

УДК 548,75:661.183.6

## ИЗМЕНЕНИЕ ПРИРОДЫ АДсорбЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА Y ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ВОДЫ И АММИАКА

А.А. Кубасов, Л.Е. Китаев, В.В. Ющенко, Я.В. Тихий

*(кафедра физической химии; e-mail: kubasov@comp.chem.msu.su)*

Методами ИК-спектроскопии и температурно-программированной десорбции изучено влияние адсорбции малых количеств воды и аммиака на природу кислотных центров декатионированного цеолита Y. Показано, что молекулы аммиака, адсорбированные на льюисовских центрах цеолита, связывают молекулы воды. В случае предварительной адсорбции молекулы воды блокируют сильные кислотные центры цеолита, но также способны к передаче протонов молекулам аммиака. Образовавшиеся при этом комплексы обладают меньшей устойчивостью по сравнению с ионами аммония, сформированными с участием структурных гидроксильных групп цеолита. Данные эксперимента подтверждают результаты квантово-механических расчетов модельных кластеров цеолита с адсорбированными молекулами воды и аммиака.

Известно, что добавление небольшого количества воды увеличивает каталитическую активность частично дегидроксилированных H-форм цеолитов типа фожазита в реакциях кислотно-основного типа [1]. Это можно объяснить моделью образования протондонорных центров в ходе взаимодействия воды с возникающими при дегидроксилировании акцепторными центрами. Ранее нами [2] было высказано предположение о том, что возникновение протондонорных центров возможно при взаимодействии и других молекул типа RH (аммиак, сероводород, олефины, спирты). Однако природа взаимодействия такого типа не вполне ясна: происходит диссоциация адсорбирующихся молекул с образованием новых OH-групп или образуются поверхностные соединения, атом водорода в которых приобретает свойства протона [3]. Проведение квантово-химических расчетов комплексов воды и аммиака, а также совместной адсорбции этих молекул на трехкоординированном атоме алюминия в составе цеолитного фрагмента [4–6] показало, что связанная с атомом алюминия молекула воды или аммиака способна проявлять протондонорные свойства без диссоциации с образованием новых OH-групп.

В настоящей работе поставлена задача сопоставить квантово-химические расчеты и результаты изучения исследуемых систем методами ИК-спектроскопии и температурно-программированной десорбции (ТПД).

### Экспериментальная часть

Для первого эксперимента был взят цеолит NaHY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$ ), спрессованный в таблетку

(10–15 г/см<sup>2</sup>). Его помещали в спектральную кювету с окошками из бромистого калия и прокаливали 30 мин на воздухе и 2 ч в вакууме при температуре 500°C, после чего регистрировали ИК-спектр при комнатной температуре на спектрофотометре “UR-20 Цейсс”. Затем в кювету при комнатной температуре вводили аммиак под давлением 75 мм рт. ст. Адсорбцию проводили 30 мин, затем по 30 мин откачивали аммиак при 100 и 150°C, регистрируя каждый раз спектр. Образец в течение 15 мин подвергали действию паров воды, термостатированной при –22°C. Пары воды откачивали 5 мин при 25°C и 30 мин при 100°C, регистрируя в обоих случаях ИК-спектры.

Условия проведения второго эксперимента были такие же, как и первого, с той разницей, что воду термостатировали при –40°C. Кроме того, адсорбцию аммиака и воды проводили также на цеолите NH<sub>4</sub>Y, деалюминированном гексафторсиликатом аммония до установления соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,5$  (образец DeAlY). Во всех случаях рассчитывали оптическую плотность полосы поглощения (п.п.) протонированной формы адсорбированного аммиака при  $\lambda \approx 1450 \text{ см}^{-1}$ .

Затем порядок напуска паров воды и аммиака был изменен на противоположный. Образец цеолита обрабатывали при 500°C по методике, описанной выше, после чего при –40°C были адсорбированы пары воды, а затем без предварительного вакуумирования – аммиак. Избыток аммиака удаляли десорбцией при комнатной температуре, а затем при 100°C в течение

30 мин. После каждого этапа регистрировали ИК-спектр. Изменение оптической плотности п.п. ( $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$ ) сопоставляли с аналогичными величинами, полученными в результате анализа спектров аммиака, адсорбированного на NaHY. Величины оптической плотности нормировали к массе образцов.

Эксперименты по (ТПД) воды и аммиака, а также аммиака в присутствии паров воды осуществляли по стандартной методике [7]. Во всех случаях скорость нагрева составляла  $\sim 7,9 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Навески образца брали в количестве около 0,2 г.

