

УДК 543.4/542.973

В. И. АБРАМОВА, Г. Б. ВЛАСОВА, Л. А. ИГНАТЬЕВА, И. Ф. МОСКОВСКАЯ,  
К. В. ТОПЧИЕВА

## ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОГО ПОКРОВА И АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЛАНТАНОВЫХ ЦЕОЛИТОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Изучалась активность в реакции крекинга кумола цеолита  $\text{LaNaY}$  с 31, 41, 56% обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{La}^{3+}$ . Установлено, что наиболее активным является цеолит с 56% обмена. Состояние гидроксильного покрова этого цеолита и его активные центры были исследованы методом ИК-спектроскопии. Показано, что в данном цеолите имеется набор гидроксильных групп и несколько типов молекул воды, обладающих различной термоустойчивостью. Для изучения активных центров в качестве «спектрального зонда» использовалась молекула пиридина. Показано, что в цеолите  $\text{LaNaY}$  с 56% обмена имеются протонные и апротонные центры. По-видимому, ответственными за протонную кислотность являются молекулы двух наиболее термоустойчивых типов воды.

В ряде работ [1—3] уже изучались каталитические свойства и структура цеолитов, содержащих трехвалентные редкоземельные катионы. В настоящее время эти цеолиты представляют наибольший интерес для исследователей, так как обладают большой стабильностью структуры и очень высокой каталитической активностью в ряде химических реакций [4, 5]. Эти особенности цеолитов с редкоземельными катионами авторы связывают с существованием гидроксильных групп [6]. Однако наличие водной среды при обмене, большой катионный дефицит, сильное поляризующее действие трехвалентного катиона и, наконец, промо-тирующее действие воды свидетельствуют о существовании в цеолите воды в молекулярном виде. Гидроксилы, или молекулы воды, связанные с элементами структуры, являются каталитически активными, до сих пор невыяснено.

К сожалению, в работе [1] изучались только валентные ОН-колебания и не изучались деформационные, поэтому нельзя сказать, какие именно ОН-группировки существуют в цеолите. В работе [2] исследовались лишь активные центры цеолита, состояние же ОН-группировок изучено не было. Поэтому сказать что-либо определенное о взаимосвязи гидроксильного покрова и активных центров на основании указанных работ нельзя.

Данная работа и должна в какой-то мере восполнить этот пробел. В ней исследовалась зависимость каталитической активности цеолита  $\text{LaNaY}$  в реакции крекинга кумола от степени обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{La}^{3+}$  и степени дегидратации. Проведено подробное изучение гидроксильного

покрова и кислотных центров наиболее активного цеолита с 56% обмена методом инфракрасной спектроскопии.

**Изучение каталитических свойств.** В работе исследовалась каталитическая активность в реакции крекинга кумола цеолита LaNaY с 31, 41 и 56% обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{La}^{3+}$ . Образцы цеолита с различным содержанием катионов лантана были получены ионным обменом с солями La из натриевой формы цеолита типа Y с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$ .

Каталитическая активность оценивалась по величинам кажущихся констант скоростей и энергий активации в температурном интервале 300—400°C импульсным микрокаталитическим методом. Экспериментальные данные, обработанные по уравнению первого порядка [7], приведены в таблице. Из таблицы видно, что с возрастанием количества катионов La в образце резко растет его каталитическая активность. Энергия активации при этом остается практически неизменной. Каталитическая активность максимально замещенного образца (56% обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{La}^{3+}$ ) почти в 4 раза превышает каталитическую активность 30%-ного образца и соответственно в 7 и 18 раз — каталитическую активность декатионированного цеолита и алюмосиликатного катализатора фирмы Гудри.

Лантановый цеолит, прошедший стандартную термическую обработку (550°C в токе сухого воздуха), не промотируется водой [8] в отличие от цеолитов, содержащих двухвалентные катионы и прошедших ту же термическую обработку. Повышение температуры прокаливания до 600°C и времени продувания до 7 час снижает каталитическую активность на 30%. Причем последняя восстанавливается до первоначальной после дозирования небольшого количества воды. Дальнейшее повышение температуры прокаливания (650°C) и времени продувания (8 час) снижает активность на 60—70%. При этом частично происходит необратимая дегидратация образца, и добавка воды лишь частично восстанавливает каталитическую активность.

