

Н. Г. МАКСИМОВ, К. Г. ИОНЕ, В. Ф. АНУФРИЕНКО, П. Н. КУЗНЕЦОВ,  
Н. Н. БОБРОВ, академик Г. К. БОРЕСКОВ

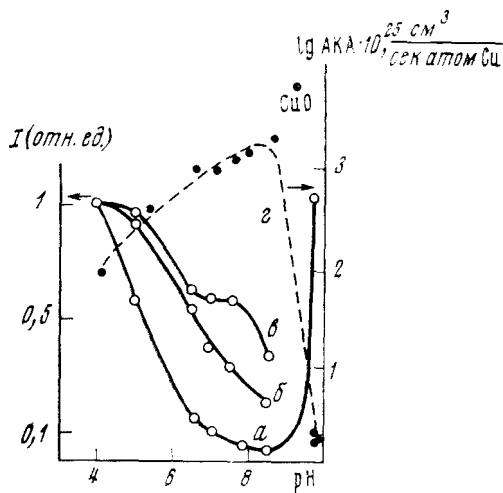
**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИОННОГО ОБМЕНА НА СОСТОЯНИЕ  
И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ В ЦЕОЛИТАХ**

При введении в состав цеолитов ионов переходных металлов путем ионного обмена в зависимости от условий его проведения возможно образование многоядерных гидрокомплексов металлов. Последние после термообработки могут переходить в ассоциаты катионов, включающих кислород, не принадлежащий цеолитному каркасу. Этому обстоятельству не уделяется в большинстве исследований замещенных цеолитов должного внимания. Между тем, как нам удалось показать при исследовании никель-, кобальт- и железосодержащих цеолитов (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), состояние ионов переходных металлов в цеолите оказывает очень большое влияние на их каталитические свойства.

В данной работе методом э.п.р. исследовано распределение и состояние катионов меди в цеолитах типа Y в зависимости от значения равновесного pH ионного обмена и обсуждается связь полученных результатов с каталитическими свойствами этих систем в реакции окисления CO.

Ионный обмен катионов натрия проводился из 0,1 N раствора хлорида меди при 20° С \*. Изменение pH суспензии цеолитов в диапазоне зна-

Рис. 1. Зависимость интенсивности (а, б, в) и каталитической активности (г) от pH (для образцов типа II). а — исходные образцы, б — прогретые на воздухе при 400° С, в — после длительной выдержки в реакционной среде (CO + O<sub>2</sub>)



чений 5–10 достигалось добавлением в раствор соли различных количеств аммиачного буфера. Для установления pH менее 5 в раствор соли добавлялось 0,1 N HCl; при pH 9,5–10 количество добавленного буферного раствора соответствовало необходимому для образования тетрааммиаката меди. Для устранения гидролиза этого комплекса внутри цеолита на стадии отмывки от хлорид-ионов цеолит промывался раствором аммиака с pH

\* pH 0,1 N раствора хлорида меди 4,1–4,3.

9,5–10. Степень замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{Cu}^{2+}$  была во всех случаях одинаковой (3–5 вес. %). В качестве исходных исследовались образцы, высушенные на воздухе после обмена без какой-либо обработки. Последующая обработка включала прокаливание на воздухе при  $400^\circ$  с гидратацией в эксикаторе над насыщенным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , прокаливание исходных цеолитов

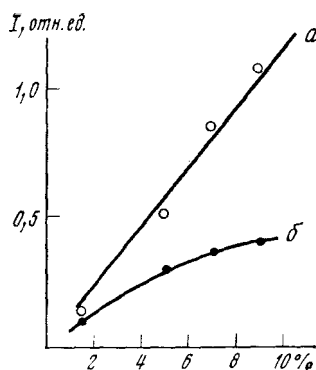


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности сигнала э.п.р. от содержания меди: а — исходные образцы, б — образцы после обработки  $\text{CO}$  при  $400^\circ$

в вакууме при  $350\text{--}450^\circ$  и восстановление их в атмосфере  $\text{CO}$  при различных температурах. Спектры э.п.р. снимались на приборе JES-3BQ. Каталитическая активность исследовалась в проточно-циркуляционной установке (4).

Экспериментальные результаты. В исходных  $\text{CuY}$  цеолитах, полученных при  $\text{pH} \geq 3$  наблюдается спектр э.п.р. катионов  $\text{Cu}^{2+}$  с  $g_{\parallel} = 2,38\text{--}2,39$ , соответствующим кристаллическому полю октаэдрической симметрии с тетрагональным искажением (3–5). Интенсивность сигнала при увеличении  $\text{pH}$  среды при ионном обмене сначала уменьшается, затем при  $\text{pH} > 9,5$  резко возрастает (рис. 1а), причем падение интенсивности становится заметным уже при увеличении  $\text{pH}$  от 3 до 4 и значительным при увеличении  $\text{pH}$  более 4. При  $\text{pH}$  8–9 интенсивность спектров э.п.р. минимальна и наряду с этим наблюдается уменьшение  $g_{\parallel}$  до 2,25. Последнее свидетельствует о вхождении молекул аммиака в координационную сферу ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (4). При ионном обмене при  $\text{pH} > 9,5$  интенсивность спектра э.п.р. исходных образцов соответствует содержанию меди, определенному химическим анализом.

