

А. И. БУЧНЕВА, Л. А. ИГНАТЬЕВА, Л. В. ЛЕВШИН

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЦЕОЛИТОВ NaX, NaY И LaNaY МЕТОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ЗОНДА

Методом люминесцентного спектрального зонда, использующим молекулу акридина, изучались активные центры цеолитов NaX, NaY и LaNaY. Было показано, что люминесценция акридина на поверхности цеолитов NaX и NaY, не активных в реакции крекинга, сильно отличается от люминесценции этой же молекулы на поверхности цеолита LaNaY, активного в этой реакции.

В последнее время было установлено, что цеолиты обладают каталитическими свойствами. Известно, что каталитическая активность алюмосиликатных катализаторов обусловлена его активными кислотными центрами. В связи с этим понятен интерес к изучению активных центров цеолитов, хотя работ в этой области сравнительно немного.

Вопрос о природе протонных кислотных центров цеолитов (центров Бренстеда) в настоящее время не выяснен. Большинство авторов считают, что протонная кислотность цеолитов объясняется наличием OH-группы [1—5]. В [6—8] предполагается, что протонными центрами цеолитов являются протонизированные молекулы воды, координационно-связанные с тем или иным элементом их решетки. Нет ясности и в том, существуют ли апротонные центры (центры Льюиса) на поверхности цеолитов, тренированных при температурах ниже 500°C. Так, Вард [5], используя молекулы пиридина, не обнаружил полос, характерных для их взаимодействия с апротонными центрами на щелочных и щелочноземельных цеолитах, прокаленных ниже, чем 500°C. Он показал, что только при температуре прокалывания 650°C у них наблюдается апротонная кислотность. С другой стороны, в ряде работ апротонные центры были выявлены при $T=500^\circ\text{C}$ и ниже на цеолитах LaX [1], LaNaY [6] и HY [8].

В настоящей работе для изучения активных центров цеолитов был использован люминесцентный метод.

В работах [9—10] были разработаны физические основы метода люминесцентного спектрального зонда, использующего молекулы нафталина, адсорбируемые из растворов на воздухе. В более поздних работах [11, 12] адсорбция молекул производилась из газовой фазы в условиях вакуума. Было показано, что спектры люминесценции нафта-

лина на изучаемых ими объектах обладают большим сходством между собой. В спектре наблюдается как полоса, характерная для вандерваальсовского взаимодействия, так и полоса комплекса с переносом заряда (КПЗ). Авторы полагают, что электронно-акцепторные центры, ответственные за образование КПЗ на поверхности катионированных цеолитов NaX и NaY, декатионированных цеолитов, Na-алюмосиликагеля и силикагеля, однотипны по своей природе и что ими могут быть как протонные, так и апротонные кислотные центры.

В работах [13, 14] методом люминесцентного спектрального зонда изучалось взаимодействие молекул антрацена с цеолитами типа фожазита и морденита в различных ионообменных формах. При этом было показано, что спектр люминесценции антрацена чувствителен к типу иона металла, входящего в решетку цеолита.

Методика люминесцентного спектрального зонда, позволяющего дифференцировать протонные и апротонные кислотные центры окисных катализаторов при помощи молекулы акридина, была разработана в наших предшествующих работах [15, 16]. В настоящей работе изучалось взаимодействие акридина с дегидратированными цеолитами NaX, NaY и LaNaY. Кроме того, изучалось изменение спектров люминесценции адсорбированных цеолитом молекул акридина при последующей адсорбции молекул воды. Тренировка цеолитов производилась в течение 6 час на воздухе и 6 час в вакууме не ниже 10^{-4} мм рт. ст. при $T=500-550^{\circ}\text{C}$. Цеолиты NaX и NaY не активны в реакции крекинга, напротив, LaNaY является очень активным цеолитом в этой же реакции.

Адсорбция малых и больших количеств акридина происходит поразному. В тех случаях, когда число молекул акридина невелико, они, по-видимому, захватываются наиболее сильными активными центрами у входа в каналы цеолита и поэтому не проникают внутрь. При больших количествах адсорбированного акридина, молекулы проникают внутрь каналов, взаимодействия при этом как с сильными, так и со слабыми центрами, в результате чего наблюдается более сложная картина.