1. ТПД воды. Навеску образца NaHY прокаливали в токе сухого воздуха, нагревая в течение 1 ч до  $500^\circ\text{C}$  и 1 ч при  $500^\circ\text{C}$ ; переключали на поток гелия, прокаливали в течение 1 ч при  $500^\circ\text{C}$  и охлаждали до комнатной температуры в токе гелия. Затем подключали к барботеру с дистиллированной водой, охлажденной до  $0^\circ\text{C}$ , и продували насыщенным парами воды потоком гелия в течение 30 мин. После чего отключали барботер и нагревали за 30 мин в токе чистого гелия до  $300^\circ\text{C}$ . Отдували 1 ч при  $300^\circ\text{C}$ , охлаждали до комнатной температуры и проводили ТПД воды в течение 1 ч 40 мин до  $800^\circ\text{C}$ .

2. ТПД аммиака. Образец 1. Предварительно обработанный, как описано в п. 1, образец насыщали аммиаком (использовали смесь аммиака с воздухом в соотношении 1:1) в течение 30 мин при комнатной температуре; проводили отдувку слабосвязанного аммиака гелием, нагревая в течение 30 мин до  $50^\circ\text{C}$  и 1 ч при  $50^\circ\text{C}$ ; охлаждали образец до комнатной температуры и проводили ТПД аммиака до  $800^\circ\text{C}$ .

3. ТПД аммиака в присутствии воды. Образец цеолита NaHY обрабатывали, как описано в п. 1. Подключали к барботеру с дистиллированной водой, охлажденной до  $0^\circ\text{C}$ , и насыщали 30 мин. После этого отключали барботер и нагревали образец в токе чистого гелия до  $300^\circ\text{C}$  за 30 мин, продували гелием 1 ч при  $300^\circ\text{C}$ , охлаждали до комнатной температуры и насыщали аммиаком в течение 30 мин. Слабо связанный аммиак отдували, как указано выше, и после охлаждения до комнатной температуры проводили ТПД (образец 2). В другом опыте (образец 3) перед насыщением аммиаком отдувку избыточной воды при  $300^\circ\text{C}$  не проводили, а сразу насыщали аммиаком при комнатной температуре.

4. ТПД аммиака и воды при последовательном напуске их паров (образец 4). Предварительно обработанный, как описано в п. 1, образец цеолита NaHY при комнатной температуре насыщали аммиаком 30 мин, а затем парами воды 30 мин при  $0^\circ\text{C}$ . Избыток паров отдували, как ранее.

## Результаты и обсуждение

Термостатирование воды перед напуском на цеолит позволяет заметно снизить давление ее паров. Так, при температуре  $-22^\circ\text{C}$  давление пара воды составляет  $\sim 0,772 \text{ мм рт. ст.}$ , а при  $-40^\circ\text{C}$  –  $\sim 0,098 \text{ мм рт. ст.}$ , что соответствует 14,5 и 7,15 ммоль/г адсорбированной воды [8].

Используя данные [9] о числе элементарных ячеек на 1 г цеолита типа фожазита ( $4,5 \cdot 10^{19}$ ) и расчет числа атомов алюминия на элементарную ячейку для исследуемого образца, получаем, что при заданных парциальных давлениях адсорбция воды составляет 19,4 и 9,6 молекул на элементарную ячейку, содержащую 50 атомов алюминия. Общее число атомов алюминия 3,7 ммоль/г.

Наблюдаемые в ходе экспериментов изменения оптической плотности (OD) для п.п. ионов аммония ( $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$ ) приведены в табл. 1, где показано, что в результате адсорбции малых количеств воды на цеолитах с предварительно адсорбированным аммиаком (после его частичного удаления в вакууме при  $150^\circ\text{C}$ ) для всех образцов наблюдается возрастание оптической плотности п.п.  $1450 \text{ см}^{-1}$ . Вероятно, вода взаимодействует с молекулами аммиака, связанными на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ), так как аммиак, адсорбированный на катионах в структуре цеолита, десорбируется уже при комнатной температуре [3]. Это взаимодействие сопряжено с образованием дополнительных протонных центров. Естественно, динамика этого процесса различна: когда вода термостатирована при  $-22^\circ\text{C}$ , изменения в спектрах более существенны, поскольку выше величина адсорбции воды. При  $-40^\circ\text{C}$  они менее выражены. Менее существенны изменения оптической плотности и для предварительно деалюминированного цеолита ввиду понижения числа акцепторных центров.