Все эти факты говорят о том, что на поверхности лантановых цеолитов при температурах катализа (вплоть до 550°C) в атмосфере гелия устойчиво существует гидроксильный покров, который является определяющим в проявлении каталитической активности.

Все эти факты говорят о том, что на поверхности лантановых цеолитов при температурах катализа (вплоть до 550°C) в атмосфере гелия устойчиво существует гидроксильный покров, который является определяющим в проявлении каталитической активности.

**Изучение состояния гидроксильного покрова и активных центров методом ИК-спектроскопии.** Исследование было проведено на образце LaNaY—607 с замещением  $\text{Na}^+$  на  $\text{La}^{3+}$  на 56%, проявляющем максимальную каталитическую активность. Для сравнения изучался неактивный в крекинге кумола образец NaY той же серии приготовления. Образцы готовились в виде таблеток (9×30 мм), спрессованных под давлением 2,5 кг/мм<sup>2</sup> толщиной 7—9 мм/см<sup>2</sup>. Образец помещался в специальную вакуумную трубку, позволяющую производить последовательную дегидратацию образца и адсорбцию воды и пиридина по методике описанной в [9]<sup>1</sup>. Все спектры записывались на спектрофотометре

Катализатор	% обмена	к. К. $10^5 \text{ мол } 6 \cdot \text{атм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E ккал · моль <sup>-1</sup>
LaNaY-607	31	140	16,5
LaNaY-607	41	197	16
LaNaY-607	56	540	16
HY-607	85	79	14,5
Гудри	—	29	15,5

к. К. — кажущаяся константа скоростей при 406°C, E — кажущаяся энергия активации.

<sup>1</sup> Термическая обработка образца при данной температуре в вакууме (для ИК-спектроскопии) соответствует более высоким температурам тренировки в токе воздуха (при изучении каталитической активности).

ИКС-14А при температуре, обусловленной нагреванием глобара ( $T=40^{\circ}\text{C}$ ). В случае сильного рассеяния и поглощения инфракрасной радиации образцами в области  $3200\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  в лучок сравнения вводилась диафрагма.

### Состояние ОН-группировок в LaNaY-цеолите

На рис. 1 приведены спектры LaNaY-цеолита, полученные для образца откачанного до  $10^{-4}\text{ тор}$  (кривая 1) и в процессе последовательной температурной десорбции в вакууме (2—8). В спектре исходного образца в области валентных ОН-колебаний (ОВК) наблюдается широкая бесструктурная полоса большой интенсивности с максимумами  $3520$  и  $3590\text{ см}^{-1}$  и две слабые полосы  $3720$  и  $3740\text{ см}^{-1}$ . В области деформационных ОН-колебаний (ОДК) наблюдаются сильные полосы  $1640$  и  $1440\text{ см}^{-1}$ .

Пользуясь критерием, данным в работе [10], по положению полос в области деформационных ОН-колебаний можно сказать, в каком виде ОН-группировки присутствуют в нашем цеолите. Так, интервал частот деформационных колебаний гидроксильных групп ( $\delta_{\text{ОН}}$ ) простирается до  $1500\text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания воды ( $\delta_{\text{ОН}_2}$ ) лежат в узком интервале частот  $1580\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ , а одно из двух деформационных колебаний иона гидроксония ( $\delta_{\text{ОН}_3}$ ) в интервале  $1680\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ . Эти интервалы не перекрываются и поэтому могут служить надежными аналитическими признаками гидроксильных групп, молекул воды и ионов гидроксония, соответственно.

Опыты по температурной десорбции позволяют найти соответствие между полосами в области валентных и деформационных ОН-колебаний. Одновременное удаление полос в той и другой области позволяет приписать их к одному и тому же типу ОН-группировок.