Адсорбция молекул акридина на поверхность цеолитов осуществлялась из газовой фазы при комнатной температуре. Спектры люминесценции регистрировались на стандартной установке ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1.

Спектры акридина, адсорбированного цеолитами NaX и NaY

Адсорбция малых количеств акридина ($<10^{-2}$ г/г). На рис. 1 (кривые I и I') приведены спектры люминесценции малых количеств акридина на цеолитах NaX и NaY. Адсорбция паров акридина производилась на дегидратированную поверхность цеолитов в течение 5 мин. Из рисунка видно, что взаимодействие акридина с этими цеолитами различно, хотя их предварительная тренировка была одинаковой. На дегидратированной поверхности NaX акридин люминесцирует, давая спектр с максимумами 430 и 450 нм (кривая I), что характерно для неионизованных молекул [17] и указывает на их слабое взаимодействие с поверхностью цеолита.

Взаимодействие же акридина с дегидратированной поверхностью NaY приводит к спектру с максимумом 480 нм (кривая I'), характерному для иона акридина [15, 16], что указывает на взаимодействие акридина с протонными кислотными центрами цеолита. Обнаружение протонной кислотности на неактивном цеолите NaY хотя и кажется не-

сколько странным, но это, видимо, объясняется тем, что молекулы акридина обладают очень большой чувствительностью, что позволяет обнаруживать даже слабую протонную кислотность. Как было показано [18], дегидратация цеолита NaX при 500°C приводит к исчезновению всех полос в области валентных ОН-колебаний. Этим, видимо, и объясняется отсутствие протонных центров у цеолита NaX.

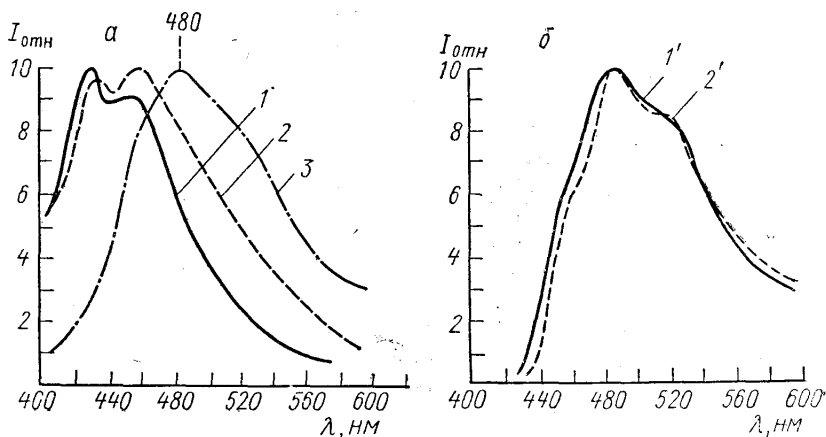


Рис. 1. Спектры люминесценции акридина (малые количества), адсорбированного цеолитами NaX (а) и NaY (б) и их изменение при адсорбции воды: 1 и 1' — акридин на дегидратированных при 500—550°C цеолитах; 2 и 2' — после адсорбции малых порций воды и 3 — после адсорбции воды при $p/p_s=1$

На рис. 1 (кривая 2, 3 и 2') показаны изменения спектров люминесценции акридина, адсорбированного дегидратированными цеолитами NaX и NaY, под действием паров воды. Из него видно, что особенно сильные изменения спектра происходят у цеолита NaX. При увеличении количества адсорбированной воды (кривые 2 и 3) спектр люминесценции акридина смещается в область больших длин волн вплоть до 480 нм, что характерно для его взаимодействия с протонными кислотами [15]. Следовательно, адсорбируемая вода приводит к появлению протонных центров на цеолите NaX.

Спектр люминесценции акридина, адсорбированного в небольшом количестве цеолитом NaY, при адсорбции воды не изменяется (рис. 1, б, 2').

