

**ТБИЛИССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ И. А.
ДЖАВАХИШВИЛИ**

На правах рукописи

АХАЛБЕДАШВИЛИ ЛАЛИ ГЕОРГИЕВНА

**Каталитические и ионообменные свойства модифицированных цеолитов и
сверхпроводящих купратов**

02. 00. 04. Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

**Тбилиси
2006**

**Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории полупроводникового
материаловедения Тбилисского государственного университета им. И. А.
Джавахишвили**

Научные консультанты:

Нодар Проклевич Кекелидзе,
доктор физико-математических наук

Шота Иосифович Сидамонидзе,
доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Марина Давидовна Рухадзе,
доктор химических наук, профессор

Лери Игнатъевич Гвасалия,
доктор технических наук, профессор

Джаба Георгиевич Чигвинадзе,
доктор физико-математических наук,
профессор

Защита состоится “_____” _____ 2006 года в “_____” часов на заседании диссертационного совета (Ch 02.23 №5) Тбилисского государственного университета им. И.А. Джавахишвили по адресу: Тбилиси, пр. И. Чавчавадзе, №3.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТГУ. Адрес: 0143, Тбилиси, ул. Университетская, №2.

Автореферат разослан “_____” _____ 2006 года.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент**

Н.Лория

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Современный промышленный катализ базируется на большом ассортименте различных каталитических систем, который используют почти в 90% процессов химической технологии в странах Европы и США, и при этом получают до 30% национального дохода, т.е. катализ остается главным методом получения химических веществ. Поэтому в документах, определяющих перспективные направления исследований, ведущее место отводится катализу. Так, в одном из последних документов [<http://ourworld.Compurseve.com/homepages/thevias/chemsy2.htm>] рекомендовано развивать исследования:

- в сфере создания катализаторов новых реакций – с осуществлением одновременно нескольких стадий, заменой минеральных кислот и $AlCl_3$, окислением различных органических соединений, для переработки альтернативного нефти сырья в углеводороды, что вызвано сокращением запасов нефти;
- по разработке новых методик приготовления катализаторов, изучению процессов дезактивации катализаторов, использованию современных методов и технологий для создания новых катализаторов и определения механизма их действия - компьютерное моделирование и нанотехнология, что представляет собой фундаментальную задачу химии и физики поверхностных явлений.

Как наиболее важные направления в развитии научных основ катализа выделяют усовершенствование цеолитных катализаторов, существующих процессов (крекинг, гидрокрекинг), получение синтетического топлива, обезвреживание NO_x и CO и расширение круга проводимых процессов. К тому же адсорбционные и ионообменные свойства цеолитов позволяют эффективно использовать их в процессах очистки и в составе моющих средств, способных заменить фосфатные составляющие. Отсюда понятно, почему цеолиты и катализаторы на их основе интенсивно изучают и производят в огромных количествах. В 1998 году промышленно развитые страны произвели 906 тыс.т цеолитов для использования в составе моющих средств, 102 тыс.т для приготовления катализаторов (до 98% цеолитов Y и ZSM-5 для крекинга и гидрокрекинга, 55 тыс. т сорбентов).

Максимум возникновения новых технологических каталитических процессов приходится на 60-е годы XX века, но в последующем тенденция их увеличения замедлилась. В области промышленного катализа сейчас работает значительно больше исследователей, чем в 60-е годы, а число принципиально новых каталитических систем стало меньше. В начале 70-х годов в связи с нефтяным кризисом были развернуты исследования по созданию технологии переработки спиртов в углеводороды, поскольку способы получения метанола из угля или природного газа и этанола из биомассы хорошо отработаны. К разработкам новых каталитических процессов в основном относятся окислительно-восстановительные с участием в качестве эффективных катализаторов сложных смешанных оксидов, кристаллических и аморфных алюмосиликатов природного и синтетического происхождения.

Особый интерес для катализа представляют молекулярные сита, содержащие переходные металлы (ПМ) в качестве компенсирующих отрицательный заряд решетки катионов или в качестве решеточных атомов. Присутствие в составе кристаллического твердого тела атомов, способных обратимо изменять свою степень окисления, почти всегда придает таким материалам способность к проведению окислительно-восстановительных реакций, т.е., молекулярные сита участвуют не только в кислотно-основных процессах, но и успешно ведут окислительно-восстановительные реакции.

Применение цеолитов в катализе оказалось весьма эффективным и в высшей степени перспективным. Путем введения в полости или нанесения на поверхность кристаллов

цеолитов каталитически активных компонентов получен ряд катализаторов, обладающих молекулярно-ситовой активностью и полифункциональным действием. Несмотря на то, что высокая каталитическая активность и избирательность цеолитов во многих химических реакциях – число ускоряемых цеолитами реакций превысило 100 – явилась причиной интенсивного исследования различных свойств этих катализаторов, природа каталитического действия кристаллических алюмосиликатов еще недостаточно изучена.

Упорядоченная структура цеолитных катализаторов в ряде случаев дает благоприятную возможность изучения каталитических процессов и объяснения их механизма, но необходимо отметить, что эти системы чрезвычайно сложны, так как для цеолитов характерна полифункциональность каталитических свойств и разнообразие протекающих на них каталитических процессов, в связи с чем усилия исследователей направлены на поиски путей дифференцирования активных центров, ответственных за те или иные реакции. Активность цеолитов определяется следующими основными факторами: составом каркаса (соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), и структурой решетки цеолита, природой и степенью обмена катиона в ней, соответствием размера молекул реагирующих веществ и продуктов реакции с размером окон цеолита. В этом случае может быть полезным применение хорошо изученных процессов в качестве модельных систем в сочетании с физическими и физико-химическими методами, что позволяет углубить и уточнить современные представления о природе каталитической активности цеолитов в реакциях различных типов и предложить способы регулирования активности и селективности этих катализаторов в изучаемом процессе.

Как материалы, обладающие рядом уникальных свойств (способность к ионному обмену и высокая обменная емкость, наличие кристаллической структуры с однородными порами молекулярных размеров, протонной и апротонной кислотности и др.) цеолиты помимо катализа находят широкое применение в качестве высокоэффективных адсорбентов в осушке, для выделения и очистки нормальных парафиновых углеводородов, разделения смесей различных газов и жидкостей, наполнителей при вулканизации пластмасс и резины. Медь как основной компонент катализаторов занимает особое место среди более чем ста элементов Периодической системы. Поиск эффективных катализаторов на основе меди постоянно является актуальной проблемой. Катализаторы на основе оксидов меди, включенных в матрицу оксидов переходных и непереходных металлов (ZnO , Cr_2O_3 , MgO , CaO и др.), широко применяются в технологических процессах, в частности оксид меди (II) в реакциях окисления. Однако, малое время жизни этого катализатора делает его непригодным для практического применения, и для увеличения продолжительности его действия предпринимались попытки промотировать его посредством других оксидов так, чтобы варьировать содержание кислорода в активной фазе. В связи с этим особый интерес представляет исследование каталитических и других физико-химических свойств недавно открытых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), так как ВТСП раннего поколения делятся на группы, непременно содержащие в своем составе медь: La-M-Cu-O ($\text{M}=\text{Ba}$, Sr и Ca); R-M-Cu-O ($\text{R}=\text{Y}$ и другие РЗЭ), Bi-(Pb)-Sr-Cu-O и Tl-Ba-(Ca)-Cu-O . Исследование и создание этих новых функциональных материалов является областью наиболее интенсивного развития современного физического и химического материаловедения. Изучение высокотемпературных оксидных сверхпроводников является одной из перспективных областей для создания новых материалов.