Рассмотрим изменения, происходящие в спектрах образца при десорбции. Откачка при  $200^{\circ}\text{C}$  приводит к почти полному исчезновению широкого крыла слева от полосы  $3520\text{ см}^{-1}$  и полосы  $1640\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, 2). Сравнительно низкая температура десорбции позволяет

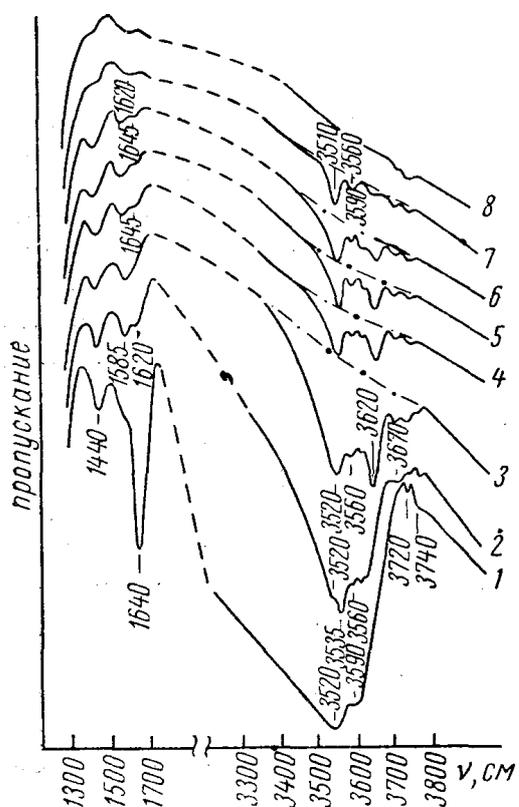


Рис. 1. ИК-спектры LaNaY-цеолита. Десорбция: 1 — исходный спектр, 2 — откачка при  $200^{\circ}\text{C}$  (3 час), 3 — откачка при  $300^{\circ}$  (1 час), 4 — откачка при  $350^{\circ}$  (1 час), 5 — откачка при  $400^{\circ}$  (2 час), 6 — откачка при  $450^{\circ}$  (1 час), 7 — откачка при  $500^{\circ}$  (2 час), 8 — откачка при  $600^{\circ}$  (7 час)

отнести эти полосы к валентному и деформационному колебаниям капиллярно-конденсированной воды, характеризуемой полосами  $3450$  и  $1640\text{ см}^{-1}$  [11, 12]. В ОВК остается значительно более узкая полоса с максимумами —  $3520$ ,  $3535$ ,  $3560\text{ см}^{-1}$  и появляется новая слабая полоса  $3670\text{ см}^{-1}$ . В ОДК появляются полосы  $1585$  и  $1620\text{ см}^{-1}$ .

Десорбция при  $300^{\circ}\text{C}$  (3) приводит к сильным изменениям в спект-

ре, при этом становится хорошо видна полоса  $3620\text{ см}^{-1}$ . Этой полосе в ОДК, по-видимому, соответствует полоса  $1585\text{ см}^{-1}$ . Связь полос  $3620$  и  $1585\text{ см}^{-1}$  обнаруживается при рассмотрении кривых 5, 6 и 7. Как видно, десорбция при  $450^\circ\text{C}$  (6) приводит к уменьшению интенсивности полосы  $3620\text{ см}^{-1}$ , при этом в ОДК заметно уменьшается лишь полоса  $1585\text{ см}^{-1}$ . Окончательно обе полосы исчезают после откачки при  $500^\circ\text{C}$  (7). Симбатное изменение полос  $3620$  и  $1585\text{ см}^{-1}$  и их положение в спектре позволяют отнести эти полосы к валентному и деформационному колебаниям воды в молекулярном виде.

В результате десорбции при  $350^\circ\text{C}$  (4) проявляется полоса  $1645\text{ см}^{-1}$ . В интервале температур  $450\text{—}500^\circ\text{C}$  (7) происходит одновременное исчезновение двух полос  $1645$  и  $3590\text{ см}^{-1}$ , которые характеризуют еще один тип молекул воды.

При десорбции полосы  $3560$  и  $1620\text{ см}^{-1}$  изменяются симбатно и исчезают одновременно при  $T=500^\circ\text{C}$  (8), что позволяет приписать их к валентному и деформационному колебаниям молекул воды третьего типа.