Перемещение молекул аммиака с льюисовских центров на бренстедовские, образованные в результате адсорбции воды на свободных ЛКЦ, представляется маловероятным. Во-первых, расчетная энергия взаимодействия аммиака с такими бренстедовскими центрами на  $\sim 60 \text{ кДж/моль}$  меньше, чем с ЛКЦ (табл. 2). Во-вторых, теплота адсорбции аммиака на ЛКЦ ( $\sim 160 \text{ кДж/моль}$ ) существенно превышает тепловую энергию в диапазоне температур эксперимента. В то же время, суммарные теплоты образования тройных комплексов практически не зависят от последовательности адсорбции и составляют  $\sim 250 \text{ кДж/моль}$ . Следует также учесть, что молекула воды, связанная с ЛКЦ, способна протонировать молекулу аммиака [6]. На основе этого можно предпо-

Таблица 1

**Результаты адсорбции воды и аммиака по данным  
ИК-спектроскопии**

Образец	Температура термостатирования воды, °С	Операция	OD
NaHY	-22	десорбция NH <sub>3</sub> при 100°С	0,57
		десорбция NH <sub>3</sub> при 150°С	0,44
		десорбция H <sub>2</sub> O при 25°С	0,82
		десорбция H <sub>2</sub> O при 100°С	0,67
NaHY	-40	десорбция NH <sub>3</sub> при 100°С	0,45
		десорбция NH <sub>3</sub> при 150°С	0,38
		десорбция H <sub>2</sub> O при 25°С	0,50
		десорбция H <sub>2</sub> O при 100°С	0,53
DeAlY	-22	десорбция NH <sub>3</sub> при 100°С	0,63
		десорбция NH <sub>3</sub> при 150°С	0,50
		десорбция H <sub>2</sub> O при 25°С	0,60
		десорбция H <sub>2</sub> O при 100°С	0,60
NaHY*)	-40	десорбция NH <sub>3</sub> при 25°С	54,9
		десорбция NH <sub>3</sub> при 100°С	51,4
NaHY**)	-40	десорбция NH <sub>3</sub> при 25°С	57,6
		десорбция NH <sub>3</sub> при 100°С	39,9

*Примечание.* Последовательность напуска адсорбата: \* индивидуальный аммиак; \*\* пары воды, а затем аммиак (OD нормирована к массе образца).

Таблица 2

**Энергия взаимодействия молекул адсорбата с адсорбционными центрами по данным [4–6]**

ложить, что в комплексе цеолит–аммиак–вода адсорбированные молекулы меняются местами, а затем происходит протонирование молекулы аммиака. Подтверждением этой модели может служить тот факт, что при вакуумировании алюмосиликата с адсорбированными водой и аммиаком восстанавливается спектр аммиака [3]. Типичные ИК-спектры аммиака и воды, адсорбированных на цеолите NaHY, представлены на рис. 1.

Изменение последовательности напуска на цеолит паров воды и аммиака привело к некоторой пере-

Адсорбат	Энергия взаимодействия с ЛКЦ, кДж/моль	Энергия взаимодействия с молекулой воды на ЛКЦ, кДж/моль
Вода	146	106
Аммиак	161	103

