

## Локалізація обмінних катіонів і відновленого металу в цеоліті NiNaY методом термопрограмованої десорбції аміаку

Л.К. Патриляк, Г.С. Коровіцина, К.І. Патриляк, А.В. Яковенко, І.А. Манза, П.І. Бартош

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

Показано, що характер спектрів термопрограмованої десорбції аміаку нікельвмісного цеоліту Y зумовлений розподілом катіонів і металічного нікелю по окремих позиціях цеолітної структури. Отже, цей метод можна розглядати як перспективний для локалізації катіонів і металу всередині цеолітних кристалів.

Серед сучасних каталізаторів одне з чільних місць належить каталізаторам на основі широкопористого цеоліту типу Y. Його кристалічна структура складена содалітовими комірками, що поєднані між собою гексагональними призмами. Комбінації цих двох елементів утворюють великі сферичні порожнини, які при власному внутрішньому діаметрі 1,3 нм і діаметрі входних вікон 0,8 нм є найважливішими з погляду каталізу завдяки їх доступності для молекул багатьох органічних речовин. Останні не можуть проникати у внутрішній простір содалітових комірок і гексагональних призм. Проте цей простір зберігає доступність для молекул води й аміаку, не говорячи вже про обмінні катіони, які здатні переміщатись крізь усі типи цеолітних комірок за умови, що вони вільні від гідратних оболонок – їх гідратовані різновидності, наприклад катіони  $\text{La}^{3+}$ , можуть розташовуватись лише у великих порожнинах. Більш фіксованими є гідроксильні групи. Зрозуміло, що питання локалізації катіонів і гідроксильних груп, які утворюють активні центри каталізатора, по окремих позиціях кристалічної ґратки цеоліту є дуже важливим – найкращим було б їх розташування у великих порожнинах, але фактична дислокація активних елементів всередині цеолітних кристалів визначається низкою факторів: термодинамічною вигідністю, ступенем іонного обміну, порядком введення та природою катіонів, термічним режимом іонного обміну і міжкоміркових процедур тощо.

У подальшому позиції катіонів у гексагональних призмах, содалітових комірках і великих порожнинах будемо позначати як місця  $S_I$ ,  $S_{II}$  та  $S_{III}$  відповідно, не вдаючись до більш детального розгляду їх дислокації у межах порожнин кожного типу [1–3].

Локалізацію обмінних катіонів вивчають із залученням цілого комплексу сучасних, дуже часто недоступних нам методів. Разом з тим далеко не до кінця вичерпані є потенціал деяких високоточних доступніших методів. Так, останнім часом було підтверджено високу інформативність та виявлено нові можливості

методу термопрограмованої десорбції (ТПД) аміаку при вивченні кислотних каталізаторів [4–6], а також його можливості щодо вивчення катіонної конфігурації цеоліту NaY [7].

Нікельвмісні цеоліти становлять значний науковий і практичний інтерес [8], оскільки вони характеризуються, зокрема, унікальними властивостями в ароматизації парафінових вуглеводнів [9], в тому числі у селективній ароматизації *n*-гексану до бензолу [10]. А тому метою цієї роботи є застосування ТПД аміаку для дослідження цеоліту NiNaY та спроба інтерпретації одержаних результатів з погляду локалізації нікелю у цеолітній структурі.

Зразки NiNaY одержували обробкою цеоліту NaY ( $\text{Si}/\text{Al} = 2,35$ ) в 1 М розчинах  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  за співвідношення рідкої та твердої фаз 2:1 у термостатованому ( $80 \pm 0,5$  °C) струшувачі протягом 2 год. Дво- та чотириразовим обміном за вказаних умов було одержано зразки 1 та 2 відповідно. Промивні води аналізували на вміст натрію методом полум'яної спектрофотометрії (прилад ВПФ-ВТИ) та на вміст нікелю колориметричним методом (колориметр КФК-2МП), використовуючи набір калібрувальних розчинів з побудовою відповідних залежностей, у концентраційні діапазони яких вписувались вимірювані концентрації  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ni}^{2+}$  промивних вод. Зразки 1 і 2 характеризувались формулами  $0,53\text{NiNaY}$  і  $0,77\text{NiNaY}$ . Каталізатори таблетували пресуванням і подрібнювали до потрібного розміру зерна.

