

УДК 535.34;541.183.23:549.67

Л. А. ИГНАТЬЕВА, Л. В. ЛЕВШИН, Г. Д. ЧУКИН,
Л. В. ЕФИМЕНКО, Т. И. КОЗЛОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ CO_2 С ЦЕОЛИТАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Предложено объяснение механизма хемосорбции CO_2 цеолитами. Обнаружено несколько типов взаимодействия молекул CO_2 с различными активными центрами цеолитов: «активными» атомами кислорода каркаса и компенсирующими поливалентными катионами. Показано, что в цеолите HY роль компенсирующих катионов выполняют ионы Al^{3+} .

Известно, что цеолиты обладают каталитическими свойствами в различных химических реакциях, которые существенно зависят от природы обменного катиона [1]. Одним из чувствительных индикаторов катионов в цеолитах является молекула CO_2 , однако механизм ее взаимодействия с цеолитами оставался не выясненным.

При изучении ИК-спектров физически адсорбированных молекул CO_2 на поверхности различных цеолитов была установлена зависимость положения полосы поглощения антисимметричного валентного колебания от величины электростатического поля катионов [2, 3]. Оказалось, что по мере увеличения отношения заряда к радиусу катиона происходит возрастание смещения этой полосы в сторону больших частот. Кроме полос поглощения физически адсорбированных молекул CO_2 в спектрах цеолитов с однозарядными катионами наблюдались и другие полосы поглощения, расположенные в области $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, которые сохранялись в спектре до 300°C . Их появление объяснялось образованием карбонатных поверхностных структур за счет взаимодействия атома углерода молекул CO_2 с атомами кислорода остова цеолитов в непосредственной близости от катионов. Образование подобных структур при адсорбции CO_2 цеолитами с двухзарядными обменными катионами не наблюдалось [2], что объяснялось расположением этих катионов в местах, не доступных для CO_2 . С другой стороны, в спектрах цеолитов с двухзарядными катионами, прокаленных при 500°C на воздухе или в атмосфере CO_2 , наблюдаются термоустойчивые полосы поглощения в области $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, которые сохраняются в спектре до 700°C [4]. Эти полосы были приписаны соединениям типа (—O—CO_2) , образующимся в результате хемосорбции молекул CO_2 на атомах кислорода остова цеолитов. При этом было обнаружено, что положение этих полос в спектрах зависит от

природы двухзарядных катионов. В спектрах же цеолитов с однозарядными катионами таких полос не наблюдалось. Это позволило авторам [4] сделать вывод о том, что только двухзарядные катионы в цеолитах инициируют хемосорбцию CO_2 .

В настоящей работе выясняется механизм взаимодействия молекулы CO_2 с цеолитами и влияние катионов на процесс хемосорбции молекул CO_2 ¹. Для снятия ИК-спектров цеолиты прессовались в таблетки «толщиной» 15 мг/см². Образцы прокаливались при 500°C (6 ч)

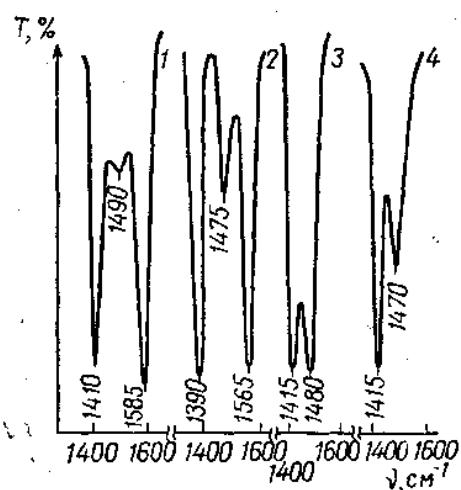


Рис. 1. ИК-спектры CO_2 , хемосорбированной цеолитами: 1 — MgNaY (73%), 2 — ZnNaY (82,6%), 3 — CaNaY (82,5%), 4 — SrNaY (80,6%)

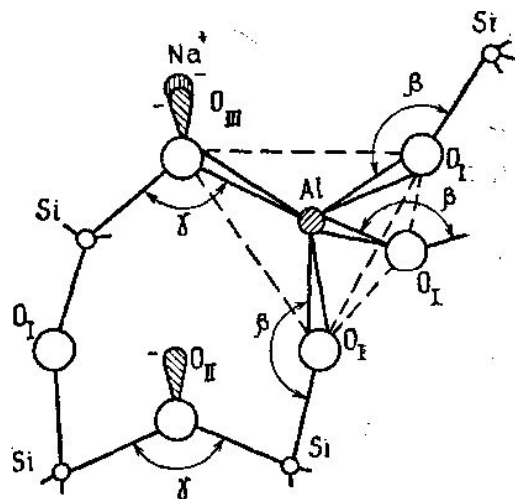


Рис. 2. Фрагмент структуры кристалла фожазита

на воздухе, а затем вакуумировались при 500°C (6 ч), ИК-спектры регистрировались на спектрометре ИКС-14А в области 1200—1900 см⁻¹.