На основе оксидных ВТСП ведется разработка магнитометров, радиометров, болометров, микроволновых резонаторов и т.п. Важным направлением исследования высокотемпературной сверхпроводимости является изучение физико-химических свойств ВТСП, а также взаимосвязи химического состава с электрофизическими и магнитными свойствами. Данные подобных исследований являются базовыми как при разработке технологии получения материалов, так и при физическом моделировании явления сверхпроводимости оксидных ВТСП. Особенностью оксидных ВТСП является чрезвычайно

сильная взаимосвязь кислородной стехиометрии, структуры и электрофизических свойств. Изучение ВТСП в окислительных каталитических реакциях связано с подвижностью кислорода в классических сверхпроводниках и может дать дополнительную информацию о природе, структурных особенностях и активных центрах сверхпроводящей керамики, что в конечном итоге может сыграть важную роль в понимании механизма сверхпроводимости.

Цель работы:

- Изучение возможности создания новых селективных катализаторов окислительно-восстановительных реакций на базе некоторых синтетических и природных цеолитов (в частности клиноптилолита) и высокотемпературных сверхпроводников.
- Исследование влияния природы, локализации и координационного окружения обменного катиона ПМ на формирование каталитических активных центров цеолитов типа Y, ZSM-5, CL и их декатионированных и катионмодифицированных форм.
- Анализ и физико-химическое исследование синтезированных керамик типа Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O, в частности, изучение влияния метода и условий синтеза, состава реагентов, времени и температуры отжига, химически активных реагентов – воды и диоксида углерода - на их сверхпроводящие характеристики и фазовый состав.
- Из-за возросшего интереса к кавказскому клиноптилолиту (CL) благодаря его высокой кислотостойкости, термостабильности и радиационной стойкости изучение возможности создания эффективных ионообменников для поглощения радионуклидов цезия и стронция из сточных вод ядерных энергопроизводств путем модифицирования CL из месторождений Грузии и Армении.

Научная новизна:

- Впервые проведено исследование окислительного дегидрирования этанола в микропроточном режиме в паровоздушной фазе на цеолитах Y, ZSM-5, CL и их декатионированных и катионмодифицированных формах.
- Окислительное дегидрирование C₁-C₂ спиртов впервые изучено на Y- и Bi-вых сверхпроводящих купратах.
- Впервые изучено влияние деградирующего реагента CO₂ на ВТСП-керамику при температурах катализа, близких к температуре потери кислорода в процессе синтеза.
- Впервые изучены ионообменные свойства образцов CL из месторождения Ноемберян, модифицированных щелочной, кислотной и термообработкой, и в особенности γ - и ϵ -облучением.
- Методом ЭПР впервые проведено изучение состояния и мест локализации компенсирующих и примесных парамагнитных катионов, играющих определяющую роль в окислительном катализе, а также миграции и изменения лигандного окружения их в матрице природных CL Армении и Грузии после обработки различными методами, в том числе облучением.

Практическая значимость:

- Показана возможность создания селективных катализаторов получения ацетальдегида из этанола путем модифицирования природного цеолита катионами переходных металлов после предварительного кислотного декатионирования.
- Медная форма, полученная по разработанной методике, успешно опробована в качестве катализатора совместного превращения токсичных компонентов выхлопных и выбросных газов - оксидов азота и углерода, что было закреплено рядом авторских свидетельств.

- Разработаны селективные ионообменники для очистки сточных вод радионуклидов цезия и стронция на основе модифицированных натрием и кальцием клиноптилолитов Грузии и Армении.
- На основании полученных результатов разработаны схема и модель установки – двухкамерный контейнер, заполняемый цеолитом-ионообменником, для очистки сточных вод от радионуклидов цезия и стронция.

Объекты исследования:

- Исходные, катионные и водородные формы цеолитов типа Y и ZSM, полученные путем ионного обмена из растворов соответствующих солей в условиях, специально подобранных во избежание разрушения цеолитной структуры в процессе приготовления катализаторов. Исходными служили цеолиты NaY, ZSM-5 фирмы “Linde”. Состав исходных и полученных катионных форм приведен в таблице 1.
- Клиноптилолиты из месторождений Хекордзула (Грузия), Ноемберян (Армения) и их модифицированные формы (табл.2,3 и 4).
- Синтезированные иттриевые и висмутовые ВТСП-материалы (табл.5).

Методы исследования и оборудование: Основным методом исследования каталитических процессов в данной работе являлся каталитический микропроточный метод - каталитические опыты проводились на лабораторной установке; анализ продуктов реакции осуществлялся газохроматографическим методом – хроматограф марки ЛХМ. Ионообменные свойства природных цеолитов изучались методом ионного обмена из растворов соответствующих катионов в статическом и динамическом режимах, анализ осуществлялся атомно-абсорбционным методом – АА-спектрофотометр “Perkin-Elmer”. Контроль сохранности кристаллической решетки модифицированных цеолитовых образцов и фазовый состав синтезированных нами ВТСП-материалов осуществлялся методом РФА (ДРОН-3) и РС-анализа, анализ состояния и распределение катионов ПМ проводился с помощью ЭПР-спектрометра THOMSON-CSF TSN-254, работающем на частоте 9.25 МГц при 298 и 77 К. Определение сверхпроводящих параметров (T_c и ΔT_c) синтезированных купратов осуществлялось четырехконтактным методом. Потери цеолитной воды, температурные пределы сохранности кристаллической структуры и фазовые переходы определялись методом ДТА на дериватографе системы “F.Paulik. -J.Paulik-L.Erdey”.

Апробация работы: Основные результаты работы были представлены на:

- Конференции по естественным наукам, Тбилиси, 1984 г.;
- Международной конференции по химии. Тбилиси, 1994 г.;
- Международной научно-технической конференции, Тбилиси, 1996г.;
- I Euroconference on Anomalous complex Superconductors. Crete, Greece, 1998;
- 5-th Baku International Congress “Energy, Ecology, Economy”, Baku, 1999;
- 2-nd International Conference on Inorganic Materials, Santa-Barbara, USA, 2000;
- 3-ей республиканской научно-методической конференции, Тбилиси, 2000;
- 13-th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 2001;
- 2-nd FEZA Conference, Giardini Naxos – Taormina, Italy, 2002.

Публикации: По теме диссертационной работы опубликовано 17 научных статей и 10 тезисов.

Структура и объем диссертации: Диссертационная работа изложена на 248 страницах, состоит из введения, 3 частей, 19 глав, выводов, библиографии, включающей 353 наименования. Работа содержит 18 таблиц и 65 рисунков.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проблемы, современное состояние и перспективы новых технологических процессов, поставлены цели исследования, показана научная и практическая ценность выполненной работы.

Часть I. Литературный обзор

Литературная часть содержит общие сведения о структуре тех типов цеолитов, которые были исследованы в работе, о содержании, распределении и миграции основных катионов и замещенных катионов ПМ, о каталитических и ионообменных свойствах цеолитов. Одна глава посвящена окислительно-восстановительным реакциям на цеолитах, в частности, полному и парциальному окислению низших спиртов. Отдельно рассмотрены структурные особенности медных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), вопросы их синтеза, химической деградации под влиянием внешней среды, каталитическая активность ВТСП в окислительных процессах.

Часть II. Объекты и методы исследования

Вторая часть содержит перечень (в отдельных случаях параметры и состав) имеющихся и полученных образцов цеолитов и ВТСП-материалов (таблицы 1-5), а также описание применяемых методик:

- методики изучения каталитической активности цеолитов и ВТСП на соответствующей лабораторной микропроточной установке;
- методики хроматографического анализа продуктов реакции окислительного дегидрирования спиртов;
- методик исследования ионообменных свойств природных цеолитов в статических и динамических условиях;
- методов термической, кислотной и щелочной обработки клиноптилолита для получения ионообменных форм;
- твердофазного метода синтеза медных ВТСП, а также методов мокрого помола и из растворов соответствующих нитратов;
- методов изучения старения – деградации ВТСП.