Адсорбция больших количеств акридина. На рис. 2 (кривые 1, 1') приведены спектры люминесценции акридина, адсорбированного дегидратированными цеолитами NaX и NaY в количествах больше, чем 10^{-2} г/г (адсорбция в течение 1,5 час). По мере адсорбции акридина цеолитом NaX полоса сильно деформируется и превращается в широкую бесструктурную полосу с максимумом 470 нм (кривая 1). У цеолита NaY наблюдается полоса с максимумом 480 нм, сильно уширенная в область больших длин волн, по-видимому, за счет усиления интенсивности длинноволновой полосы. При адсорбции больших количеств акридина последующая адсорбция воды приводит к значительным изменениям его спектра люминесценции. Как у NaX, так и у NaY цеолитов постепенно увеличивающиеся адсорбируемые порции воды приводят к некоторому уменьшению интенсивности люминесценции и смещению спектра в сторону больших длин волн вплоть до

530 нм (кривые 2—4 и 2', 3'). Такое смещение спектра характерно для взаимодействия акридина с апротонными кислотами [16] и указывает на то, что в этих случаях акридин взаимодействует с апротонными центрами цеолитов.

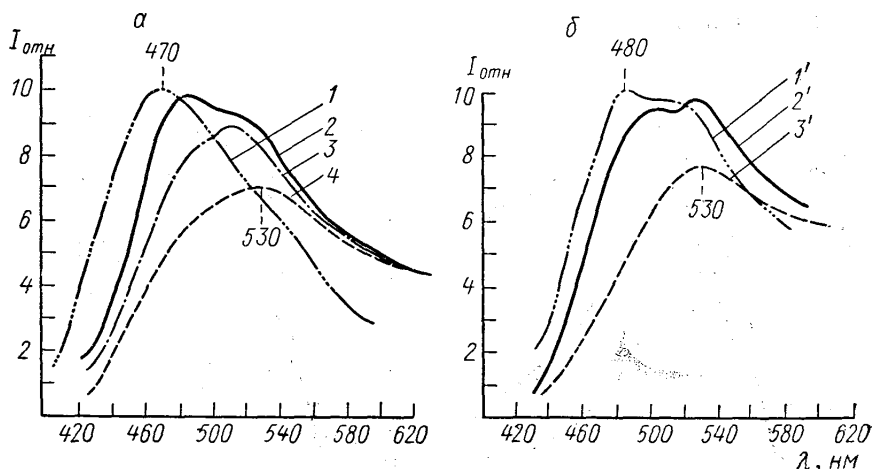


Рис. 2. Спектры люминесценции акридина (большие количества), адсорбированного цеолитами NaX (а) и NaY (б) и их изменения при адсорбции воды: 1 и 1', 2 и 2' — тоже, что на рис. 1; 3 и 3' — после адсорбции больших порций воды и 4 — после адсорбции воды при $p/p_s=1$

Данный процесс является необратимым, так как дегидратация при $T=400-500^\circ\text{C}$ не восстанавливает первоначального спектра люминесценции.

Спектры акридина, адсорбированного цеолитом LaNaY

Совсем по-иному ведет себя акридин при взаимодействии с поверхностью цеолита LaNaY (56% обмена Na^+ на La^{3+}), активного в реакции крекинга. Активность его в десятки раз выше, чем активность алюмосиликатного катализатора. На рис. 3, а показаны изменения спектра люминесценции акридина по мере увеличения его концентрации на цеолите LaNaY.

Адсорбция акридина в течение часа (2) приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции и сильному развитию полосы с максимумом 520 нм. При адсорбции в течение 1,5 час (3) интенсивность длинноволновой полосы значительно возрастает и ее максимум смещается до 530 нм. Дальнейшая адсорбция акридина не приводит к существенному изменению его спектра люминесценции. Адсорбция таких же количеств акридина на цеолитах NaX и NaY не приводит к появлению полосы 530 нм (рис. 2, кривые 1 и 1').