Существование нескольких типов молекул воды, отличающихся по положению полос в спектре, объясняется, видимо, тем, что они связаны с различными элементами поверхности. В ходе термической обработки образца в вакууме полоса деформационных колебаний ОН-групп  $1440\text{ см}^{-1}$  уменьшается по интенсивности. Десорбция в течение двух часов при  $500^\circ\text{C}$  (7) приводит к почти полному ее исчезновению. При этом полоса  $3520\text{ см}^{-1}$  претерпевает большие изменения. Вероятно, она состоит из двух полос. Десорбция при  $500^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению одной из этих полос с максимумом  $3520\text{ см}^{-1}$ . Одновременное исчезновение полос  $3520$  и  $1440\text{ см}^{-1}$  говорит о принадлежности их к валентному и деформационному колебаниям гидроксидов. Оставшаяся полоса  $3510\text{ см}^{-1}$  уходит после десорбции при  $600^\circ\text{C}$  (8). Так как в области  $1200\text{—}1500\text{ см}^{-1}$  при этом не происходит заметных изменений, можно предположить, что этот тип гидроксидов имеет полосу деформационного колебания в области, где лежит сильная полоса поглощения алюмосиликатного каркаса.

Хотя исчезновение полосы  $1620\text{ см}^{-1}$  происходит одновременно с исчезновением полос  $3560$  и  $3510\text{ см}^{-1}$ , мы не считаем возможным приписать полосу  $1620\text{ см}^{-1}$  полосе  $3520\text{ см}^{-1}$ , так как сильные изменения полосы  $1620\text{ см}^{-1}$  при десорбции ( $350\text{—}450^\circ\text{C}$ ) не сопровождаются сильными изменениями полосы  $3520\text{ см}^{-1}$ , содержащей в себе полосу  $3510\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, исследуемый LaNaY-цеолит обладает по крайней мере восемью колебаниями в области  $3800\text{—}3300\text{ см}^{-1}$  и не менее чем пятью в области  $1700\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о существовании в данном цеолите большого набора ОН-группировок.

В работе [1] было получено три полосы в ОВК, которые авторы относят к ОН-группам. Такое небольшое число наблюдаемых полос объясняется скорее всего тем, что образцы обрабатывались при высоких температурах  $\text{—}500^\circ\text{C}$  и выше, когда некоторые типы ОН-группировок уже удалены с образца. Само отнесение этих полос не является достаточно обоснованным, так как область деформационных ОН-колебаний не изучалась.

Проведенное в нашей работе отнесение нужно считать лишь предварительным, так как небольшая интенсивность полос, отсутствие хорошего их разрешения, а также примерно одинаковая термоустойчивость очень затрудняют проведение сопоставления полос в области валентных и деформационных колебаний.

Наблюдаемые в области  $3650\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  полосы, по-видимому, характеризуют валентные колебания свободных гидроксильных, различно связанных с поверхностными атомами Si и Al [13]. Ввиду чрезвычайно малой интенсивности этих полос трудно сказать что-либо определенное об их поведении и термоустойчивости. Как уже сказано выше, полосы  $1640$  и  $3450\text{ см}^{-1}$ , совпадающие с полосами поглощения жидкой воды, характеризуют капиллярно-конденсированную воду.

Относительно трех типов сильно связанной воды, имеющих полосы поглощения  $1585$  и  $3620\text{ см}^{-1}$ ,  $1645$  и  $3590\text{ см}^{-1}$ ,  $1620$  и  $3560\text{ см}^{-1}$ , можно сказать следующее: первый, видимо, является аналогичным наблюдаемому в работах [14, 15] на Na-фожазите и приписываемому воде, возмущенной катионами Na. Положение полос поглощения второго типа воды очень близко к положению полос, наблюдаемых в работах [16—18] для молекул воды, вступивших в координационную связь с поверхностными валентно-ненасыщенными атомами Si в силикагеле и алюмосиликатном катализаторе. Можно предположить существование такого типа и в исследуемом цеолите. Возможно, что третий тип — это вода, возмущенная катионами La. В работах [14, 15] указывается на зависимость частоты полосы поглощения воды, возмущенной катионом, от его радиуса. Показано, что при увеличении радиуса катиона от Li к K эта полоса смещается от  $3720$  до  $3648\text{ см}^{-1}$ .

