

УДК 542.97.549.67.53.093

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. СЕЛИМ, С. П. ГАБУДА, А. А. ПАНИЧ,
З. В. ГРЯЗНОВА, Н. К. МОРОЗ

О ФОРМЕ ВХОЖДЕНИЯ ВОДОРОДА В СТРУКТУРУ НЕКОТОРЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТИПА Y

(Представлено академиком М. М. Дубининым 27 V 1975)

Каталитическую активность некоторых форм цеолитов в реакциях карбоний-ионного типа большинство авторов (см., например, обзоры (^{1, 2})) связывают с протонными акцепторными центрами. Рост числа бренстедовских кислотных центров авторы (³) объясняют резким возрастанием межпротонных расстояний в молекулах воды, находящихся в координации с полизарядными катионами малого радиуса, доходящим вплоть до диссоциации воды на OH^- и H^+ .

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования форм вхождения водорода в структуру цеолитных катализаторов (H^+ , OH^- , H_2O , OH_3^+) и определения точных значений величин межпротонных расстояний в молекулах воды методом протонного магнитного резонанса (п.м.р.). Были получены спектры полностью гидратированных (25 вес. %), частично и полностью дегидратированных скандиевых и циркониевых цеолитов типа Y, каталитическая активность которых в реакциях крекинга углеводородов, дегидратации спиртов и переноса водорода спирта к кетону была показана ранее (^{4, 5}). Для сравнения были изучены спектры п.м.р. исходного цеолита NaY (ВНИИНП).

Спектры п.м.р. всех гидратированных образцов по форме соответствуют спектрам обычных кристаллогидратов. На рис. 1 приведены результаты обработки полученных спектров с помощью ЭВМ. Сплошные кривые представляют теоретический контур линии поглощения $G(h)$, заданный в виде свертки:

$$G(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(h) f(H-H^*) dH, \quad (1)$$

где

$$\int g(h) = 1/2 [g^+(h) + g^-(h)], \quad (2)$$

$$g^+(h) = (2\sqrt{3}\alpha)^{-1} (1+h\alpha)^{1/2} \quad \text{при } -\alpha < h \leq 2\alpha; \quad (3)$$

$$g^-(h) = (2\sqrt{3}\alpha)^{-1} (1-h\alpha)^{1/2} \quad \text{при } -2\alpha \leq h < \alpha, \quad (4)$$

причем

$$\alpha = 3/2 \mu r^{-3}, \quad h = H - H_0; \quad (5)$$

$$f(H-H^*) = \exp[-\beta/(H-H^*)^2]. \quad (6)$$

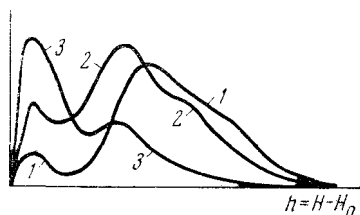


Рис. 1. Спектры п.м.р. цеолитов при -150°C : 1 — исходный гидратированный NaY, 2 — исходный гидратированный NaScY (3), 3 — частично дегидратированный NaScY (3) при 150°C

Здесь $g(h)$ — обычный пейковский дублет системы двух одинаковых спинов с моментом μ на расстоянии r описываемых параметром α . Уширяющая гауссова функция $f(H-H^*)$, определяемая параметром β , описывает межмолекулярное взаимодействие в двухспиновой системе ⁽⁶⁾.

Вариацией параметров α и β были найдены кривые (рис. 1), наиболее точно описывающие спектры. С этой целью минимизировался средний квадрат разности $[G'(h) - G(h)]^2$, где $G'(h)$ — экспериментальное значение ординат спектра при напряженности внешнего магнитного поля H , а $G(h)$ задается (1).

Для NaY получены значения $\alpha = (5,2 \pm 0,3)$ э и $\beta = (1,8 \pm 0,2)$ э. Исходя из величин α , на основании (5) найдено значение $r = (1,59 \pm 0,02)$ Å. Малое значение величины β свидетельствует о том, что молекулы воды в основном не образуют межмолекулярных водородных связей $H_2O \cdots H_2O$, характерных для структуры льда (где β достигает ~ 4 э). Можно предположить, что в структуре цеолита молекулы воды в основном входят в состав гидратных оболочек комплексных ионов $Na(OH)_2$ и образуют водородные связи с атомами кислорода алюмосиликатного каркаса.

Для полностью гидратированного NaScY не удается добиться полного совпадения экспериментального и расчетного контуров спектров п.м.р. путем вариации только двух параметров α и β . Было высказано предположение, что полученный результат указывает на наличие двух или более типов молекул воды в структуре, например в координации с ионами скандия и натрия и находящихся в полостях цеолитов. Для удаления последних образцы скандиевых Y цеолитов выдерживались в вакууме при температуре около $150^\circ C$ в течение 2 час., после чего в цеолите остается около 8% воды. На рис. 1 (кривая 3) приведен спектр п.м.р. скандиевого образца. Полученные для него параметры $\alpha = (4,5 \pm 0,5)$ э и $\beta = (1,5 \pm 0,3)$ э отвечают молекулам воды с $r = (1,67 \pm 0,04)$ Å, находящимся в координационной сфере иона скандия.