В спектрах цеолитов (рис. 1) нами наблюдались полосы поглощения в области 1300—1600 см⁻¹, сохраняющиеся до 700°C, которые авторами [4] были отнесены к хемосорбированным молекулам CO_2 . Для того чтобы выяснить механизм взаимодействия молекул CO_2 с цеолитами, необходимо разобраться в электронном строении кристаллического остова цеолита.

В работах [5, 6] были успешно использованы особенности молекул силоксанов для объяснения свойств сложных силикатных анионов. В связи с этим представлялось целесообразным применить эти представления для объяснения свойств цеолитов. Известно, что структура фожазитов строится из кубооктаэдров, соединенных между собой гексагональными призмами, состоящими из мостиков Si—O—Si или Si—O—Al . Различная величина углов SiOSi(SiOAl) в 6-членных кольцах кубооктаэдров и в гексагональных призмах обуславливает различную электронную конфигурацию этих связей [6].

В 6-членных кольцах кубооктаэдров угол SiOSi(SiOAl) близок к 150—160°. В этом случае осуществляется sp-гибридизация атомов кислорода и их p-электроны участвуют в π-взаимодействии с вакантными d-орбиталями атомов Si. Усиление π-dπ-взаимодействия приводит к упрочению связи Si—O и к ослаблению электроно-донорной спо-

¹ Образцы исследуемых цеолитов MgNaY , ZnNaY , CaNaY и SrNaY были приготовлены в ИФХ АН УССР, а цеолиты типа HY получены во ВНИИ НП.

способности атомов кислорода. В результате этого атомы кислорода (O_I) будут мало активны к взаимодействиям. Угол $SiOSi(SiOAl)$ в гексагональных призмах близок к 120° , что приводит к Sp^2 -гибридизации атомов кислорода в этом мостике. Атомы кислорода (O_{II}) в этом случае имеют на вытянутой орбите, обращенной в большую полость цеолита, свободную пару электронов. Такие «активные» атомы O_{II} будут обладать способностью к взаимодействию с протоно-донорными или электроно-акцепторными молекулами.

Структурное рассмотрение решетки фожазита показывает, что каждый (Al, O) -тетраэдр всегда будет иметь один активный атом кислорода. Длины связей $Al-O$ в (Al, O) -тетраэдрах различны в силу различия углов $SiOAl$ в 6-членных кольцах ($\angle\beta$) и в гексагональных призмах ($\angle\gamma$), что приводит к искажению тетраэдров (рис. 2). В связи с этим появляется возможность локализации их избыточного отрицательного заряда на «активных» атомах кислорода при угле γ . Таким образом, атомы O_{III} мостика $Si-O-Al$ гексагональных призм будут обладать повышенной активностью (большей свободной электронной плотностью) по сравнению с атомами O_{II} мостика $Si-O-Si$. Отсюда следует, что в решетке цеолитов существуют неравноценные атомы кислорода, обладающие различной способностью к взаимодействиям: 1) мало активные атомы O_I кубооктаэдров, которые лишены свободных электронных пар, 2) активные атомы O_{II} мостика $Si-O-Si$ гексагональных призм, имеющие свободную электронную пару, и 3) активные атомы O_{III} мостика $Si-O-Al$ гексагональных призм, имеющие свободную электронную пару и дополнительный заряд от (Al, O) -тетраэдров.

В связи с этим представляется возможным разместить одновалентные катионы (например, Na^+) в структуре цеолитов следующим образом.

Наличие вакантной $3s$ -орбитали у ионов Na^+ и свободной электронной плотности у активных атомов кислорода в большой полости цеолита может привести к донорно-акцепторному взаимодействию между ними. При таком частично ковалентном взаимодействии большая часть ионности катионов будет утрачена, в связи с чем его эффективное электростатическое поле будет ослаблено.