### Активные центры

Для обнаружения кислотных центров и выяснения их природы использовалась молекула пиридина (Py), являющаяся хорошим «спектральным зондом», позволяющим дифференцировать по крайней мере три типа центров — протонные, апротонные и OH-группы [19—21]. Таблица полос Py, взаимодействующего с OH-группами, с протонными и электроноакцепторными веществами, приведены в работе [9].

В данной работе мы имели в виду провести сравнение неактивного NaY-цеолита с активным LaNaY-цеолитом. Адсорбция Py проводилась на NaY-цеолите, прогретом в атмосфере воздуха при  $T=500^\circ\text{C}$  (4 час) и откачанном при той же температуре (3 час). В спектре (рис. 2, 2) наблюдаются интенсивные полосы водородосвязанного Py— $1445$ ,  $1595$ ,  $3075\text{ см}^{-1}$ . Тот факт, что полосы водородосвязанного Py чрезвычайно интенсивны, говорит о большом количестве OH-групп в данном NaY-цеолите. В спектре наблюдается также менее интенсивная полоса, характерная для Py на апротонных центрах —  $1613\text{ см}^{-1}$ . К сожалению, наиболее характерной полосы в области  $1450\text{--}1457\text{ см}^{-1}$  не удается наблюдать из-за сильных полос водородосвязанного Py. Полос Py на протонных центрах не наблюдалось. Добавление воды к такому образцу не приводит к образованию протонных центров (3). Отсутствие активности NaY-цеолита в реакции крекинга, вероятно, и обуславливается отсутствием протонных центров в NaY-цеолите.

На рис. 3, 1 представлен спектр дегидратированного LaNaY-цеолита (откачка в течение 1,5 час при  $T=450^\circ\text{C}$ ), на который затем проводилась адсорбция Py. Как видно из спектра, исходный образец содержал молекулы воды, координационно-связанные с атомами Si ( $1645$ ,  $3590\text{ см}^{-1}$ ) и OH-группы ( $3520\text{ см}^{-1}$ ). После адсорбции Py на таком образце в спектре появились очень интенсивные полосы водородосвязанного Py  $1445$ ,  $1604$ ,  $3075\text{ см}^{-1}$  и небольшие полосы, характерные для Py на протонных центрах —  $1490$ ,  $1545$ ,  $1632$ ,  $3085$ ,  $3218\text{ см}^{-1}$  (кривые 2 и 3).

Существование небольшого числа протонных центров связано с

наличием в образце либо ОН-групп ( $3520 \text{ см}^{-1}$ ), либо молекул воды ( $1645, 3590 \text{ см}^{-1}$ ). Так как при этом мы наблюдали сильные полосы водородосвязанного Ру, то естественно предположить, что часть Ру взаимодействует с помощью водородных связей с гидроксилами поверхности подобно тому, как это наблюдалось на дегидратированном силикагеле в отсутствие протонных центров [17].

В работах [18, 22] было показано, что на алюмосиликатном катализаторе протонным центром является молекула воды, координационно-связанная с атомом Si и характеризуемая полосами  $3580$  и  $1645 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, присутствие в нашем образце такой воды, характеризуемой полосами  $3590$  и  $1645 \text{ см}^{-1}$ , и обуславливает наличие небольшого числа протонных центров.