При увеличении количества акридина, адсорбированного цеолитом LaNaY, в его спектре люминесценции появляется интенсивная длинноволновая полоса с максимумом при 530 нм, что указывает на то, что акридин вступает во взаимодействие с апротонными кислотными центрами цеолита. Все это, по-видимому, происходит потому, что при увеличении количества адсорбируемого акридина его молекулы постепенно проникают внутрь каналов и полостей цеолита и вступают во взаимодействие с его апротонными центрами. Такое предположение подтвр-

ждается и тем, что если цеолит LaNaY предварительно насытит парами бензола, а затем адсорбировать акридин, то наблюдается то же, что и при адсорбции малых количеств акридина (рис. 3, кривая 1). В этом случае адсорбция акридина даже в течение 40 час не приводила к появлению полосы с максимумом 530 нм и к увеличению интенсивности свечения. Спектр люминесценции практически не изменялся.

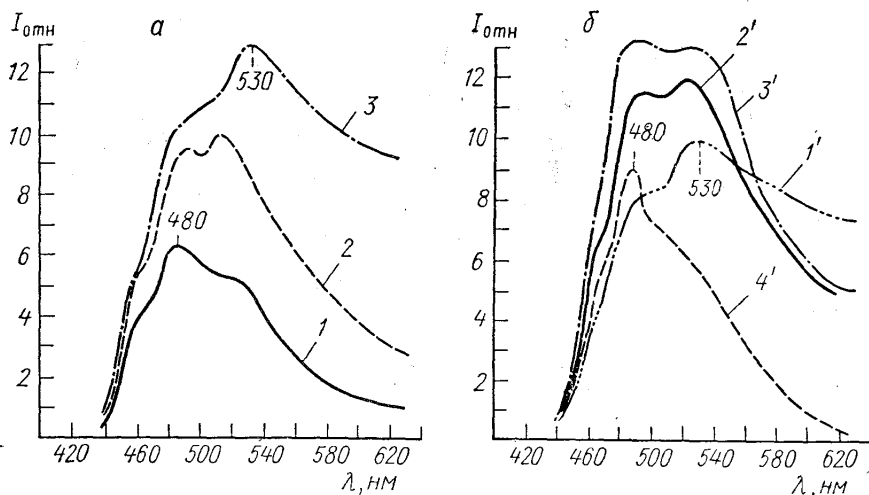


Рис. 3. Спектры люминесценции акридина, адсорбированного цеолитом LaNaY . а — изменение спектра от концентрации акридина. Адсорбция акридина в течение: 1 — 1–5 мин ($<10^{-2}$ г/г), 2 — 1 час, 3 — 1,5 час; б — изменение спектра люминесценции акридина, адсорбированного в течение 1,5 час (I') после адсорбции воды: 2' — малых порций, 3' — больших порций и 4' — при $p/p_s=1$

В работе [19] методом ЯМР было показано, что молекулы бензола находятся в столь эффективном контакте с катионами цеолитов, что проявляется даже различие в связях бензола с Na и Ca. По-видимому, в этом случае молекулы бензола, проникая в каналы цеолита, блокируют атомы Al и La в больших полостях решетки цеолита, не давая возможности проникнуть к ним молекулам акридина.

На рис. 3, б (кривые 2'–4') приведены спектры люминесценции акридина на дегидратированной поверхности LaNaY , изменяющиеся под действием адсорбируемых молекул воды. Из рисунка видно, что адсорбция увеличивающихся количеств воды приводит к общему сильному возрастанию интенсивности полос. При этом особенно сильно увеличивается интенсивность полосы с максимумом 480 нм. Последнее указывает на увеличение числа протонных центров у цеолита LaNaY при адсорбции воды, что находится в согласии с данными, полученными методом ИК-спектроскопии [6]. Адсорбция воды в количестве насыщения приводит к тушению люминесценции (4'). При этом в спектре наблюдается интенсивная полоса с максимумом 480 нм, в то время как интенсивность полосы с максимумом 530 нм резко уменьшается.

Наблюдаемое перераспределение интенсивностей в спектре люминесценции акридина может быть объяснено тем, что его молекулы одновременно взаимодействуют как с апротонными, так и с возникающими под действием воды протонными центрами. Подобное перераспределение интенсивности наблюдалось в работе [16]. Это подтверж-

дается так же и тем, что процессы, происходящие на поверхности цеолита LaNaY , обратимы. Так, если образец, содержащий большое количество акридина и максимально возможное количество адсорбированной воды (рис. 3, б, кривая 4'), прогреть при $T=500-550^\circ\text{C}$, то вновь будет наблюдаться спектр люминесценции с максимумом 530 нм (кривая 1').

