
- ³ Н. Н. Бобров, Г. К. Боресков и др., Кинетика и катализ (в печати). ⁴ Г. К. Боресков, Н. Н. Бобров и др., ДАН, **201**, № 4, 887 (1971). ⁵ В. Ф. Ануфриенко, Н. Н. Максимов, К. Г. Ионе, ЖСХ, **13**, № 6 (1972). ⁶ П. Селявуд, Магнетохимия, М., 1958. ⁷ Д. Б. Гуденаф, Магнетизм и химическая связь, М., 1968.
- ⁸ В. И. Маршпева, Кандидатская диссертация, Новосибирск, 1972. ⁹ Г. К. Боресков, В. В. Поповский, Э. А. Мамедов, ДАН, **197**, 373 (1971). ¹⁰ Г. К. Боресков, V Междунар. конгресс по катализу, 1972, препринты. ¹¹ Г. В. Антошин, Х. М. Миначев и др., Preprints of II Intern. Conf. on Molecular Sieve, 1970, p. 776. ¹² J. A. Rabo, L. Augell et al., Disc. Farad. Soc., **41**, 328 (1966).
- ¹³ P. Olson, J. Phys. Chem., **72**, 4366 (1968). ¹⁴ J. V. Smith, Prepr. of II Intern. Conf. on Molecular Sieve, 1970, p. 401. ¹⁵ Дж. Рабо, Сборн. Основы предвидения каталитического действия, **2**, 1970, стр. 115. ¹⁶ Н. Г. Максимов, В. Ф. Ануфриенко, К. Г. Ионе, ДАН (1973), в печати.

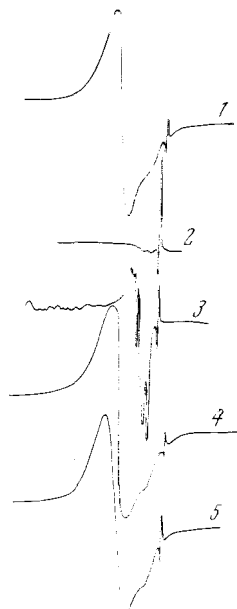


Рис. 3. Спектры э.п.р. для CuY с 9,1% Cu. 1 — дегидратированных при 400°; 2 — обработанных H₂ при 400°; 3 — обработанных СО при 500°; 4 — реокисленных O₂ при 475° после восстановления СО при 500°; 5 — реокисленных O₂ при 475° после восстановления H₂ при 400°