Представлены данные РФА исходных природных цеолитов, а также катионмодифицированных форм, подтверждающие сохранность кристаллической решетки.

Часть III. Результаты и обсуждение

Глава I. Изучение окислительного дегидрирования этанола на катионмодифицированных формах Y цеолита

Несмотря на то, что каталитические превращения спиртов на гетерогенных, в том числе цеолитных контактах изучаются довольно интенсивно, на сегодняшний день конверсия этанола в окислительной среде на цеолитных катализаторах мало изучена.

Для исследования ионообменным методом были получены образцы, содержащие катионы переходных металлов -CuNaY, CoNaY, NiNaY, AgNaY и CoMnNaY, активность которых изучалась в температурном интервале 473-773 К. Все изученные цеолиты, включая исходный NaY (рис.1) проявляют определенную активность в реакции окислительного дегидрирования этанола, хотя введение катионов ПМ приводит к значительному изменению

характера действия катализаторов, что обусловлено не только природой замещающего катиона, но и его распределением в структуре цеолита и координационным окружением.

При превращении этанола на Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ формах синтетического Y цеолита протекают параллельные и последовательные реакции: внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация, парциальное и полное окисление. Продукт парциального окисления этанола – ацетальдегид – образуется при 523 – 623 К на всех катализаторах, кроме CuNaY , при этом наблюдается следующий ряд активности: $\text{AgNaY} > \text{CoNaY} > \text{NiNaY} > \text{CoMnNaY}$; селективность по ацетальдегиду в области 573-623 К возрастает в ряду: $\text{CoMnNaY} < \text{NiNaY} < \text{CoNaY} \leq \text{NaY} < \text{AgNaY}$, а по селективности по этилену цеолиты располагаются в обратном порядке: $\text{AgNaY} < \text{NaY} < \text{CoNaY} < \text{NiNaY} < \text{CoMnNaY}$. Выход ацетальдегида для всех катализаторов проходит через максимум, что обусловлено окислением образующегося альдегида до диоксида углерода с повышением температуры.

Введение в цеолитную матрицу катиона серебра резко увеличивает активность цеолита в парциальном окислении спирта и сводит активность во внутримолекулярной дегидратации практически к нулю (рис.2). Из всех изученных цеолитов медьсодержащий образец проявляет максимальную каталитическую активность в полной конверсии этанола, основным продуктом которой является CO_2 . Его высокая активность определяется как спецификой самого катиона, так и отличающимся лигандным окружением активного центра. В реакции образования ацетальдегида сравнение активности CuNaY , CoNaY , NiNaY и AgNaY с активностью исходной формы NaY показало, что введение одних катионов ПМ (Cu^{2+} , Ag^+) активизирует реакции парциального и особенно полного окисления, других (Co^{2+} , Ni^{2+}) - внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации. Допирование катионами Mn^{2+} образца CoNaY приводит к снижению активности. Эти данные подтверждаются и кинетическими расчетами по уравнению первого порядка констант скорости реакции и значений энергии активации окислительного дегидрирования этанола (табл. 6).

Таким образом, введение многозарядных катионов ПМ в цеолитную структуру способствует дегидратации спиртов с образованием диэтилового эфира (ДЭЭ) и этилена в низкотемпературной области, что связано с увеличением числа кислотных центров, но вместе с тем увеличивается активность цеолитов по сравнению с исходной формой и в процессе окислительного дегидрирования этанола. Можно предположить, что молекулы спирта, которые вытесняют воду из координационной сферы катиона, взаимодействуют с активными молекулами кислорода с образованием ацетальдегида или CO_2 . Окисление спирта и образовавшегося ацетальдегида может происходить также с участием мостикового кислородного атома ассоциатов катионов. С повышением температуры ацетальдегид образуется не только из этанола, но и путем окислительного дегидрирования ДЭЭ. В таком случае CoNaY и NiNaY , которые ведут эфиروобразование с высокой степенью конверсии, должны проявлять высокую активность также и в образовании ацетальдегида. Но, возможно, образующийся в больших количествах ДЭЭ экранирует те активные центры, которые несут ответственность за активацию кислорода и поэтому превращение эфира в ацетальдегид и CO_2 затруднено. Полученные результаты практически подтверждают сведения о том, что центры дегидратации - это кислотные участки цеолитов, а центры окислительных превращений – изолированные катионы ПМ и их ассоциаты или кластеры с мостичным кислородом. Многозарядные ассоциаты более прочные и образуют кластеры адсорбированных частиц; наибольшей способностью к образованию ассоциатов обладает однозарядный ион серебра.

Полученные результаты позволяют также сделать заключение, что каталитическая конверсия спиртов на цеолитах прогнозируемый и управляемый процесс; в соответствии с природой замещающего катиона в цеолитном каркасе можно регулировать направление окислительного процесса спиртов и повысить выход желаемого продукта.

Глава II. Изучение цеолитов типа пентасила (ZSM) в окислительном дегидрировании этанола

Цеолиты типа пентасил в отличие от Y цеолитов обладают более высокой термостойкостью. Незначительное количество алюминия обуславливает низкий отрицательный заряд кристаллической решетки и соответственно низкую концентрацию компенсирующих катионов.

Каталитическая активность в реакции окислительного дегидрирования этанола ZSM цеолитов была изучена в температурном интервале 473-773 К. С возрастанием модуля температура начала конверсии спирта повышается и достигает 473, 523 и 573 К соответственно для образцов с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75, 111$ и 215. Основными продуктами конверсии спирта в присутствии молекулярного кислорода были этилен и вода.

Медьсодержащая форма ZSM-5 оказалась активной в реакции полного окисления этанола – выход CO_2 достигал 90 %.

Доля ионов Cu^{2+} в цеолитах типа пентасил незначительна (концентрация Cu^{2+} не превышает 1-1.5%) и они расположены изолированно в структуре цеолита. Для цеолитов этого типа характерна стабилизация катионов в координационно-ненасыщенном лигандном окружении. В цеолитах других типов катионы не обладают такой высокой координационной ненасыщенностью, причем сами катионные центры в значительной степени изолированы друг от друга. Для ионов Cu^{2+} в медьсодержащих пентасилах характерна координация двух типов: квадратная пирамида и плоский квадрат. Каталитическая активность в основном определяется присутствием подобных координационно ненасыщенных изолированных ионов Cu^{2+} , либо легкостью образования этоксикомплексов аналогично метокси- и динитрозильным комплексам с последующим восстановлением $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ промежуточными продуктами реакции. Существенной особенностью матрицы ZSM является то обстоятельство, что катионные центры значительно удалены друг от друга, что и способствует формированию изолированных активных центров.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показали, что на цеолитах ZSM конверсия этанола даже при 10-кратном превышении концентрации кислорода - это внутримолекулярная дегидратация, а на медных – полное окисление. Желательный продукт конверсии этанола – ацетальдегид – на ZSM получен не был. Отсюда можно резюмировать, что на направление и механизм протекания реакции влияют как природа и количество замещающего катиона, структурные особенности цеолита, так и состав анионного каркаса.

Глава III. Окислительное превращение этанола на природном клиноптилолите и его модифицированных формах.

Особый интерес представляло изучение природного цеолита - клиноптилолита (CL) – в отношении окислительных реакций, так как он обладает высокими модулем, кислото-, термо- и радиационной стойкостью. РФ-анализ приготовленных образцов после декатионирования и ионного обмена подтвердил сохранность их кристаллической структуры.