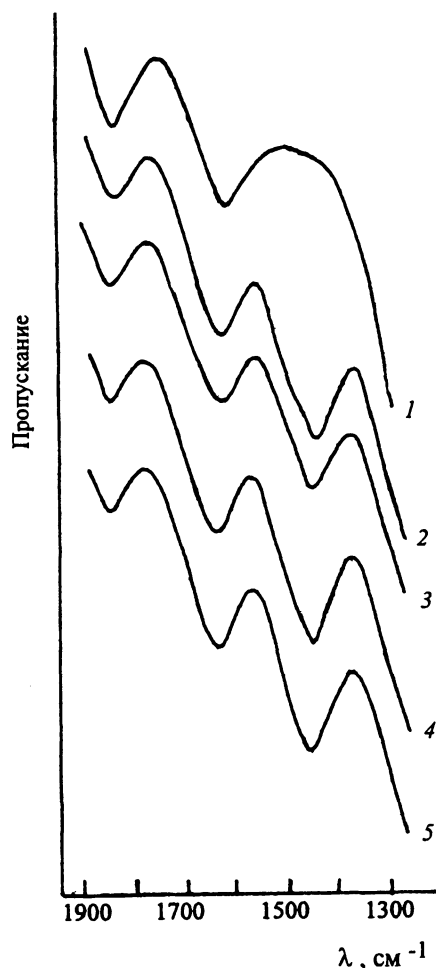


Рис. 1. ИК-спектры аммиака и воды, адсорбированных на цеолите DeAlY: 1 – исходный цеолит, прокаленный в вакууме при 500°C, 2 – цеолит после адсорбции аммиака и его десорбции при 100°C, 3 – то же после десорбции при 150°C, 4 – то же после адсорбции паров воды, термостатированной при –22°C, и откачки паров воды при 25°C в течение 15 мин, 5 – то же после десорбции паров воды при 100°C в течение 30 мин

стройке эксперимента. Предварительно была проведена адсорбция аммиака и получены ИК-спектры. Затем на новой пробе цеолита адсорбировали пары воды, а затем аммиак. Из табл. 1 видно, что после десорбции при 25°C оптическая плотность п.п. 1450 см<sup>-1</sup> в этом случае выше, чем в предварительном эксперименте. Однако после десорбции при 100°C величина оптической плотности резко падает и становится существенно меньше ее значения для адсорбции индивидуального аммиака. Отметим, что при деалюминировании цеолита внеструктурные соединения алюминия удаляются и единственным источником льюисовской кислотности могут быть атомы алюминия в структуре цеолита.

Можно предположить, что в случае предварительной адсорбции молекулы воды блокируют наиболее сильные адсорбционные центры цеолита. Сами они при этом способны передавать протон молекулам аммиака, но устойчивость образующихся структур меньше (табл. 1), и они легче разрушаются при увеличении температуры.

Адсорбция аммиака и воды была изучена методом ТПД (рис. 2, 3). Как видно из рис. 2, кривая ТПД аммиака имеет четко разрешенный максимум при ~130°C и два менее отчетливо разрешенных максимума при высоких температурах. Форма пика позволяет разделить кислотные центры на три региона с энергиями активации десорбции: ≤130, 130–180 и ≥180 кДж/моль (слабые и средние; сильные; очень сильные центры [7]).

Аналогичные формы пиков имели и спектры ТПД аммиака, адсорбированного на образце того же цеолита NaHY после предварительной адсорбции воды и частичной дегидратации при 300°C, а также аммиака, адсорбированного в последовательности аммиак – вода. Распределение кислотных центров (мкмоль/г) по энергиям активации десорбции ( $E_d$ ) аммиака приведено в табл. 3.

Результаты калориметрических измерений [10, 11] адсорбции аммиака на H-формах цеолитов показали,

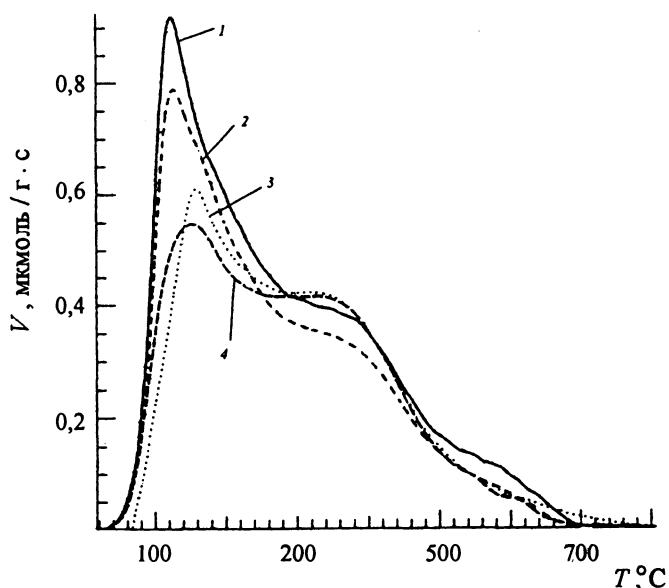


Рис. 2. ТПД аммиака (образец 1) – 1; ТПД аммиака в присутствии воды (образец 2) – 2; ТПД аммиака в присутствии воды, без предварительной отдувки паров воды при 300°C (образец 3) – 3; ТПД аммиака и воды при последовательном напуске их паров (образец 4) – 4