Координационное взаимодействие электроно-донорных молекул с такими катионами будет намного слабее, чем с катионами, сохраняющими свою ионность. Отсутствие полос поглощения хемосорбированной CO_2 в спектрах цеолитов с однозарядными катионами [4] может быть объяснено ослаблением электростатического поля катионов в результате взаимодействия их с активными атомами кислорода (рис. 2). Другое положение катионов Na^+ в кубооктаэдрах, где нет активных атомов кислорода, и катионы компенсируют отрицательный заряд (Al, O) -тетраэдров электростатически. Размеры молекул CO_2 не позволяют проникать им в кубооктаэдры и взаимодействовать с такими катионами Na^+ .

В случае цеолитов с двухзарядными катионами выполнение требования минимума энергии системы обуславливает расположение этих катионов между двумя анионами $(AlO_4)^-$. При этом отрицательные заряды анионов компенсируются катионами электростатически. Наличие интенсивных полос поглощения хемосорбированной CO_2 в спектрах цеолитов с двухзарядными катионами указывает на то, что эти катионы полностью сохраняют свою ионность.

Итак, в цеолите имеется два типа активных центров, способных к взаимодействию с молекулами CO_2 : активные атомы кислорода гекса-

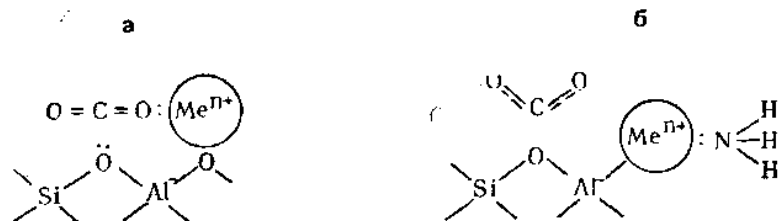
гональных призм и компенсирующие катионы, сохраняющие свою ионность.

В спектрах цеолитов (рис. 1) наблюдаются полосы поглощения хемосорбированной CO_2 в области $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. По-видимому, это полосы симметричного валентного колебания молекулы CO_2 , которое запрещено правилами отбора в ИК-спектре для свободной молекулы. Наблюдение в ИК-спектре запрещенных полос поглощения CO_2 говорит о том, что молекула сильно деформирована в результате хемосорбции на цеолите.

Атом кислорода молекулы CO_2 , обладая электронно-донорными свойствами, способен к донорно-акцепторному взаимодействию с катионом. В этом случае следует ожидать зависимости положения полос поглощения хемосорбированной CO_2 от природы обменного катиона. Действительно, нами была обнаружена линейная зависимость положения высокочастотной полосы поглощения хемосорбированной CO_2 в спектрах цеолитов (рис. 1) от величины электростатического поля катионов E_k (рис. 3). Значения величин E_k для катионов были взяты из работы [7].

Молекула CO_2 в силовом поле при комнатной температуре обладает слабыми электроно-акцепторными свойствами и сила ее связи с электроно-донорными центрами будет невысокой.

При повышенной температуре в сильном поле цеолита, электроно-акцепторная способность атома углерода молекулы CO_2 , по-видимому, усиливается и появляется возможность образования ее связи с активным атомом кислорода каркаса. Образование такой связи, видимо, обуславливает наличие нескольких полос поглощения хемосорбированной CO_2 . Механизм взаимодействия молекул CO_2 с цеолитом можно представить следующими схемами.



Зависимость положения высокочастотной полосы хемосорбированной CO_2 в спектре (рис. 1) от величины E_k катиона позволяет отнести эту полосу к колебанию связанного с катионным плечом $\text{C}=\text{O}$. Колебание свободного плеча молекулы CO_2 испытывает меньшее влияние электростатического поля катиона и, по-видимому, характеризуется полосой поглощения $\sim 1400\text{ см}^{-1}$ (рис. 1), которая мало отличается по частоте для цеолитов с различными обменными катионами.

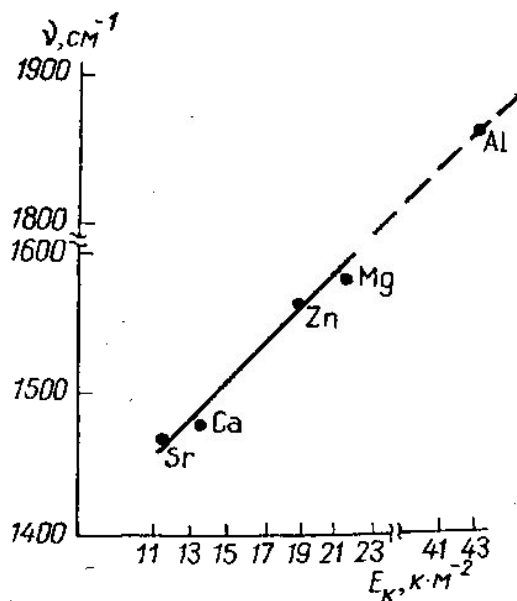


Рис. 3. Зависимость положения высокочастотной полосы поглощения хемосорбированной CO_2 в спектрах цеолитов типа Y от величины электростатического поля катионов