Результаты каталитических опытов показали, что все образцы CL в большей или меньшей степени активны в окислительном дегидрировании этанола. Повышенная активность исходного образца обусловлена содержанием примесных поливалентных катионов, в частности железа, марганца и др. Введение катионов ПМ способствует возрастанию активности в реакции внутримолекулярной дегидратации спирта, причем в большей степени для Co- и Ni-содержащих форм. Введение ионов Ag^+ существенно увеличивает каталитическую активность по ацетальдегиду с одновременным смещением

температурного интервала в более низкотемпературную область. При введении ионов Cu^{2+} в CL, также как и в Y цеолитах, происходит понижение температуры общей конверсии этанола и увеличивается активность в реакции полного окисления (рис.3). На всех образцах при сравнительно низких температурах и больших временах контакта преимущественно протекает дегидратация до этилена, с повышением температуры и объемной скорости увеличивается доля ацетальдегида, но при этом увеличивается и степень полного окисления, особенно с возрастанием времени контакта. Продукта межмолекулярной дегидратации – ДЭЭ в детектируемых количествах обнаружено не было.

Поскольку входные окна CL (0.44 нм) при температуре катализа вполне доступны для молекул этанола с размером 0.47 нм, но недоступны для молекул ДЭЭ (0.59 нм), вполне возможно, что ДЭЭ образуется в больших каналах, но не может диффундировать и подвергается дальнейшему окислению, о чем свидетельствует повышенное содержание CO_2 . Следовательно, не только природа катиона, но и структурные особенности цеолита оказывают влияние на направление конверсии спирта, обеспечивая стереоселективность образцов. Это тот вид стереоселективности, когда крупные по размерам продукты реакции не могут диффундировать и подвергаются либо дальнейшему превращению с образованием более мелких по размерам молекул и таким образом диффундируют из пор, либо блокируют их.

По активности в конверсии этанола катализаторы можно расположить в следующий ряд:

Парциальное окисление: $\text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;

Полное окисление: $\text{CuCL} > \text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;

Внутримолекулярная дегидратация: $\text{CoCL} > \text{AgCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$.

Реакция окислительного дегидрирования этанола на клиноптилолитовых катализаторах также представляет собой совокупность параллельных и последовательных процессов.

Глава IV. Сравнительная каталитическая активность H-форм Y цеолита, ZSM-5 и CL в окислительном дегидрировании этанола

Интересным представляется тот факт, что цеолиты без ПМ, т.е. щелочные, щелочно-земельные и водородные формы также проявляют существенную активность в реакциях окисления и окислительного дегидрирования. Поэтому для выяснения вклада в общую окислительную активность цеолитной решетки и H-ионов резонным представляется апробирование в окислительных реакциях цеолитов, не содержащих катионов ПМ. С этой целью были приготовлены и изучены в конверсии этанола водородные формы Y цеолита, ZSM-5 и CL.

Как и следовало ожидать, на полученных образцах и в окислительной атмосфере преобладают процессы дегидратации – в низкотемпературной области межмолекулярной и в высокотемпературной - внутримолекулярной дегидратации. На HCL протекает только внутримолекулярная дегидратация до этилена с высокой степенью конверсии (до 60%) в области 473 - 573 К. Для HZSM-5 температурный интервал реакции в значительной степени смещен в более высокотемпературную область – к 673 К. HY и HCL обладают мало различающейся окислительной способностью в отношении спирта, и активны в окислительном дегидрировании в различных температурных областях.

Тот факт, что дегидратация доминирует над окислительными процессами даже при 10-ти кратном избытке кислорода в реагирующей смеси, приводит нас к выводу, что реакция осуществляется через адсорбцию спиртов на активных кислотных центрах с последующим взаимодействием спирта или образующихся продуктов дегидратации с кислородом из газовой фазы. Очень низкая дегидратирующая активность NaY также подтверждает участие в дегидратации спиртов кислотных центров, возникающих при ионном обмене на полизарядные катионы, которые в NaY отсутствуют. Имеющиеся сильные брэнстедовские центры, т.е. сильнопротонизированные атомы водорода, заменившие координационно

сильно ненасыщенные обменные катионы, взаимодействуют со спиртом по ион-дипольному механизму. Слабые кислотные центры образуют прочные химически связанные с каркасом этоксильные группы с раскрытием кислородного мостика между Al (Si)-атомами. И если превращение спиртов в присутствии молекулярного кислорода происходит через хемосорбцию спирта на кислотных центрах, очевидно, что слабо сорбирующийся этанол легко дегидратируется.

Высокая активность НУ, полученного через аммонийную форму, в дегидратации спирта обусловлена бренstedовской кислотностью. По своим свойствам в окислительном дегидрировании Y цеолит существенно отличается от узкопористого клиноптилолита. Наблюдается та же тенденция, что и для катионных форм – в силу структурных особенностей HCL является более стереоселективным в отношении продуктов парциального окисления – межмолекулярная дегидратация спирта практически не протекает.

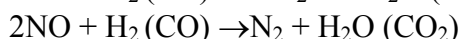
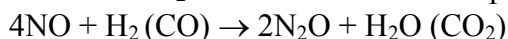
Глава V. Каталитическая конверсия оксидов азота на клиноптилолитах в присутствии CO, NH₃, H₂, CH₄

Окислительно-восстановительная способность природных цеолитов дает возможность использовать их в качестве катализаторов в процессах дожигания выбросных газов производств и выхлопных газов автотранспорта, заменяя дорогостоящие платину, палладий и родий и способствуя решению экологических проблем. Поэтому исследование возможности восстановления оксидов азота различными реагентами на природных цеолитах, особенно монооксидом углерода приобретает практически важное значение для так называемой трехкомпонентной очистки (CO, NO, углеводороды).

В настоящей работе представлены результаты по каталитическому восстановлению оксидов азота монооксидом углерода, аммиаком, водородом и метаном на CL в исходной, декатионированной и катионообменных (Cu, Co, Ni) формах.

Путем сопоставления данных по восстановлению NO_x с помощью CO, H₂, CH₄ и NH₃ найдено, что исходная, декатионированная и катионообменные формы CL активны в реакциях: (NO + NO₂) + CO (I), (NO + NO₂) + NH₃ (II), (NO + NO₂) + H₂ (III), (NO + NO₂) + CH₄ (IV). Катионные формы активны и в реакции разложения оксидов азота, причем исходный CL проявляет большую активность, чем Co и Ni (рис.4).

На CuCL в низкотемпературной области все указанные реагенты резко различаются по своей восстановительной способности (рис.5). Так, наиболее высокой активностью характеризуется CuCL в реакции (I) - совместной конверсии NO₂+CO. Уже при 423 К степень конверсии составляет 45%, а при 773 К практически равна 100%. В области высоких температур CO, H₂ и NH₃ имеют в отличие от метана примерно одинаковую восстановительную способность по отношению к оксидам азота. При концентрациях, меньших стехиометрических, реакция (I) до температур менее 573 К протекает с промежуточным образованием N₂O. Возможные схемы реакций:



Уменьшение доли N₂O в продуктах при 623 К происходит за счет распада гемеоксида азота по реакции: N₂O → N₂ + 0.5O₂. В результате проведенного исследования взаимодействия с CO, H₂, CH₄ и NH₃ установлен ряд восстановительной активности: CO>NH₃>H₂>CH₄, из которого следует, что на CuCL в исследованном интервале температур достигается практически полное обезвреживание двух токсичных газов – NO и CO с образованием азота и углекислого газа.