Обсуждение результатов

Изученные нами цеолиты сильно различаются по своим каталитическим свойствам. В связи с этим целесообразно сопоставить их активные центры. При этом о существовании протонных центров мы судим по образованию иона акридина, который оказался очень чувствительным зондом, так как в возбужденном состоянии pK_a акридина в два раза выше, чем в нормальном состоянии, и равно 10, 6 [21]. Благодаря этому ионы акридина образуются даже с самыми слабыми кислотами [15]. Однако эта высокая чувствительность имеет и отрицательную сторону, так как ионы акридина образуются при взаимодействии как со слабыми, так и с сильными протонными кислотами, что не позволяет определить их относительную силу.

Методом ИК-спектроскопии, в котором в качестве «спектрального зонда» использовалась молекула пиридина, было показано, что на цеолитах NaX и NaY , дегидратированных при 500°C , нет протонных центров, о чем судят по отсутствию полосы 1540 см^{-1} , характерной для ионов пиридина [8, 18]. Наоборот, цеолит LaNaY обладает сильными протонными центрами нескольких типов [6]. При этом следует иметь в виду, что молекулы пиридина значительно менее чувствительны к протонной кислотности, чем молекулы акридина. Так, для образования иона пиридина нужна значительная протонная кислотность, которая по приблизительной оценке лежит не ниже $K_a=4,36 \cdot 10^1$ [22]. Поэтому, хотя на цеолитах NaX и NaY и существуют протонные центры, обнаруживаемые по спектрам люминесценции молекул акридина, они, по-видимому, обладают гораздо меньшей силой по сравнению с протонными центрами цеолита LaNaY .

Относительно природы протонных центров цеолитов можно сказать следующее. У цеолита LaNaY ими являются молекулы координационно-связанной воды нескольких типов [6] на том же образце цеолита. К сожалению, из-за недостаточной изученности гидроксильного покрова и его термоустойчивости в настоящее время трудно сказать что-либо определенное о природе этих центров у цеолита NaY . Цеолит NaX , дегидратированный при $500-550^\circ\text{C}$, не обладает протонными кислотными центрами, что, по-видимому, объясняется отсутствием каких-либо ОН-группировок при таких температурах дегидратации [18]. Протонная кислотность у цеолита NaX возникает лишь после его контакта с парами воды.

В случае цеолита LaNaY , адсорбция воды приводит к сильному возрастанию полосы акридина на протонных центрах и к значительному увеличению общей интенсивности люминесценции (рис. 3, б, кривые 2'—3'). В то же время адсорбция как малых, так и больших порций воды сопровождается уменьшением интенсивности люминесценции акридина у цеолитов NaX и NaY (рис. 2, а, б). Эти факты также указывают, что протонные центры цеолита LaNaY значительно отличаются от протонных центров цеолитов NaX и NaY .

Нами было обнаружено интересное, но несколько неожиданное явление, что адсорбция больших количеств воды на цеолитах NaX и

NaY, содержащих акридин в количестве значительно больше, чем 10^{-2} г/г, приводит к сдвигу его спектра люминесценции в длинноволновую область. В результате появляется полоса с максимумом 530 нм, характерная для взаимодействия акридина с апротонными кислотными центрами. В работе [23] было показано, что у цеолитов NaX, содержащих большое количество воды, образуется подобие «катионного раствора» с подвижными ионами Na. По-видимому, образование «катионного раствора» приводит к тому, что заряд атома Al становится нескомпенсированным, что создает благоприятные условия для взаимодействия с ним молекул акридина. Такой координационно-ненасыщенный атом Al и является, скорее всего апротонным кислотным центром цеолита. Возможно также, что сама вода способствует проникновению молекул акридина внутрь каналов и полостей цеолита.

Таким образом, методом люминесцентного спектрального зонда с использованием молекулы акридина удалось обнаружить апротонные центры на цеолитах NaX и NaY при их гидратации, что соответствует температуре тренировки цеолитов значительно меньше 500°C.