Полосы поглощения 1490 и 1475 см^{-1} в спектрах цеолитов MgNaY и ZnNaY (у CaNaY и SrNaY эти полосы слабые и накладываются на другие), по-видимому, принадлежат более слабо связанным с цеолитами поверхностным ионам $(\text{CO}_3)^{2-}$ [8], термоустойчивость которых ($550\text{--}600^\circ\text{C}$) меньше, чем двух других полос. Их образование происходит при взаимодействии молекулы CO_2 только с активными атома-

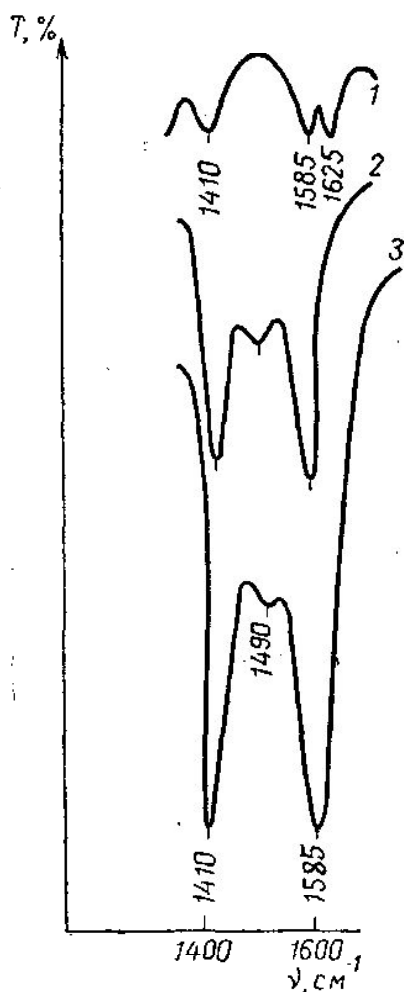


Рис. 4. ИК-спектры CO_2 , хемосорбированной цеолитами MgNaY с различным содержанием катионов Mg^{2+} от обменной емкости цеолита: 1 — 31, 2 — 56, 3 — 73%

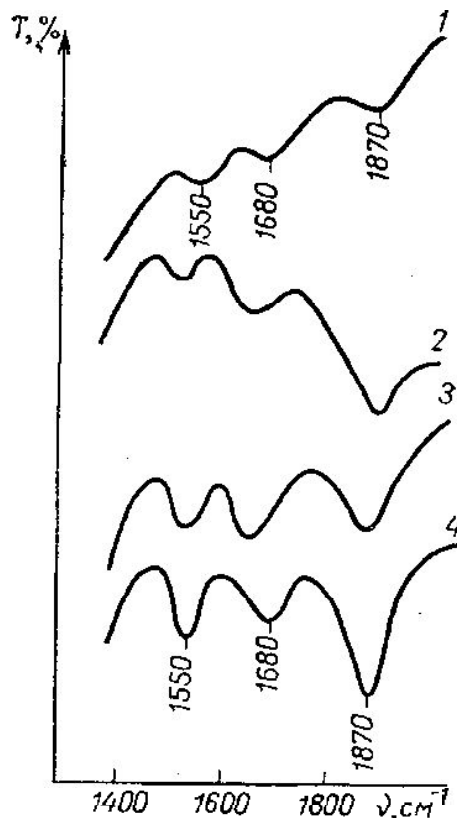


Рис. 5. ИК-спектры CO_2 , хемосорбированной цеолитами: 1 — AlNaY (3—5%); 2 — $\text{HY}_{\text{пар}}$, обработанный 100%-ным паром воды при 750°C ; 3 — HY_{500} , полученный при прокалке цеолита NH_4Y на воздухе при 500°C ; 4 — HY_{750} , полученный при прокладке цеолита HY_{500} на воздухе при 750°C

ми кислорода (схема б), а некоторые различия в частотах полос поглощения $(\text{CO}_3)^{2-}$ объясняются различным поляризующим действием катионов на анионы каркаса.