Глава VI . Влияние адсорбции аммиака на активность Y цеолита и CL в превращении этанола

Катионы переходных металлов в Y цеолитах непосредственно не участвуют в превращениях, протекающих по карбоний-ионному механизму. Но они ответственны за число и силу кислотных участков, которые концентрированы в каналах и больших полостях цеолитов. Роль этих кислотных центров в каталитических реакциях, протекающих по карбоний-ионному механизму, может быть подтверждена отравлением цеолитов воздействием таких основных соединений, каковыми являются аммиак, пиридин и хинолин и др.

Так как конверсия этанола в окислительной атмосфере на цеолитах осуществляется по параллельным, параллельно-последовательным и последовательным реакциям внутримолекулярной, межмолекулярной дегидратации, полного и частичного окисления, большой интерес представляет изучение влияния веществ основной природы на направление конверсии этанола.

Введение аммиака в ходе реакции в NaY при низких температурах не влияет на его каталитическую активность, но выше 573 К в продуктах реакции исчезает ДЭЭ, вдвое уменьшается выход ацетальдегида и количество прореагировавшего спирта, и выше 723 К превалирует глубокое окисление. Т.е., адсорбция аммиака увеличивает селективность процесса в полном окислении и ингибирует окислительное дегидрирование. Процесс адсорбции аммиака обратим - чем выше температура, тем быстрее десорбируется аммиак и восстанавливается первоначальная активность NaY.

Влияние аммиака на активность и особенно селективность Yцеолита с катионами ПМ (Ni и Co) значительно сильнее. Оба процесса дегидратации подавляются под влиянием аммиака, в интервале 573 – 673 К полностью превалирует процесс полного окисления (рис.6). Активность и селективность Ni- и Co-форм более чувствительна к аммиаку, чем NaY.

Как было отмечено выше, межмолекулярная дегидратация этанола на природном CL не происходит, что указывает на влияние размера пор и их распределение в CL на направление и механизм превращения этанола. Введение аммиака в катионные формы NiCL и CoCL уменьшает конверсию до этилена и ацетальдегида и существенно увеличивает выход CO₂ и непрореагировавшего спирта, но практически не влияет на активность исходного образца (рис.7 и 8). Общая активность Co-содержащих форм уменьшается после адсорбции аммиака главным образом благодаря ингибированию процесса дегидратации.

Таким образом, адсорбция аммиака на цеолитах резко подавляет дегидратацию - процесс, протекающий с участием кислотных центров, т.е., аммиак в первую очередь занимает кислотные участки, блокируя их. Известно, что молекулы аммиака имеют большее сродство к протону (9.8 эв) в цеолитной структуре, чем к катионам ПМ. Тот факт, что введение аммиака способствует резкому увеличению активности в полном окислении спирта и, возможно, образующихся промежуточных продуктов – ацетальдегида, эфира или этилена, еще раз подтверждается важную, определяющую роль катионов ПМ в каталитическом окислении этанола. С увеличением количества подаваемого аммиака это может быть связано с образованием новых, более сильных активных центров – обратимых комплексов $[Me(II)(NH_3)_nO_2]^{2+}$ - один комплекс на большую полость для Y цеолита. Кроме этого, окислительная активность может быть связана и с существованием двух типов реактивного кислорода в цеолитной структуре – молекулярный кислород, адсорбированный на модифицированном центре; внещелочной мостиковый кислород, высвобождающийся при разрушении катионных ассоциатов в больших полостях под влиянием аммиака.

Глава VII. Ионообменные свойства модифицированных клиноптилолитов

В ионообменной технологии особый интерес вызывает CL кавказских месторождений, обладающий высокой радиационной и термической стойкостью. Имея сравнительно высокую емкость (до $2,7 \text{ мэкв}\cdot\text{г}^{-1}$), он проявляет селективность к ряду переходных элементов, а также к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, обладает достаточной механической прочностью и хорошими фильтрующими свойствами.

Целью данного этапа работы являлось сравнительное изучение ионообменной активности и сорбционной емкости природного цеолита типа CL из туфогенно-осадочных месторождений Ноэмберян (Армения) и Дзегви (Грузия) в ионообменной сорбции Sr^{2+} и Cs^+ , модифицированных сочетанием в различной последовательности методов кислотной, щелочной и термообработок. Ионообменная сорбция ионов цезия и стронция на приготовленных таблетированных и порошкообразных образцах в статических условиях проводилась из растворов соответствующих нитратов этих металлов при температуре 293 К с варьированием концентрации и соотношения раствор/цеолит, степени зернения гранул и температуры предварительной обработки цеолитного материала. Содержание цезия и стронция в исходных и равновесных растворах, а также вымываемых катионов определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и на основании полученных данных рассчитывались соответствующие сорбционные показатели: коэффициенты сорбции K_c и распределения K_p , равновесная статическая обменная емкость COE и изменение стандартного химического потенциала для процесса ионного обмена $\Delta\mu^0$ в данной системе ионообменник – раствор (табл. 7).

Влияние природы обменного катиона на ионообменную сорбцию цезия и стронция. Предварительные опыты по ионообменной сорбции катионов цезия и стронция показали, что из всех модифицированных цеолитов наибольшей активностью и емкостью по Sr^{2+} и Cs^+ выделяются Ca- и Na-содержащие CL.

Наибольшей ионообменной статической обменной емкостью (COE) по стронцию отличаются модифицированные катионами кальция образцы $\text{CL}(\text{Ar})\text{H}\text{Ca}$ и $\text{CL}(\text{Ge})\text{H}\text{Ca}$, значение COE (Sr^{2+}) для которых равна соответственно $1,56$ и $1,78 \text{ мэкв}\cdot\text{г}^{-1}$, что почти в два раза превышает найденные значения для исходных $\text{CL}(\text{Ar})$ и $\text{CL}(\text{Ge})$ ($0,70$ и $0,93 \text{ мэкв}\cdot\text{г}^{-1}$), при этом коэффициент сорбции K_c составляет 93%. Но максимальная COE по стронцию (рассчитанная по содержанию тетраэдрического алюминия для кальциевых образцов $\text{CL}(\text{Ar})$ и $\text{CL}(\text{Ge})$ и равная соответственно $2,14$ и $2,25 \text{ мэкв}\cdot\text{г}^{-1}$) не достигается, что характерно для всех двухвалентных катионов и объясняется дефицитом катионов в решетке цеолита. Он связан или с понижением заряда матрицы за счет вхождения протона в Al-Si-O тетраэдры с образованием гидроксогрупп или присутствием H_3O^+ , образуемого в результате взаимодействия раствора с цеолитной водой. Довольно большой ионообменной емкостью по стронцию характеризуется также натриевая форма: для $\text{CL}(\text{Ar})\text{H}\text{Na}$ и $\text{CL}(\text{Ge})\text{H}\text{Na}$ COE равна соответственно $1,16$ и $1,32 \text{ мэкв}\cdot\text{г}^{-1}$. Следует отметить, что кислотное декатионирование исходных CL практически не повлияло на величину сорбции: COE (Sr^{2+}) на $\text{CL}(\text{Ar})\text{H}$ и $\text{CL}(\text{Ge})\text{H}$ составила $0,82 \text{ мэкв}\cdot\text{г}^{-1}$ и $0,96 \text{ мэкв}\cdot\text{г}^{-1}$. Процесс сорбции для образца $\text{CL}(\text{Ar})\text{H}\text{Ca}$ характеризуется эквивалентностью в отличие от исходного $\text{CL}(\text{Ar})$ и декатионированного $\text{CL}(\text{Ar})\text{H}$. Для необработанного CL $K_c = 49\%$, из них по расчету всего 26% от суммы всех обменных катионов - кальция, магния, калия и натрия, замещаются на стронций, остальная часть поглощенного стронция результат либо просто физической адсорбции, либо замещения на H_3O^+ .