У подальшому зразок 1 досліджували в іонообмінній формі, а частину (8 г) зразка 2 (розмір зерна 1–2 мм) обробляли воднем у реакторі із нержавіючої сталі при поступовому (впродовж 2 год) піднятті температури у потоці водню під незначним надлишковим тиском до 380 °C (розхід  $\text{H}_2$  – 1,55 л/год) і витримували при цій температурі та незмінному розході  $\text{H}_2$  протягом 6 год. Відтак, для уникнення окиснення відновленого нікелю на повітрі його пасивували водою або аміаком. У першому варіанті пасивації зразок після охолодження в потоці  $\text{H}_2$  до кімнатної температури частково насичу-

вали водою, барботуючи протягом 3 год потік  $H_2$  через шар води у склянці Дрекселя. У другому варіанті на зразок після охолодження до кімнатної температури в атмосфері водню подавали потік аміаку з контрольним його барботажем за реактором у склянці Дрекселя через шар *n*-гексадекану. Після появи аміаку на виході зі склянки (посиніння лакмусового папірця) його подавали у реактор протягом ще 3 год. Цим способом одержували зразки 3 і 4.

Частину зразка 3 обробляли водними розчинами нітратів кальцію, лантану та амонію (три, дві та одна обробки відповідно) [4] з одержанням зразків 5–7. Після іонних обмінів проміжних прожарювань не застосовували. Сумарна кількість введених таким способом катіонів кальцію, лантану та амонію не перевищувала 20 % обмінної ємності.

ІЧ-спектри синтезованих зразків в області  $300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  знімали з використанням інфрачервоного спектрофотометра Spereord M80 [6].

Метод ТПД аміаку при  $200\text{--}512\text{ }^\circ\text{C}$  використовували у варіанті, описаному в роботі [11], з тою різницею, що термопрограмовану активацію досліджуваних зразків не завжди проводили до  $512\text{ }^\circ\text{C}$  – у більшості випадків обмежувались максимальною температурою  $380\text{ }^\circ\text{C}$  [5, 6]. ТПД аміаку, однак, завжди вели до  $512\text{ }^\circ\text{C}$ .

Каталітичну активність синтезованих зразків вивчали імпульсним методом крекінгу кумолу [12, 13].

На рис. 1 подано спектри ТПД аміаку каталізаторів, термоактивованих до  $380$  (зразки 1–4, 6 і 7) та до  $512\text{ }^\circ\text{C}$  (зразки 1–4). Характерною ознакою ТПД аміаку є те, що для жодного досліду не вдалось десорбувати весь поглинутий зразками аміак.

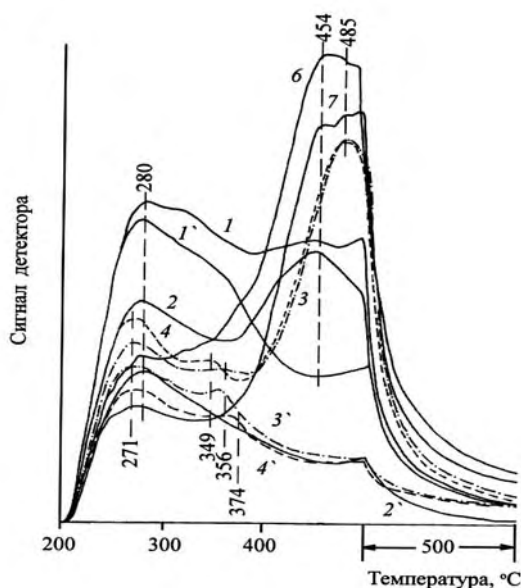


Рис. 1. Спектри ТПД аміаку синтезованих зразків 1–4, 6 і 7, термоактивованих до  $380\text{ }^\circ\text{C}$  (збігаються з номерами зразків), і зразків 1–4, термоактивованих до  $512\text{ }^\circ\text{C}$  (спектри 1'–4')