Таким образом, визуальное сравнение контуров спектров и их анализ с несомненностью подтверждают, что межпротонные расстояния в молекулах воды возрастают при образовании координационных комплексов с ионами скандия. Аналогичный результат получен нами и для циркониевых цеолитов типа Y.

Рассмотренные формы спектров п.м.р. позволяют утверждать, что в структуре гидратированных цеолитов не образуется заметных количеств ионов H_3O^+ (более 5% от числа молекул воды). В случае образования больших количеств оксониевых ионов наблюдаемый контур спектра двухспиновой системы молекул воды был бы искажен более широким спектром трехспиновой системы ионов оксония, как это имеет место, например, в водородных формах цеолитов ⁽⁷⁾.

В то же время во всех спектрах присутствуют узкие центральные компоненты, которые могут быть приписаны изолированным протонам в форме H^+ или OH^- . Рассмотрим вопрос о локализации этих атомов водорода. Полученная δH центральных компонент во всех исследованных нами случаях составляет несколько менее 2 э. Если эта компонента имеет гауссову форму, то ее второй момент S_2 равен

$$S_2 = 1/4 \delta H^2. \quad (7)$$

В действительности форма спектров я.м.р. твердых тел является промежуточной между гауссовой и прямоугольной ⁽⁸⁾. В этом случае более точным является приближенное выражение

$$S_2 = 1/10 \delta H^2. \quad (8)$$

Таким образом, несмотря на неопределенность истинной формы центральной компоненты, можно утверждать, что ее экспериментальный вто-

рой момент меньше 1 э^2 . Исходя из формулы Ван-Флека,

$$S_2 = 358,1 \sum_i r_i^{-6}, \quad (9)$$

где r_i — расстояние в Å данного изолированного протона до соседних, принадлежащих H_2O , OH^- , H^+ и т. д. Расчет по (9) позволяет видеть, что протоны, ответственные за узкую линию в спектре п.м.р., крайне удалены друг от друга и от протонов молекул воды. Действительно, если бы у данного протона был только один ближайший сосед ($i=1$), он должен находиться на расстоянии больше чем 4,5 Å. На самом деле i должно пробегать значения от 1 до ∞ , причем основной вклад в S_2 вносят протоны, входящие в первую координационную сферу данного атома водорода. Если, например, в первой координационной сфере находятся 5 молекул воды (т. е. 10 протонов), то эти протоны должны быть расположены на расстоянии более 8 Å. Отсюда видно, что наблюдаемая нами узкая центральная линия в спектрах п.м.р. не может относиться к каким-либо протонам, входящим в структуру цеолита. Иными словами, при нахождении изолированных протонов в цеолитной структуре соответствующие им сигналы п.м.р. должны были бы иметь ширину в несколько раз больше наблюдаемой.

Наиболее вероятным местом локализации изолированных протонов поэтому могут быть различные места разлома или разрушения (колланса) цеолитных каркасов. Для проверки этого предположения было проведено исследование зависимости интенсивности и ширины узкой компоненты от содержания воды в цеолите и от числа циклов его дегидратации. Было найдено, что для всех образцов ширина узкой компоненты практически не изменяется при уменьшении содержания воды, вплоть до полного ее удаления. В этом отношении узкая компонента ведет себя как относящаяся к инертной механической примеси. С увеличением числа циклов де- и регидратации интенсивность узкой компоненты возрастает. Наиболее четко этот эффект проявляется для скандиевого цеолита, что находится в соответствии с пониженной термостойкостью этого образца по сравнению с исходным NaY.

Таким образом, данные п.м.р. подтверждают факт возрастания расстояний H—H в молекулах воды вблизи ионов скандия и циркония, однако это возрастание весьма невелико. В структуре же самих цеолитов NaScY и NaZrY не обнаруживается наличия протонных кислотных центров, что согласуется с данными ⁽⁴⁾, а узкие линии в спектрах п.м.р. относятся не к протонным центрам, а к продуктам разрушения цеолитных каркасов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 V 1975

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. B. Venuto, P. S. Landis, *Advances in Catalysis*, v. 18, N. Y., 1968, p. 259.
² P. B. Venuto, *Chem. Technol.*, v. 1, 215 (1971). ³ В. Г. Гвахария, В. И. Келивидзе и др., ДАН, т. 188, № 2, 379 (1969). ⁴ Э. В. Грязнова, Ц. М. Рамшвили и др., III Intern. Conf. on Molecular Sieves, Zurich, 1937, Leuven, 1974, p. 367. ⁵ М. М. Селим, А. И. Кукина, *Вестн. МГУ*, № 5, 587 (1972). ⁶ G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, v. 16, 327 (1948). ⁷ Э. Э. Сендеров, Г. В. Юхевич, С. П. Габуда, *Радиоспектроскопия твердого тела*, М., Атомиздат, 1967, стр. 149. ⁸ В. О. Завельский, Э. П. Федин, *ЖСХ*, т. 14, 376 (1973).