Таким образом, ионообменная сорбция стронция на исходном CL осуществляется, в основном, за счет ионов кальция, магния и натрия, калий практически не вытесняется, что согласуется с существующими литературными данными. Отличающиеся результаты получены по ионообменной сорбции цезия - величина предельной СОЕ (Cs^+) почти одинакова для всех изученных образцов, за исключением натриевого. Практически полное насыщение ионом цезия на катионных образцах достигается уже в течение первого часа контакта в отличие от системы компенсирующий катион – Sr^{2+} , время достижения равновесного состояния для которой в 3-4 раза больше. Наиболее медленный обмен цезия наблюдался на декатионированных формах.

Влияние степени зернения. Ионообменные и адсорбционные свойства цеолитов в значительной степени зависят от размера гранул – чем меньше размер гранул, тем больше поглощающая поверхность, а следовательно, тем больше глубина обмена. В работе установлено, что оптимальный размер зерен в динамических условиях эксперимента 0.1-0.25 мм. Дальнейшее уменьшение размера гранул приводит к увеличению времени достижения равновесия, т.е. к внешнедиффузионным затруднениям. С увеличением размера гранул значения обменной емкости и коэффициента сорбции Sr^{2+} существенно уменьшаются.

Влияние температуры предобработки образца. На примере обменной сорбции стронция из 0.01N раствора нитрата стронция показано, что увеличение температуры предварительного прокаливания выше 523 К ухудшает их ионообменные свойства, и, чем выше температура, тем глубже этот процесс, в особенности для CL(Ar) (рис.9). Очевидно, что термообработка, сопровождаемая потерей цеолитной воды, вызывает миграцию ионообменных катионов щелочных и щелочно-земельных металлов в малодоступные позиции каналов В и С в CL и их прочное закрепление на стенках каналов. Эти катионы становятся недоступными для больших, окруженных гидратной оболочкой ионов стронция, чем и может быть обусловлено понижение степени обмена. Нельзя исключать и фактор сжатия решетки цеолита и уменьшения объема полостей в результате прокаливания. Резкое уменьшение ионообменной емкости образцов, обработанных выше 673 К, должно быть связано с нарушениями структуры цеолитов и их аморфизацией, что подтверждается диффузностью линии 020 на соответствующих дифрактограммах.

Влияние γ - и e -облучения на сорбцию цезия и стронция. Нами впервые изучено влияние облучения электронным пучком и γ - лучами на ионообменную сорбцию Sr^{2+} и Cs^+ на примере CL(Ar)*. В литературе отсутствуют данные по влиянию облучения на ионообменные свойства CL. Согласно полученным результатам e -облучение почти вдвое уменьшает сорбционные характеристики образцов по отношению к Sr^{2+} (рис. 10), но при этом наблюдается слабая зависимость от дозы. В отличие от стронция обменная емкость по цезию Е (Cs^+) практически не зависит от дозы облучения и находится в пределах 0, 419 – 0,430 мэкв·г⁻¹. Можно высказать предположение, что облучение электронами возбуждает алюмокремнекислородный каркас, увеличивая на нем электронную плотность. В результате возникшей метастабильности равновесия происходит перегруппировка катионов внутри цеолита, что, возможно, и является причиной затруднения доступа для ионов стронция. Маловероятно, что электроны восстанавливают катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (и примесных переходных) до атомарного состояния, что должно приводить к уменьшению числа катионов, способных к ионному обмену на стронций. Наблюдающееся некоторое увеличение ионного обмена на стронций при дозах 10^{15} е/см² может быть связано с другим механизмом. Еще более четко выражено уменьшение ионообменной способности при γ -облучении независимо от дозы (20 и 70 Мрад) – СОЕ по Sr^{2+} и Cs^+ уменьшается на 0.5 порядка.

На основании полученных данных были рассчитаны изменения стандартных химических потенциалов для изученных систем цеолит : раствор и сопоставлены с

литературными данными (табл.7). Как и следовало ожидать, процесс ионообменной сорбции *термодинамически наиболее легко протекает на катионмодифицированных образцах, и значительно труднее на облученных электронами и особенно γ -лучами.

При ионообменной сорбции Cs^+ и Sr^{2+} из смеси растворов их солей при мольном соотношении ионов 20:1 соответственно наблюдается конкурирующая и взаимопрепятствующая сорбция этих ионов, что понижает обменную сорбцию по сравнению с сорбцией из индивидуальных растворов. Это различие особенно резко проявляется для Sr^{2+} (рис.11, 12).

Более чем двукратное превышение величины емкости $\text{COE}(\text{Sr}^{2+})$ над $\text{COE}(\text{Cs}^+)$ показывает, что в данном случае не столько природа, сколько размер иона играет определяющую роль в ионообменной сорбции.

Если при сорбции из отдельных растворов в отношении Sr^{2+} более активными были H-, Na- и особенно Ca-образцы, а в отношении Cs^+ ни химическая обработка, ни облучение не влияли на значение ионообменной сорбции и коэффициент сорбции, то в случае сорбции из смеси растворов солей этих металлов в результате конкуренции и взаимного влияния ионов наиболее активным ионообменником оказался необработанный природный $\text{CL}(\text{Ar})$.

Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии на ионообменную активность и емкость в отношении ионов цезия и стронция предварительного модифицирования клиноптилолита.

На основании полученных результатов можно рекомендовать:

1. Декатионированную $\text{CL}(\text{Ar})\text{H}$ и монокатионную $\text{CL}(\text{Ar})\text{HNa}$ формы для ионообменной сорбции стронция из воды, не содержащей цезий.
2. Катионную $\text{CL}(\text{Ar})\text{HNa}$ форму для ионообменной сорбции цезия из воды, не содержащей стронций.
3. Исходный необработанный $\text{CL}(\text{Ar})$, как наиболее дешевый и достаточно эффективный в совместной сорбции нуклидов цезия и стронция, для очистки радиоактивных сточных вод от радионуклидов указанных элементов.
4. Модель установки очистки на основе отстойника, работающего в статическом режиме, состоящего из двух вертикально расположенных одна под другой последовательных камер со съемными контейнерами, заполняемыми периодически заменяемым адсорбентом (соотношение адсорбент/подаваемая вода не менее 1:50, время отстаивания 10-12 часов).

Глава VIII. Влияние способа получения, состава исходных компонентов и условий синтеза на сверхпроводящие свойства синтезированных ВТСП-материалов

В подавляющем большинстве исследований не уделяется должного внимания вопросам синтеза Y-Ba-Cu-O (Y123), хотя известно, что сверхпроводящие свойства керамики в значительной мере зависят от способов получения, состава и чистоты исходных реагентов. В литературе существует большое количество противоречащих друг другу литературных данных как по вопросам оптимальных условий синтеза, так и фазообразования.

Влияние способа получения. С целью уточнения влияния методов синтеза на электрофизические свойства керамики на основе иттрия нами были приготовлены образцы типа Y123 тремя способами: твердофазным, соосаждением из растворов нитратов и термолизом шихты из расплава нитрата аммония. Полученные данные температурной зависимости удельного сопротивления свидетельствуют о том, что наилучшими электрофизическими параметрами отличается образец Y123 (№8), полученный термолизом,

* - облученные электронами образцы предоставлены Институтом Физики Армении, а γ -лучами – химическим факультетом Римского университета.

хотя температура перехода в сверхпроводящее состояние практически не зависит от метода синтеза - T_c колеблется около 95 К.