Спектри 1 і 2 складені двома основними смугами з максимумами при  $280$  і  $454\text{ }^\circ\text{C}$ . У спектрі 1 почала намічатись ще одна, високотемпературна смуга в області  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Смуги з максимумами (в подальшому вирази "з максимумом" чи "з максимумами" для короткості опускатимемо) при  $280\text{ }^\circ\text{C}$  ми відносимо до десорбції аміаку з катіонів у великих порожнинах, тобто позиціях  $S_{III}$ . В цих позиціях розташовані катіони як нікелю, так і натрію. Смуги при  $454\text{ }^\circ\text{C}$  на спектрах 1 і 2 характеризують, на наш погляд, десорбцію води та аміаку з катіонів у содалітових комірках – позиціях  $S_{II}$ . За реалізованих нами експериментальних умов не вдається виділити смуги десорбції води та аміаку окремо, але раніше було показано [4], що вода утримується цеолітом дещо слабше від аміаку, тобто вона десорбується з деяким випередженням. Намічена на спектрі 1 високотемпературна смуга свідчить про початок десорбції аміаку з катіонів у гексагональних призмах – позиціях  $S_I$ . Цікавим є співвідношення інтенсивностей смуг при  $280$  і  $454\text{ }^\circ\text{C}$  у цих двох спектрах. Зразок 2 вміщує більше катіонів нікелю, а тому вони перебувають, зрозуміло, у всіх трьох кристалографічних позиціях  $S_I\text{--}S_{III}$ . Можна було б очікувати, що у зразку 1 з меншим вмістом нікелю катіони останнього, навпаки, локалізуються переважно у енергетично вигідніших позиціях  $S_I$  та  $S_{II}$ , а основна частина катіонів натрію зосереджена у позиціях  $S_{III}$ . Але тоді взаємне розташування смуг при  $280\text{ }^\circ\text{C}$  для обох зразків наводить на думку, що катіонами натрію аміак утримується краще. Проте відома схильність солей нікелю до утворення аміакатів робить таке припущення малообґрунтованим, а тому ми змушені говорити про різний ступінь заселеності позицій  $S_{III}$  катіонами нікелю – для зразка 1 він значно більший, ніж для зразка 2. З літератури [2] відомо, що деякі катіони можуть локалізуватись у позиціях  $S_I$  та  $S_{II}$ , роблячи практично вільними від катіонів позиції  $S_{III}$ . Нерівномірність розподілу катіонів у порожнинах різного типу є, очевидно, характерною ознакою цеолітів – їх катіонна конфігурація визначається багатьма факторами, основні з яких перелічено вище.

Істотно інші спектри 1' та 2', які одержані після термоактивації зразків 1 і 2 до  $512\text{ }^\circ\text{C}$ . Особливо велика відмінність спостерігається починаючи з  $360\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$ : на обох спектрах попередні максимуми при  $454\text{ }^\circ\text{C}$  перетворились на мінімуми. Малоімовірно, щоб це було пов'язано лише з втратою води позиціями  $S_{II}$  під час термоактивації до  $512\text{ }^\circ\text{C}$ , бо тоді треба було б припустити, що максимуми при  $454\text{ }^\circ\text{C}$  даються лише водою. Імовірніше, що у процесі активації зразків до  $512\text{ }^\circ\text{C}$  переважна частина катіонів нікелю мігрує у позиції  $S_I$ , з чим необхідно рахуватись у разі відновлення катіонів до металічного стану [14]. Більше того, судячи з істотного зменшення площ під низькотемпературними смугами під час переходу від спектрів 1 і 2 до спектрів 1' і 2' можна зробити висновок, що значна частина катіонів (особливо це стосується багатшого нікелем

зразка 2) під дією високої температури мігрує у позиції  $S_I$  навіть з позицій  $S_{III}$ . Очевидно, в температурному діапазоні 400–500 °С позиції  $S_I$  є термодинамічно найвигіднішими для локалізації катіонів, за ними ідуть позиції  $S_{III}$ , тоді як позиції  $S_{II}$  є найменш вигідними.