Прокаливание  $\text{CuY}$  цеолитов, полученных при  $\text{pH} > 5\text{--}6$ , на воздухе при  $400^\circ$  с последующей их гидратацией приводит к возрастанию интенсивности сигналов э.п.р. (рис. 1б). После вакуумирования этих образцов при  $400^\circ$  наблюдаются, в соответствии с данными работы (5), изолированные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  I и II типа и ионы в слабых магнитных ассоциатах (ионы IV типа). Доля ионов в ассоциатах от общего количества наблюдаемой меди такая же, как у образцов, полученных ранее (5). После длительной выдержки в реакционной смеси ( $\text{CO} + \text{O}_2$ ) при  $400^\circ$  с последующей гидратацией образцов, предварительно прогретых на воздухе при  $400^\circ$ , наблюдается небольшое возрастание интенсивности сигнала э.п.р. (рис. 1в).

На рис. 2 показан характер изменения интенсивности сигнала э.п.р.  $\text{CuY}$  цеолитов, выдержанных в атмосфере  $\text{CO}$  при  $400^\circ$  после дегидратации в вакууме. Опыты были проведены для образцов, полученных ионным обменом из растворов хлорида аммиака меди с  $\text{pH} > 9,5$ . Наблюдаемое падение интенсивности спектров э.п.р. происходит в основном за счет уменьшения концентрации обменно-связанных ионов, в то время как изменение интенсивности изолированных ионов I и II типа (5) незначительно.

Падение интенсивности сигнала э.п.р. исходных  $\text{CuY}$  цеолитов с ростом  $\text{pH}$  среды при ионном обмене (рис. 1) может быть обусловлено образованием кластеров катионов меди, обменное взаимодействие внутри которых приводит к уширению спектра э.п.р., вплоть до его полного исчезновения. Причиной образования кластеров является гидролиз исходной соли с образованием мостичных структур, включающих  $\text{OH}$ -группы. С ростом  $\text{pH}$  возрастает число молекул аммиака в координационной сфере иона  $\text{Cu}^{2+}$  за счет большей координирующей способности аммиака по сравнению с  $\text{OH}$ -группами, что тормозит образование мостичных структур. Таким образом, вхождение аммиака в координационную сферу иона  $\text{Cu}^{2+}$  может сопровождаться «растаскиванием» кластеров, вследствие чего усиливаются процессы, обратные гидролизу и агрегации катионов. В результате этого

при достаточно больших концентрациях аммиака в исходном растворе происходит стабилизация меди в цеолитах в виде изолированных катионов (при  $\text{pH} > 9,5$ ).

Термическая обработка исходных  $\text{CuY}$  цеолитов с кластерами катионов в окислительных условиях сопровождается преобразованием кластеров в мостичные структуры типа  $\text{Me-O-Me}$ , включающих нерешеточный кислород. Присутствие аммиака в исходных цеолитах при термообработке с недостатком кислорода вызывает восстановление части катионов  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$  (4). Дегидратация образцов (содержание меди 1,46%) при  $400^\circ$  в окислительных условиях после прогрева при  $400^\circ$  на воздухе приводит к появлению в спектрах э.п.р. наряду с изолированными ионами I и II типа элементарных ассоциатов — димеров, аналогичных ранее обнаруженным (6), и неоднородной уширенной линии (рис. 3), обусловленной образованием ассоциатов, различных как по типу входящих ионов (I и II типа), так и по количеству ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (ионы IV типа). Дегидратация этих образцов вакуумной тренировкой, а также обработка в атмосфере  $\text{CO}$  сильно уменьшает в спектрах э.п.р. интенсивность линий, соответствующих магнитным димерам (рис. 3), и сопровождается исчезновением уширенной линии. В то же время интенсивность сигнала э.п.р. катионов I и II типа практически не изменяется. Это указывает на то, что в приведенных условиях обработки катионы в ассоциатах, димерах и в состояниях, дающих уширенную линию, восстанавливаются, а состояние катионов, фиксированных в цеолитном каркасе изолированно, остается без изменений.

В свете приведенных данных падение интенсивности сигнала э.п.р.  $\text{CuY}$  цеолита при дегидратации, отмеченное в работе (3), может быть связано не с миграцией катионов меди в месте тригональной симметрии, а с восстановлением  $\text{Cu}^{2+}$  в ассоциатах.