При адсорбции воды, аммиака и пиридина наблюдается рост полос поглощения $(\text{CO}_3)^{2-}$ с одновременным уменьшением полос симметричного валентного колебания хемосорбированной CO_2 . Это объясняется тем, что эти молекулы, обладающие гораздо большей электроно-донорной способностью, чем молекула CO_2 , более активно запол-

няют координационную сферу катиона и тем самым ослабляют его взаимодействие с молекулой CO_2 . В связи с этим число поверхностных ионов $(\text{CO}_3)^{2-}$ увеличивается.

Еще одним подтверждением взаимодействия молекул CO_2 с катионами служит наблюдение увеличения интенсивности полос поглощения хемосорбированной CO_2 при возрастании количества катионов Mg^{2+} в цеолитах MgNaY (рис. 4). Это может служить критерием оценки содержания обменных катионов в цеолитах. Следует также отметить, что в спектре цеолита MgNaY с наименьшим содержанием катионов Mg^{2+} из изученных нами цеолитов (рис. 4, кривая 1) наблюдается полоса поглощения деформационных колебаний молекул воды (1625 см^{-1}), которая сохраняется в спектре до 500°C [9].

В [10—12] было сделано предположение о том, что в цеолите HY роль компенсирующего катиона выполняет ион Al^{3+} . Полученная нами линейная зависимость положения полос поглощения хемосорбированной CO_2 от величины E_h (рис. 3) позволяет проверить это предположение. Экстраполяция этой зависимости до величины E_h иона Al^{3+} дает частоту $\sim 1870 \text{ см}^{-1}$. Колебание с такой частотой должно наблюдаться в спектре цеолита при взаимодействии CO_2 с катионом Al^{3+} .

Нами были проведены специальные опыты для проверки этого предположения. Действительно, в спектре цеолита AlNaY с введенными катионами Al^{3+} ($\sim 3\text{—}5\%$) (рис. 5, кривая 1) наблюдается слабая полоса поглощения с такой частотой. Далее было изучено взаимодействие молекул CO_2 с цеолитами HY , полученными при различной термообработке цеолита NH_4Y . Наличие полосы поглощения 1870 см^{-1} в спектрах цеолитов HY является прямым доказательством существования в них компенсирующих катионов Al^{3+} (рис. 5, кривые 2—4). Более высокие частоты полос поглощения хемосорбированной CO_2 в спектрах цеолитов HY по сравнению с соответствующими ей полосами в спектрах цеолитов с двухзарядными катионами обусловлены большей величиной E_h катиона Al^{3+} . Сопоставление интенсивностей полос 1870 см^{-1} для различных образцов (рис. 5, кривые 2—4) показывает, что наилучшим условием выведения Al^{3+} из тетраэдрических позиций с последующим занятием ими места компенсирующего катиона является термическая обработка цеолита NH_4Y на воздухе при 750°C . Полученный подобным способом цеолит HY является наиболее термостабильным. Этот вывод имеет большое практическое значение для получения термостабильных форм цеолитов HY , обладающих большой каталитической активностью.

Авторы выражают благодарность М. А. Пионтковской, Ф. М. Бобничу (ИФХ АН УССР) и М. Н. Первушиной (ВНИИ НП) за представленные образцы и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топчиева К. В., Романовский Б. В. Сб. «Современные проблемы физической химии», вып. 5. 1970, стр. 407.
2. Ward J. W., Habgood H. W. «J. Phys. Chem.», **70**, 1178, 1966.
3. Angell G. L. «J. Phys. Chem.», **70**, 2420, 1966.
4. Angell C. L., Howell M. V. «Canad. J. Chem.», **47**, 3831, 1969.
5. Лазарев А. Н. Сб. «Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах». М., 1965, стр. 233.
6. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. М., 1968.
7. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., 1972, стр. 50.
8. Филимонов В. Н. Докторская диссертация. ЛГУ, 1972.
9. Pickett P. B., Rabo J., Dempsey E., Shomaker V. Proc. 3rd. International Congr., Catalysis, v. I. Amsterdam, 1965, p. 714.

10. Kerr G. T. «J. Phys. Chem.», 72, 2594, 1968.
11. Kerr G. T. «J. Phys. Chem.», 73, 2780, 1969.
12. Романовский Б. В., Столярова Л. В., Топчиева К. В. «Кинетика и катализ», 14, 526, 1973.

Поступила в редакцию
7.12 1973 г.

Кафедра
оптики