Несмотря на сравнительную легкость синтеза из расплава, выделение токсичных оксидов при синтезе заставляет обратиться к более безопасным методам соосаждения и твердофазного синтеза несмотря на ограниченность первого и сравнительную трудоемкость и продолжительность второго.

Влияние состава исходной шихты. Для изучения влияния состава исходных компонентов на структуру и свойства Y123 были синтезированы несколько образцов с использованием карбоната, пероксида и нитрата бария (табл.5). Температурная зависимость удельного сопротивления позволяет отметить, что замена карбоната бария пероксидом не влияет на ширину перехода (ΔT_c). Для образца №1 температура перехода $T_c=94.4$, $\Delta T_c=3.4$, значение критического тока $I_c=14.8$ а/см²; для образца №2 $T_c=96.6$, $\Delta T_c=2.8$, $I_c=14.43$ а/см². РФА не выявил каких-либо фазовых изменений. С целью избежания кинетических затруднений в процессе синтеза Y123 и увеличения степени гомогенизации в качестве исходных компонентов были опробованы нитраты соответствующих металлов, плавящиеся и разлагающиеся в интервале 573 – 923 К. Образец, полученный из нитратов, отличается несколько большей температурой перехода - $T_c=95$ К и низким значением удельного сопротивления. На основе полученных рентгеновских и литературных данных можно утверждать, что в интервале 923 – 973 К в смеси отсутствуют исходные компоненты, а выше 973 К начинает формироваться орторомбическая фаза.

Влияние времени и температуры отжига. В зависимости от времени отжига характер сопротивления образцов меняется от полупроводникового для образцов, подвергнувшихся 2-х часовой обработке до металлического для образцов с 12-часовым обжигом (рис. 13). Дальнейшее повышение времени отжига не повлияло на параметры СП-перехода Y-вой керамики. Следовательно, первоначально по времени образуется первичная промежуточная кубическая или тетрагональная фаза со следующими параметрами решетки $a=b=c/3$ и далее с увеличением содержания кислорода происходит ее постепенный переход в сверхпроводящую орторомбическую фазу.

Известно, что основными факторами, влияющими на формирование Bi-содержащих сверхпроводящих материалов, являются: отжиг при низком парциальном давлении кислорода, качество исходной шихты, оптимальная стехиометрия, температура и продолжительность отжига. Было найдено, что оптимальная температура синтеза Bi-керамики 1093 (фаза Bi 2212) и 1103 К (фаза Bi 2223), наиболее оптимальное время отжига при 1093 К – 15-18 часов. Длительное выдерживание гранул Bi 2212 при температуре, близкой к точке плавления и термического разложения при наличии небольших температурных градиентов приводит к расслоению состава. В отдельных случаях 40-часовой отжиг вызвал частичное оплавление гранул, образование металлического висмута и полное исчезновение сверхпроводимости. Т.е., в процессе синтеза происходит восстановление ионов Bi^{3+} до нулевого состояния за счет Cu_2O , образующегося по схеме: $2CuO \rightarrow Cu_2O + \frac{1}{2} O_2$. Образование обладающего большой летучестью металлического висмута значительно облегчает диффузию ионов Bi в керамике, что сопровождается нарушением однородности фазового состава.

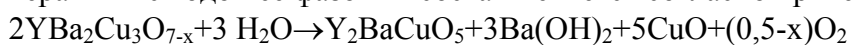
С целью уменьшения диффузионной подвижности ионов Bi в решетке в качестве допирующего агента были введены ионы Cd^{2+} и получена устойчивая фаза с $T_c=88$ К.

Глава IX. Дегградация керамики под воздействием воды и углекислоты.

Известно, что сверхпроводящие купраты чрезвычайно неустойчивы по отношению к некоторым компонентам окружающей атмосферы (в первую очередь к CO_2 и парам воды). Причина этого заключается не только в высокой окислительной способности этих

соединений, но и в специфическом, слоистом строении их кристаллической структуры. Изменение доли сверхпроводящей фазы можно фиксировать по измерениям магнитной восприимчивости, эффекта Мейсснера, данным РФА, значению электрического сопротивления образца при комнатной температуре $R(T_{\text{ком}})$, а также по изменению температуры сверхпроводящего перехода, хотя надо иметь в виду, что T_c крайне нечувствительна к изменениям объема ВТСП-фазы.

Влияние воды на процесс деградации керамики типа Y123 и Bi 2212. Изучение взаимодействия Y123 и Bi 2212 с водой в основном проводилось рН-метрическим методом в сочетании с электрофизическим в различных температурных условиях. Деградация Y123 при экспозиции в воде в течение 30 мин при каждой температуре была определена по измерению нескольких параметров: динамической магнитной восприимчивости χ , T_c , ΔT_c , $R(T_{\text{ком}})$. Согласно рисунку 14 до 333 К не наблюдается никаких изменений в T_c , ΔT_c , $R(T_{\text{ком}})$, а выше 353 К происходит резкий переход в несверхпроводящее состояние. В то же время по измерениям $\chi(T)$ объем сверхпроводящей фазы при 333 К составляет уже не более 10%. По данным рентгенофазового анализа происходит возрастание содержания фазы Y_2BaCuO_5 и соответственно возникновение дополнительной линии, типичной для рентгеноаморфного гидроксида бария. После 30-минутной экспозиции эти линии имели незначительную интенсивность, но после 4-часовой выдержки их интенсивность резко возросла. Факт столь быстрого образования $Ba(OH)_2$ объясняется подвижностью и легкостью взаимодействия с водой гидрофильного иона бария. Кроме того, известно, что растворимость $Ba(OH)_2$ выше, чем гидроксида стронция и тем более кальция, поэтому он быстрее и легче переходит в раствор и со временем на поверхности гранул подвергается карбонизации под влиянием атмосферного CO_2 . В результате гидролиза образуются Y_2BaCuO_5 , $Ba(OH)_2$ и $BaCO_3$, а на дифрактограмме появляется линия, характерная для CuO . При взаимодействии ВТСП-керамики с водой ее фазовый состав меняется согласно приведенной схеме:



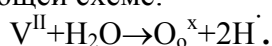
Микрокалориметрическими исследованиями* полученного Y123 показано, что адсорбция воды на сверхпроводнике протекает по ион-дипольному механизму. Это сильное взаимодействие характеризуется теплотами адсорбции порядка $100 \div 140$ кДж·моль⁻¹. При малых заполнениях адсорбция воды на $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, по-видимому, проходит по двум последовательным этапам: первоначально осуществляется адсорбция воды в результате установления координационной связи с катионами; затем молекулы воды, имеющие сильно асимметричное распределение электронной плотности, сами выступают в роли активных центров, на которых посредством водородной связи осуществляется адсорбция другой молекулы (или молекул) воды. Причиной нарушения равновесия $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^{1+}$ и, следовательно, причиной инициирования изменений электрофизических свойств ВТСП-материала считается взаимодействие $Cu^{1+} - H_2O$.

Результатом полного гидролиза ВТСП являются два процесса: выщелачивание бария и потеря кислорода. Экспериментальные результаты, полученные для Y123 и Bi 2212, выраженные как соотношение времени достижения полного гидролиза τ и температуры гидратации t , были сопоставлены с соответствующими теоретическими расчетами (рис.15). Экспериментальные данные, полученные для таблетированных образцов, практически совпадают с теоретической кривой, но деградация порошкообразных образцов не может быть описана этим соотношением, так как в этом случае снимаются какие-либо диффузионные затруднения.