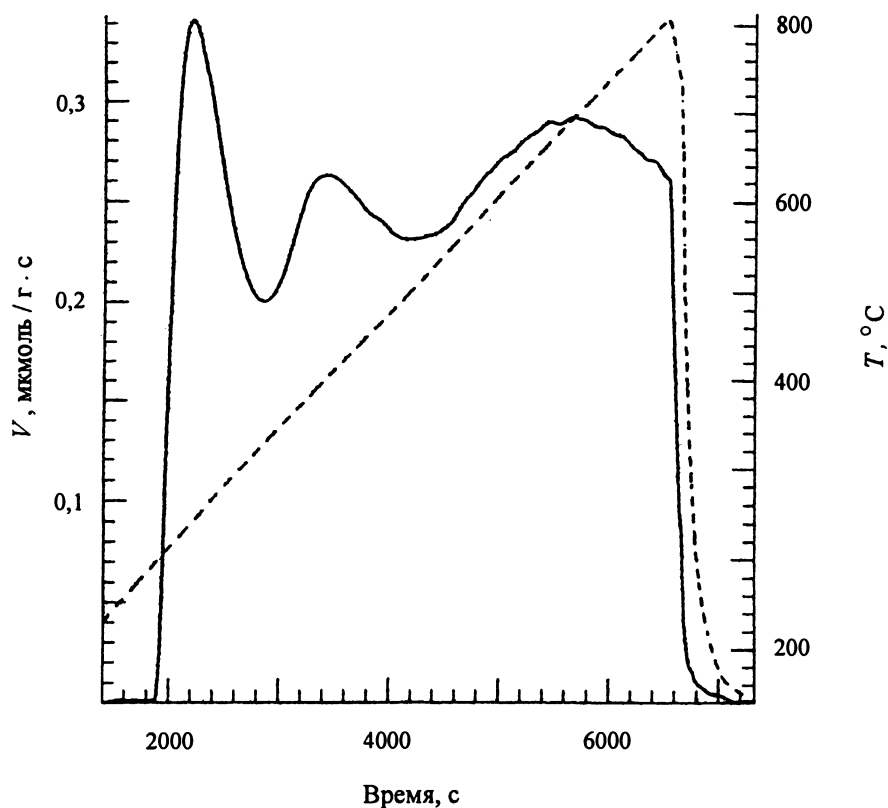


Рис. 3. ТПД воды

что теплота адсорбции около 100 кДж/моль соответствует связыванию молекул на слабых акцепторных центрах, 110–160 – на разных типах протонных центров (всего 4 типа) и 170 кДж/моль – на сильных льюисовских центрах [10].

Как видно из табл. 3, предварительная адсорбция воды на цеолите понижает количество адсорбированных после этого молекул аммиака. Так, для удаления менее прочно связанной воды (табл. 4) образец 2 перед напуском аммиака обрабатывали при 300 °С, в результате чего произошло уменьшение количества всех центров адсорбции аммиака, но в наибольшей степени это затронуло центры с  $E_d \geq 180$  кДж/моль. Если не удалять слабо связанную воду (образец 3), то уменьшение адсорбции молекул аммиака определяется прежде всего их удалением со слабых центров адсорбции, а число молекул, локализованных на протонных центрах – поляризованных молекулах воды – и сильных акцепторных центрах, даже возрастает по сравнению с образцом 2.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что молекулы воды удерживаются наиболее сильными центрами цеолита в большей степени, чем молекулы аммиака. Этот вывод подтверждается и данными

по ТПД воды, представленными на рис. 3 и в табл. 4. Пик ТПД адсорбированной воды имеет три хорошо разрешимых максимума при 240, 400 и 690 °С. Им соответствует распределение центров по энергиям активации десорбции молекул воды в интервалах  $\leq 135$ , 135–180 и  $\geq 180$  кДж/моль. Данные по количеству адсорбционных центров (мкмоль/г) представлены в табл. 4, где показано, что вода в отличие от аммиака адсорбируется преимущественно на очень сильных центрах, обладающих, вероятнее всего, электроакцепторными свойствами. Даже в случае предварительного дегидроксилирования она препятствует адсорбции аммиака.

Оценка разными квантово-химическими методами дает значение энергии взаимодействия воды с ЛКЦ в диапазоне 145–190 кДж/моль, что соответствует энергии активации десорбции воды с акцепторных центров и подтверждает модель проявления протонодонорных свойств адсорбированными молекулами воды.