Важливо зазначити також, що кількість хемосорбованого аміаку після активації зразків як до 380, так і до 512 °С залишається практично однаковою, тоді як площі ТПД-спектрів 1 і 2 значно перевершують площі спектрів 1' і 2' відповідно, а отже, зразками, активованим до 512 °С, незворотно утримується дуже велика кількість аміаку – можна припустити, що він не віддається або віддається дуже повільно (дрейф нульової лінії) катіонами в позиціях  $S_I$ .

Значний інтерес становлять спектри зразків 3 і 4 після відновлення та пасивації нікелю, зняті при температурі активації до 380 °С. Низькотемпературні смуги цих спектрів, максимума яких змістились від 280 до 271 °С, за своєю інтенсивністю є проміжними між смугами у спектрах 2 і 2'. Становлять інтерес нові смуги невеликої інтенсивності з максимумами приблизно при 349 і 356 °С для спектрів 3 і 4 відповідно. Вони, скоріш за все, характеризують нікель в позиціях  $S_{III}$ , який відновився до нуль-валентного стану. Зменшення загальної кількості катіонів у позиціях  $S_{III}$  за рахунок відновлення катіонів нікелю має наслідком зниження інтенсивності низькотемпературної смуги та згадане невелике зміщення її максимуму у бік нижчих температур. Але основна відмінність спектрів 3 і 4 порівняно зі спектром 2 полягає у виникненні інтенсивних смуг з максимумом при 485 °С. Для спектрів обох зразків ці смуги практично накладаються одна на одну, незважаючи на те, що зразки 3 і 4 одержано з використанням різної пасивації відновленого нікелю. На нашу думку, розташування цих смуг вказує на те, що вони відбивають десорбцію аміаку з позицій  $S_{II}$ , у яких при температурі активації до 380 °С знаходилась велика кількість катіонів нікелю. У цих же позиціях вони відновились до нуль-валентного, металічного стану.

Спектр зразка 6 (з введеними кальцієм і лантаном) показує розширення (з натяком на роздвоєння) смуги при 485 °С порівняно з параметрами цієї смуги вихідного зразка 3. Розширення спричинено насиченням зразка 6 водою при іонному обміні – після процедури відновлення нікелю зразок 3 був далекий від насичення. Дещо вужчою та менш інтенсивною є ця смуга для зразка 7, одержаного обробкою зразка 6 у водному розчині нітрату амонію. Звуження смуги є наслідком часткового витіснення амонієм катіонів кальцію, лантану та натрію з позицій  $S_{III}$  (серед цих катіонів лантан, як зазначалось, міцно утримує воду). Разом з тим смуга для зразка 7 явно демонструє роздвоєність: першою із содалітових комірок з відновленим нікелем десорбується переважно вода, відтак – переважно аміак. Витіснення амонієм катіонів з позицій  $S_{III}$  має своїм наслідком також зменшення хемосорбції аміаку у цих пози-

ціях, що відбивається зниженням інтенсивності низькотемпературної смуги.

Зовсім інші спектри 3' і 4' зразків 3 і 4, зняті після активації каталізаторів до 512 °С. Вони дещо нагадують спектр 2', за винятком малоінтенсивних смуг при 356 і 374 °С, які, як зазначалось, відбивають, очевидно, десорбцію аміаку з нікелю у нуль-валентному стані в позиціях  $S_{III}$ . Для трактовки розташування максимумів цих смуг у межах 349–374 °С слід було б детальніше входити у локалізацію нікелю у дещо відмінних точках в межах великої порожнини, що ми опускаємо в цій публікації.

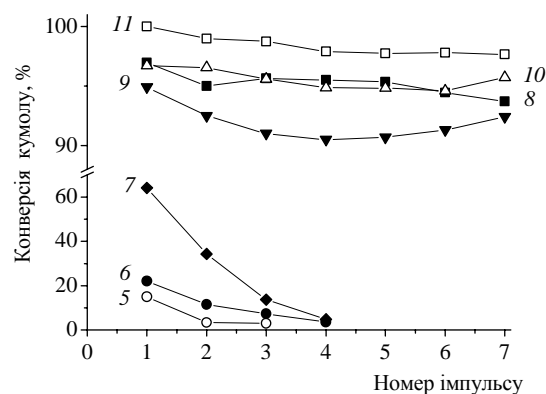


Рис. 2. Конверсія кумулу при 320 °С на зразках 5–7 і зразках порівняння 0,59CaNaY, 0,55LaNaY, 0,47NH<sub>4</sub>NaY і 0,53Ca<sub>0,31</sub>La<sub>0,13</sub>NH<sub>4</sub>NaY (залежності 8, 9, 10 та 11 відповідно)