При адсорбции воды малыми порциями полосы водородосвязанного Ру уменьшаются, а полосы Ру на протонных центрах сильно возрастают (3). В ОВК возникает полоса поглощения  $3560 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о появлении в образце воды, возмущенной катионами La. По-видимому, молекулы данного типа и создают наибольшее число протонных центров, что приводит к сильному возрастанию полос поглощения Ру на протонных центрах. При адсорбции воды

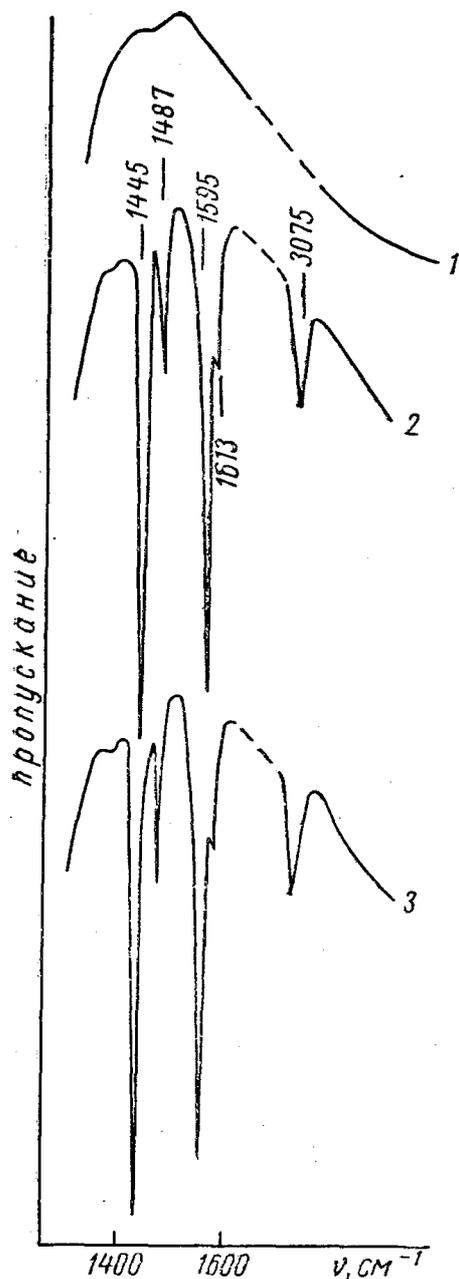


Рис. 2. Адсорбция Ру и  $\text{H}_2\text{O}$  на NaY-цеолите. 1 — исходный спектр, 2 — адсорбция Ру, 3 — адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$

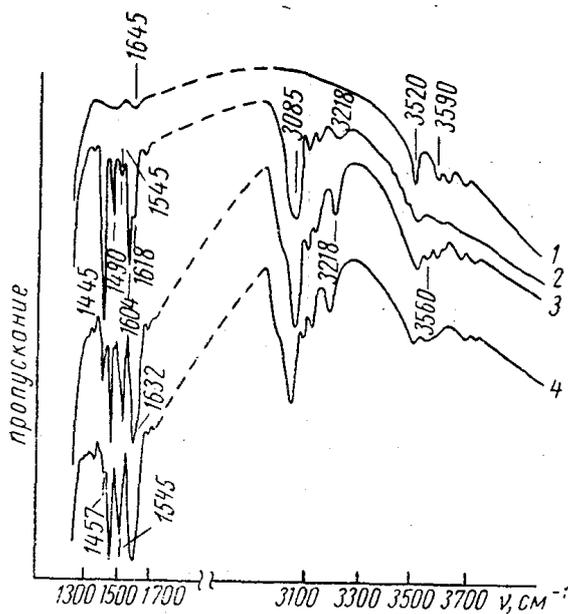


Рис. 3. Адсорбция Ру и  $\text{H}_2\text{O}$  на LaNaY-цеолите. 1 — исходный спектр, 2 — адсорбция Ру, 3 и 4 — адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$

наблюдаются явления, аналогичные описываемым в [23] и объясняемые перетягиванием молекул Ру с ОН-групп на протонные центры, а также вытеснением их с ОН-групп молекулами воды (кривые 3, 4).

Таким образом, протонные центры, по нашему мнению, обусловлены наличием в цеолите двух типов воды, одного, характеризуемого полосами  $1645$  и  $3590 \text{ см}^{-1}$  и приписываемого нами молекулам воды, коор-

динационно-связанным с атомами Si, и второго, дающего полосы 1620 и 3560  $\text{см}^{-1}$  и принадлежащего, как мы предполагаем, молекулам воды, возмущенным катионами La.