По мере адсорбции акридина цеолитом LaNaY, длинноволновая полоса сильно возрастает по интенсивности и сдвигается вплоть до 530 нм (рис. 3, а, кривые 2 и 3), что указывает на взаимодействие акридина с апротонными центрами. По-видимому, в этом случае апротонные центры более сильные и более доступные для молекул акридина, чем у цеолитов NaX и NaY. Это, возможно, объясняется тем, что при катионном замещении Na на La некоторым образом нарушается компенсация атомов Al (1 ион La^{3+} вместо 3 ионов Na^+) и часть из них может быть ненасыщена.

Апротонные центры у цеолитов NaX и NaY недоступны, взаимодействие акридина с ними наблюдается лишь в присутствии большого количества воды, полосы мало интенсивны. Это указывает на то, что они неравноценны апротонным центрам цеолита LaNaY. По-видимому, различная каталитическая активность этих цеолитов как-то связана с наблюдаемыми различиями в их протонных и апротонных центрах. Полученные данные носят предварительный характер, и пока нет достаточных оснований, чтобы сказать более определенно, чем эти различия обусловлены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нисидзава Т., Хаттори Х., Усмаду Т., Сиба Т. В Трудах IV Международного конгресса по катализу. Препринт № 55, 1958.
2. Рабо Дж. А., Энджелл К. Л., Шомейкер В. В трудах IV Международного конгресса по катализу. Препринт № 54, 1958.
3. Толчьева К. В., Романовский Б. В. и др. В Трудах IV Международного конгресса по катализу. Препринт № 57, 1958.
4. Киселев А. В., Лыгин В. И. Труды I Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М., Изд-во АН СССР, 1969.
5. Ward J. W. J. Catalysis, 10, 34, 1968.
6. Абрамова В. И., Власова Г. Б., Игнатьева Л. А. «Вести. Моск. ун-та», физ., астрон., 11, № 4, 446, 1970.
7. Гвахария В. Г., Квливидзе В. И. и др. ДАН СССР, 188, 379, 1969.
8. Игнатьева Л. А., Халикова Р. Х. «Журн. прикладной спектроскопии», 5, 642, 1966.
9. Еременко А. М., Шека Е. Ф. ТЭХ, 3, вып. 3, 1967.
10. Еременко А. М., Шека Е. Ф. и др. ТЭХ, 5, вып. 2, 1969.
11. Кость М. В., Тарашенко Д. Т., Еременко А. М. «Журн. прикладной спектроскопии» (в печати).
12. Кость М. В., Еременко А. М., Пионтковская М. А., Неймарк И. Е. «Журн. прикладной спектроскопии», 14, 106, 1971.
13. Денисенко Г. И. «Журн. прикладной спектроскопии», 9, вып. 2, 1968.

14. Денисенко Г. И., Пионтковская М. А., Неймарк И. Е. «Укр. химич. журнал», **36**, 260, 1970.
15. Александрова Г. П., Бучнева А. И., Игнатъева Л. А., Лёвшин Л. В. «Журн. прикладной спектроскопии», **8**, 255, 1970.
16. Бучнева А. И., Игнатъева Л. А., Лёвшин Л. В., «Журн. прикладной спектроскопии», **15**, 436, 1971.
17. Лёвшин Л. В., Хованский А. П. «Оптика и спектроскопия», **2**, 747, 1957.
18. Ward J. W. J. Phys. Chem., **72**, 2689, 1968.
19. Гринченко И. В. Канд. диссертация. Сибир. технол. институт, 1969.
20. Игнатъева Л. А., Чукин Г. Д. ДАН СССР, **184**, 644, 1969.
21. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л., «Наука», 1967. стр. 469.
22. Игнатъева Л. А., Бучнева А. И. «Вести. Моск. ун-та», физ., астрон., № 2, 116, 1969.
23. Knapwast, Lechert H., Gunsser W. Z. Naturforsch., **21A**, 1200, 1966; Z. Phys. Chem. (BRD), **58**, 278, 1968.

Поступила в редакцию
15.3 1971 г.

Кафедра
оптики