На рис. 2 наведено активність зразків 5–7 у реакції крекінгу кумолу в порівнянні з активністю каталізаторів, синтезованих аналогічними обробками цеоліту NaY водними розчинами нітратів кальцію, лантану та амонію, тобто цеоліту, у який попередньо не вводився нікель. Активність зразків 5–7 загалом є незрівнянно нижчою. Це свідчить про те, що після відновлення нікелю у зразку 2 цеоліт практично втрачає іонообмінні властивості – відновлення нікелю у реалізованих нами експериментальних умовах не супроводжувалось утворенням протонних центрів, як це має мати місце згідно з усталеними уявленнями [8, 14]. Очевидно, відновлення нікелю при великих ступенях іонного обміну має пагубні наслідки для цеолітної структури. Це видно з порівняння ІЧ-спектрів (рис. 3) іонообмінної (зразок 2) та відновленої (зразок 3) форм каталізаторів після прогріву останньої форми до 500 °С протягом 2 год на повітрі. У разі відновленої форми фіксується втрата чи сильне порушення зв'язку між кремній- та алюмокисневими тетраедрами (практично зникнення смуг при 380, 564–580, 1006–1020, 1100 см<sup>-1</sup> [1]). Цікаво, що під час такого прогрівання зразок втрачає 24 % маси – складається враження, що він десорбує воду в звичайній кількості, проте ця втрата є практично незворотною. Скоріш за все обширне руйнування кристалічної структури цеоліту Y після відновлення воднем введених у нього великих об'ємів (до 80 % обмінної ємності)

нікелю відбувається саме під час прогрівання зразка до 500 °С. При температурі до 380 °С структура зразка зберігається, про що свідчать яскраві спектри 3, 4, 6 і 7 при активації до 380 °С, і збідненість спектрів 3<sup>^</sup> і 4<sup>^</sup> під час підвищення температури активації до 512 °С. Очевидно, прогрівання відновленого зразка до температури 500 °С і вище призводить до різкого дегідроксилювання його поверхні з практично повною втратою кристалічності. Поглинання аміаку зразками, активованими до 512 °С, є у кілька разів меншим за його поглинання цими самими зразками, активованими до 380 °С, хоча кількість нікелю після значного руйнування зразка залишилась в останньому незмінною. Очевидно, після вивільнення з цеолітних порожнин нікель агрегує у порівняно крупні металічні частинки [8] і втрачає чутливість до аміаку.

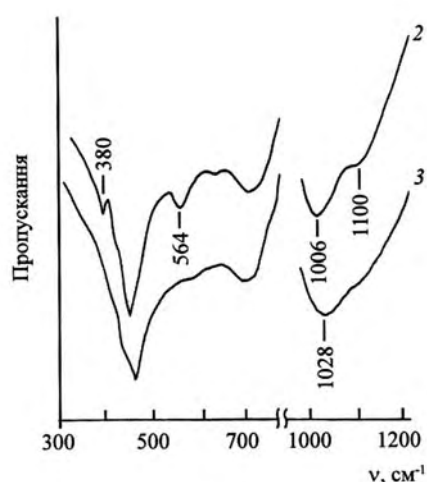


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків 2 і 3. Останній прожарено при 500 °С протягом 2 год

Таким чином, характер спектрів ТПД аміаку нікельмісного катализатора на основі цеоліту NaY відбиває складну конфігурацію обмінних катіонів і відновленого нікелю у цеолітній структурі, а отже, метод ТПД аміаку можна розглядати як простий, але високоінформативний і перспективний метод локалізації катіонів і високодисперсного нікелю всередині цеолітної

структури. По відношенню до агрегованого, крупнодисперсного нікелю за межами цеолітної структури метод не є чутливим.