Кроме того, исследуемый цеолит обладает апротонными центрами, характеризуемыми полосами 1618, 1457  $\text{см}^{-1}$ , причем последняя становится видна только когда уходит полоса водородосвязанного Ru 1445  $\text{см}^{-1}$  (4). Ответственными за апротонные центры здесь, видимо, как и в алюмосиликатном катализаторе, являются атомы Al. Возможно, что малая интенсивность этих полос объясняется эффектом, наблюдаемым в работе [22].

В результате проведенных опытов показано, что LaNaY-цеолит имеет набор гидроксильных групп, а также несколько типов молекул воды, по-разному связанных с каркасом цеолита. На основании опытов по температурной десорбции сделано предварительное отнесение полос к тому или иному типу молекул воды или гидроксидов. Используя Ru в качестве спектрального зонда, показано, что LaNaY-цеолит обладает протонными и апротонными кислотными центрами. По-видимому, ответственными за протонную кислотность и обуславливающими каталитическую активность являются два типа молекул воды, различно возмущенных в LaNaY-цеолите и сохраняющихся при температурах катализа (не выше 550°C в атмосфере He).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рабо Дж. А., Энджел К. Л., Шомейкер В. Препринт докладов на IV Международном конгрессе по катализу. М., Изд. ВИНТИ, 1968, № 54.
2. Нисидзава Т., Хаттори, Усманцу Т., Сиба Т. Препринт докладов на IV Международном конгрессе по катализу. М., Изд. ВИНТИ, 1968, № 55.
3. Топчиева К. В., Романовский Б. В. и др. Препринт докладов на IV Международном конгрессе по катализу. М., Изд. ВИНТИ, 1968, № 55.
4. Weisz P. B., Miale J. W. J. Cat., 4, 527, 1965.
5. Топчиева К. В., Рославская Е. Н., Жаворонков М. Н., Розанова О. Н., Парменова А. С. ДАН СССР, 185, № 1, 132, 1969.
6. Планк К. С. Труды III Международного конгресса по катализу. Амстердам, 1964.
7. Bassett O. M., Nabgood W. J. J. Phys. Chem., 64, 769, 1960.
8. Хо Ши Тхоанг. Реферат кандид. диссертации. МГУ, 1967.
9. Чукин Г. Д. Кандид. диссертация, МГУ, 1968.
10. Юхневич Г. В. Сб. «Свойства связанной воды в дисперсных системах», вып. I. Изд-во МГУ, 1970.
11. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
12. Никитин В. А., Сидоров А. Н., Карякин А. В. «Журн. физ. химии», 30, 117, 1956.
13. Игнатьева Л. А., Квливидзе В. И., Киселев В. Ф. Сб. «Свойства связанной воды в дисперсных системах», вып. I. Изд-во МГУ, 1970.
14. Жданов С. П., Киселев А. В., Лыгин В. И., Титова Т. И. «Журн. физ. химии», 38, 2408, 1964.
15. Жданов С. П., Киселев А. В., Лыгин В. И., Титова Т. И. ДАН СССР, 150, 584, 1963.
16. Игнатьева Л. А. Труды I Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М., «Наука», 1969.
17. Чукин Г. Д., Игнатьева Л. А. «Журн. прикладной стереоскопии», 8, 872, 1968.
18. Игнатьева Л. А., Киселев В. Ф., Чукин Г. Д. ДАН СССР, 181, № 4, 1968.
19. Раггу Е. Р. J. Catalysis, 2, 371, 1963.
20. Basila M. R., Kantner Th., Rhee K. H. J. Phys. Chem., 68, 3197, p 1964.
21. Сидоров А. Н. «Оптика и спектроскопия», 8, 51, 1960.
22. Игнатьева Л. А., Чукин Г. Д. ДАН СССР, 184, № 3, 1969.
23. Игнатьева Л. А., Чукин Г. Д. «Журн. прикладной спектроскопии», 9, 619, 1968.

Поступила в редакцию  
19.6 1969 г.

Кафедра оптики,  
лаборатория  
кинетики и катализа химфака