При адсорбции на цеолите аммиака после воды общая адсорбция аммиака уменьшается, но число сильных центров растет, что соответствует взаимодействию с протонными центрами [10]. Этот результат наряду с расчетом подтверждает предположение

Таблица 3

## Результаты адсорбции воды и аммиака по данным ТПД

Адсорбат	Число центров, мкмоль/г	Число центров, мкмоль/г с $E_d$ , кДж/моль		
		$\leq 130$	130–180	$\geq 180$
(1) Аммиак	1602	959	508	135
(2) Вода + аммиак	1371	842	437	92
Отношение (2)/(1)	0,856	0,878	0,860	0,681
(3) Вода + аммиак	1280	666	510	103
Отношение (3)/(1)	0,800	0,694	1,004	0,763
Отношение (3)/(2)	0,934	0,791	1,167	1,112
(4) Аммиак + вода	1323	716	522	85
Отношение (4)/(1)	0,826	0,747	1,028	0,630
Отношение (4)/(3)	1,033	1,075	1,024	0,825

Таблица 4

## Данные по ТПД воды

Адсорбат	Число центров мкмоль/г	Число центров, мкмоль/г с $E_d$ , кДж/моль		
		$\leq 135$	135–180	$\geq 180$
Вода	1215	181	278	756

о том, что адсорбция воды или аммиака даже без диссоциации создает дополнительные протонодонорные центры. В случае предварительной адсорбции аммиака этот эффект выражен сильнее, поскольку положительный заряд на адсорбированном аммиаке больше, чем на адсорбированной воде [5, 6]. Если сравнить образцы 3 и 4, то видно, что в случае предварительной адсорбции аммиака происходит относительное увеличение (кроме очень сильно удерживаемых молекул) количества выделяющегося аммиака. Это может быть связано с прочностью соот-

ветствующих ассоциатов и согласуется с результатом расчетов, показавших, что положительный заряд на атоме Н в аммиаке, связанном с ЛКЦ, больше, чем в молекуле воды.

Полученные результаты позволяют сделать выводы о характере перераспределения кислотных центров катион-деканионированного цеолита Y в случае адсорбции на нем небольших количеств воды и аммиака. Адсорбированные молекулы аммиака, локализованные на акцепторных центрах, связывают молекулы воды, что подтверждает предположение об обра-

зовании при этом достаточно сильных протонных центров. Адсорбированные молекулы воды способны к передаче протонов молекулам аммиака, но образу-

ющиеся комплексы обладают меньшей устойчивостью по сравнению с ионами аммония, образующимися с участием структурных ОН-групп цеолита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект РФ 03-03-32911).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топчиева К.В., Тхоанг Хо Ши.* Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолит содержащих катализаторов. М., 1976.
2. *Кубасов А.А., Топчиева К.В.* Тезисы докладов II Всесоюз. конф. Применение цеолитов в катализе. М., 1981. С. 254.
3. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М., 1972
4. *Степанов Н.Ф., Новаковская Ю.В., Кубасов А.А., Домрачева Т.М.* // Докл. РАН. 1998. 359. № 4. С. 507.
5. *Тихий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф.* // ЖФХ. 2003. 77. № 8. С. 1496.
6. *Тихий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф.* // ЖФХ. 2003. 77. № 9. С. 1620.
7. *Ющенко В.В.* // Кинетика и Катализ. 1997. 71. № 4. С. 628.
8. *Dzhigit O.M., Kiselev A.V., Rachmanova T.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. 75. N 12. P. 2662.
9. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М., 1976. С. 4.
10. *Клячко А.Л., Бруева Т.П., Канустин Г.И.* Калориметрия в адсорбции и катализе. Новосибирск, 1984. С. 76.
11. *Жданов С.П., Хвоцев С.С., Самулевич Н.Н.* Синтетические цеолиты. М., 1981.

Поступила в редакцию 09.09.04

## THE EFFECT OF SMALL QUANTITIES OF WATER AND AMMONIA ON THE NATURE OF ADSORPTION COMPLEXES IN A ZEOLITE Y

A.A. Kubasov, L.E. Kitaev, V.V. Yushchenko, Ya.V. Tikhii

(Division of Physical Chemistry)

The influence of adsorption of small quantities of water and ammonia on the nature of acid centers in a decationated zeolite Y was studied using the methods of IR spectroscopy and temperature-programmed desorption of ammonia. It is shown that ammonia molecules adsorbed on zeolite Lewis centers bind water molecules. In the case of preliminary adsorption of water its molecules block strong acid centers in the zeolite, but also are capable to transfer protons to ammonia molecules. The formed complexes have less stability than ammonium ions formed on zeolite structural hydroxyl groups. The experimental data confirm the results of quantum mechanical modeling of the properties of zeolite clusters with adsorbed molecules of water and ammonia.