## Література

1. Брек Д., *Цеолитовые молекулярные сита: структура, химия, использование*, Москва, Химия, 1976.
2. Venuto P.V., Habib E.T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **18** (1), 1.
3. Рабо Дж., *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*, Москва, Мир, 1980, Т. 1-2.
4. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (4), 247.
5. Яковенко А.В., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
6. Бартош П.І., Дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
7. Patrylak L., Patrylak K., Manza I., Yakovenko A., *Abstracts 5th Eur. Congress on Catalysis EuropaCat-V. Book 1. Symposium 6, Catalyst Characterization*, Limerick (Ireland), 2001, 6-P-31.
8. Миначев Х.М., Исаков Я.И., *Металлосодержащие цеолиты в катализе*, Москва, Наука, 1976.
9. Zhu G., Liu W., Li F., Zhaoping C., *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*, 1996, **12** (1), 103 (Ch.).
10. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Тарануха О.М., *Нефтехимия*, 2001, **41** (6), 417.
11. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. and Technol.*, 1999, **17** (2), 115.
12. Patrylak L., Likhnyovskyi R., Vupyaylenko V. et al., *Ibid.*, 2001, **19** (7), 525.
13. Ліхнівський Р.В., Автореф. дис. ... канд. хім. наук, Київ, 2001.
14. Sachtler W.M.H., *Preparation of Solid Catalysts*, Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Weinheim, Wiley-VCH, 1999, 388.

Надійшла до редакції 11 березня 2002 р.

## Локализация обменных катионов и восстановленного металла в цеолите NiNaY методом термопрограммированной десорбции аммиака

*Л.К. Патриляк, А.С. Коровицына, К.И. Патриляк, А.В. Яковенко, И.А. Манза, П.И. Бартош*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Показано, что характер спектров термопрограммированной десорбции аммиака никельсодержащего цеолита Y обусловлен различным распределением катионов и металлического никеля по отдельным позициям цеолитной структуры. Следовательно, данный метод можно рассматривать в качестве перспективного для локализации катионов и металла внутри цеолитных кристаллов.

## Localization of the exchange cations and the reduced metal within zeolite NiNaY by ammonia temperature programmed desorption method

*L.K. Patrylak, G.S. Korovitsyna, K.I. Patrylak, A.V. Yakovenko, I.A. Manza, P.I. Bartosh*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

It has been shown that the character of ammonia temperature programmed desorption spectra of nickel-containing Y zeolite is due to the different cations and metal nickel distribution between the several positions of the zeolite structure. Thus, this method can be considered as a perspective method for localization of cations and metal within the zeolite crystals.

**Вам потрібно знати октанове число бензину ?  
У Вас немає коштів на закупівлю установки УИТ-85 ?  
У Вас немає приміщення для моторної установки ?**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України має унікальну, малогабаритну, просту в експлуатації, екологічно чисту лабораторну установку для експрес-аналізу детонаційної стійкості автомобільних бензинів і компонентів за моторним і дослідницьким методами.

Робота приладу ґрунтується на визначенні параметрів реакції холодно-полум'яного окиснення вуглеводневого палива в потоці повітря і у порівнянні теплових ефектів, спричинених продуктом дослідження і еталонною сумішшю.

Прилад дає змогу робити 80–100 аналізів за добу; потребує для аналізу менш ніж 10 г палива (2 мкг на один вимір). Прилад незамінний при рутинних вимірах октанового числа в умовах нафтопереробного заводу, науково-дослідної лабораторії та випробувальної лабораторії нафтобази.

Основні характеристики приладу:

- метод аналізу – метод холодно-полум'яного окиснення вуглеводневої сировини;
- межі виміру 50–100 октанових одиниць (о.о.);
- збіжність –  $\pm 0,5$  о.о.;
- час одного виміру – не більше 10 хв;
- час виходу приладу на режим для повторного аналізу – не більше 5 хв;
- час підготовки приладу до роботи – не більше 30 хв;
- час безупинної роботи – 8 год;
- маса – не більше 10 кг.

Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ за моторним і дослідницьким методами.

Телефон: 559-71-30