**Каталитическая активность.** Изменение каталитической активности  $\text{CuY}$  цеолитов в зависимости от  $\text{pH}$  ионообменной среды имеет также экстремальный характер (рис. 1а). Цеолиты, полученные при  $\text{pH} > 9,5$ , имеют активность, мало отличающуюся от активности цеолитов без переходных металлов. Скорость реакции, отнесенная к одному атому меди (а.к.а.), в последнем случае на 4 порядка ниже а.к.а. атомов меди на поверхности окиси меди. Активность цеолитов, полученных при  $\text{pH}$  4 на 3 порядка больше а.к.а. образцов, полученных при  $\text{pH} > 9,5$ . Максимальную активность имеют образцы, полученные при  $\text{pH}$ , соответствующем гидролизу соли меди и минимуму интенсивности сигналов э.п.р. исходных образцов (рис. 1). Энергия активации реакции окисления  $\text{CO}$  для всех образцов одинакова и равна  $18 \pm 2$  ккал/моль, что близко энергии активации окисления  $\text{CO}$  на  $\text{CuO}$ .

Рассмотрение зависимости каталитической активности  $\text{CuY}$  цеолитов от состояния катионов меди в цеолитном каркасе позволяет прийти к следующим заключениям. Поскольку интенсивность спектров от изолированных катионов меди при обработке цеолитов в вакууме в интервале температур до  $500^\circ$  и в атмосфере  $\text{CO}$  слабо меняется, и цеолиты, содержащие только катионы I и II типа, имеют низкую каталитическую активность, можно за-

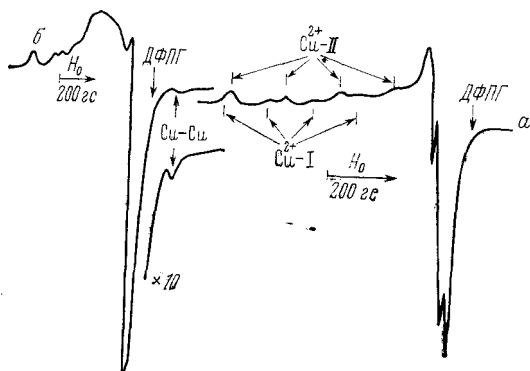


Рис. 3. Спектры э.п.р.  $\text{CuY}$  цеолитов (1,5% меди): а — после вакуумной тренировки при  $400^\circ \text{C}$ , б — образцы а после окисления при  $400^\circ \text{C}$

ключить, что изолированные катионы меди не являются ответственными за наблюдающуюся каталитическую активность цеолитов в реакции окисления СО.

Так как интенсивность спектров э.п.р. слабых магнитных ассоциатов одинакова в цеолитах, активность которых различается на два порядка и более (образцы при рН 4 и при рН >9,5) слабые магнитные ассоциаты (<sup>5,7</sup>) также не могут быть рассмотрены как активные центры для этой реакции.

Возрастание каталитической активности с ростом рН (рис. 1) для образцов, полученных при  $4 < \text{pH} < 9,5$ , находится в соответствии с падением интенсивности сигналов э.п.р. данных образцов. Для исходных образцов такое падение интенсивности связано с образованием кластеров ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , включающих мостичный кислород  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ , не принадлежащий цеолитному каркасу. Именно эти структуры и обеспечивают большую каталитическую активность цеолитов, полученных при рН 4–9,5 по сравнению с образцами, полученными при рН >9,5. Очевидно, что благодаря щелочной реакции цеолитов следует ожидать образования кластеризованных структур в результате частичного гидролиза катионов меди в присутствии цеолитов уже при равновесном значении рН ионообменной среды равном 3.

Таким образом, в данной работе впервые доказано, что степень ассоциации ионов  $\text{Cu}$  в Y-цеолитах определяет их каталитическую активность, а именно, образцы, содержащие наибольшее количество нерешеточного кислорода, принадлежащего кластерам на основе  $\text{Cu}^{2+}$ , в реакции окисления СО обладают максимальной каталитической активностью. В то же время образцы, полученные в условиях, способствующих стабилизации меди в виде изолированных ионов (например, при термообработке цеолитов, обработанных раствором соли при рН <3 или с избытком аммиака) обладают активностью, близкой к активности исходного цеолита без переходных металлов.

Авторы приносят благодарность Г. Н. Носыревой за выполнение измерений.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
11 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Г. Ионе, Н. Н. Бобров и др., ДАН, т. 210, № 2 (1973). <sup>2</sup> К. Г. Ионе, Н. Н. Бобров и др., Сообщ. по кинетике и катализу, № 1 (1973). <sup>3</sup> И. Д. Михайкин, Кандидатская диссертация, М., 1971. <sup>4</sup> Н. Г. Максимов, В. Ф. Ануфриенко, К. Г. Ионе, ДАН, т. 212, 142 (1973). <sup>5</sup> Н. Г. Максимов, В. Ф. Ануфриенко и др., ЖСХ, т. 13, 1020 (1972). <sup>6</sup> С. С. Chao, J. H. Lunsford, J. Chem. Phys., v. 57, 2890 (1972). <sup>7</sup> Г. К. Борсков, Н. Н. Бобров и др., ДАН, т. 201, 887 (1971).