На основании полученных нами и существующих литературных данных можно заключить, что взаимодействие медной керамики типа Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O с водой протекает следующим образом: первоначально вода поглощается с образованием планарных

* Данные микрокалориметрических измерений предоставлены ст.н.с. ТГУ К. Марчилашвили и М. Матушевской.

дефектов перпендикулярно c -оси, затем происходит объемное разложение керамики и образование белого $Y(OH)_3$, Y_2BaCuO_5 , черного CuO и смешанного гидроксида $Ba_2Cu(OH)_6$ (в случае Bi 2212 это смешанные оксиды стронция и кальция). Образовавшиеся в объеме гидроксида, в свою очередь, мигрируют к поверхности и легко распадаются под влиянием CO_2 с образованием соответствующих карбонатов и CuO . Эти последние блокируют проводимость керамики. Из вышеприведенного следует, что основным условием взаимодействия керамики с водой является присутствие ЩЗЭ бария, кальция и стронция. Начальным условием считается существование кислородных вакансий, с которыми молекулы воды реагируют по следующей схеме:



Последующей рекомбинацией O_o^x и H^+ образуется гидроксильная группа OH^- и образование гидроксида бария, кальция и стронция. Полученные нами данные совпадают с результатами, согласно которым Bi -вая керамика более стабильна по отношению к воде, чем иттриевая, что зависит от химического состава и структурных особенностей и в перспективе представляет собой значительное преимущество в практическом применении.

Влияние диоксида углерода на процесс деградации керамики типа Y123 и Bi 2212.

Исследование влияния CO_2 на керамику имеет значение не только для изучения химической деградации, но и для вопросов применения в синтезе ВТСП карбонатов и органических веществ. Значительный интерес также представляет изучение влияния CO_2 при температурах, близких к температуре потери кислорода в процессе синтеза (~ 400 К). С этой целью в данной работе было изучено взаимодействие CO_2 с Y123 и Bi2212 от комнатной температуры до 673 К каталитическим методом на микропроточной установке в условиях постоянной скорости подачи газа и постоянного парциального давления CO_2 450-500 Па. Потеря сверхпроводимости определялась обычным образом, т.е. исчезновением сверхпроводимости и наличием эффекта Мейсснера. Воздействие сухого CO_2 практически не прослеживалось. Y123 и Bi 2212 подвергаются химическому воздействию CO_2 в присутствии паров воды и чем выше температура, тем глубже деградация. Взаимодействие с влажным CO_2 уже при 373 К вызывает потерю сверхпроводимости, что обусловлено образованием кислородных вакансий, т.е. переходом орторомбической фазы в тетрагональную. Увеличение температуры до 373 К и тем более до 673 К для Y123 вызывает резкое увеличение количества поглощенного CO_2 , тогда как для образцов Bi 2212 эта зависимость проходит через минимум, и это уменьшение можно объяснить образованием на поверхности керамики карбонатных слоев двух элементов – стронция и кальция. $CaCO_3$ и $SrCO_3$ препятствуют дальнейшему проникновению молекул CO_2 в объем сверхпроводника. К тому же диффузия еще более затрудняется для более плотных образцов (4.5 г/см³). Установлено, что висмутовые образцы более стойкие по отношению к CO_2 , чем иттриевые, но в обоих случаях с повышением температуры воздействия диоксида углерода резко уменьшается время исчезновения сверхпроводимости. РФА поверхностных слоев показывает, что изменение состава на поверхности происходит и при комнатной температуре. Особенно сильное отклонение от стехиометрического состава наблюдается в приповерхностных слоях Bi 2212 при погружении его в воду. Согласно данным РФА при взаимодействии Y123 с CO_2 при 673 К образуются следующие продукты деградации: $Y(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, CuO , $BaCO_3$.

Таким образом, на основании полученных данных хроматографического и химического анализов продуктов взаимодействия полученных нами образцов ВТСП с CO_2 и измерения их электрофизических свойств, можно заключить, что взаимодействие Y123 и Bi 2212 с влажным CO_2 вызывает образование карбонатов соответствующих щелочноземельных металлов на поверхности сверхпроводника.

Известно, взаимодействие Y123 с водяным паром термодинамически менее выгодно, чем с CO_2 и все же даже при комнатной температуре реакция с водяным паром протекает

гораздо легче. ВТСП типа Y123 активно подвергаются гидролизу без какого-либо заметного индукционного периода. Более того, процесс гидратационной деградации обратимый (без дальнейшей карбонизации). Окислительный обжиг восстанавливает сверхпроводящие свойства, в то время как в результате взаимодействия с CO_2 на поверхности сверхпроводника происходит образование карбонатов. Это взаимодействие при низких температурах носит необратимый характер, т.е. образовавшиеся карбонаты, помимо понижения критических параметров сверхпроводника, блокируют кислородный обмен и таким образом затрудняют в процессе синтеза образование орторомбической фазы.

Глава X. Каталитические свойства ВТСП-материалов

Для изучения каталитической активности синтезированных нами ВТСП в реакциях окислительного дегидрирования метанола и этанола мы подобрали по два иттриевых и висмутовых образца – с отжигом в кислороде и без кислородного отжига.

Согласно полученным экспериментальным данным ВТСП-материалы на основе иттрия проявили довольно значительную активность в реакциях полного и парциального окисления метанола и этанола. Но, в отличие от цеолитов, дегидратация спиртов до соответствующих эфиров не протекает – в продуктах реакции не обнаружены $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Конверсия метанола до CH_2O для Y-Ba-Cu-O имеет максимум при температуре 693 К, а до CO – 723 К (рис.16). До 623 К в продуктах реакции преобладает формальдегид – выход CH_2O ~30% с общей степенью превращения метанола 45%, тогда как степень конверсии метанола в CO и CO_2 7 и 5% соответственно. Селективность по CH_2O составила 50%. При 723 К соотношение продуктов меняется: при 100% конверсии метанола выход CH_2O 32%, CO и CO_2 – 28 и 37% соответственно, селективность по CH_2O не превысила 30%.

Висмутсодержащий образец проявляет значительно меньшую активность как в окислительном дегидрировании, так и полной конверсии метанола (рис.17). Так, в том же температурном интервале, что и для Y-Ba-Cu-O, максимальная степень конверсии метанола в формальдегид не превышала 14%, в CO – 22 и CO_2 – 20%. Селективность по CH_2O достигает всего лишь 25%.

Окислительное превращение этанола на изученных ВТСП наблюдается в интервале 493-723 К с максимумом конверсии в ацетальдегид при ~600-650 К, хотя выход ацетальдегида не превышает 20% для Y123 и 12% для Bi 2212. Внутримолекулярная дегидратация до этилена протекает в очень незначительной степени – выход C_2H_4 на Y123 не выше 8%. Т.е., на иттриевых образцах в основном преобладает окисление до оксидов углерода, а на висмутовых, как и для метанола, общая степень конверсии этанола чрезвычайно низкая.

Таким образом, на ВТСП в отличие от цеолитов не протекает дегидратация спиртов, так как отсутствуют соответствующие кислотно-основные центры. Активность Y123 керамики в отношении трех параллельно-последовательных реакций почти на порядок превышает активность Bi 2212. Это связано с различиями числом ионов меди на элементарную ячейку из-за их структурных особенностей, т.е. с разным числом активных центров – число CuO-CuO_2 слоев на элементарную ячейку в Y123 почти в два раза превышает их число на элементарную ячейку в Bi 2212 системе. Следовательно и концентрация слабосвязанного кислорода в Y123 выше.

На основании полученных экспериментальных и существующих литературных данных можно заключить, что каталитическая активность изученных ВТСП-материалов обусловлена наличием одинаковых активных центров – либо цепочек $-\text{O-Cu-O}-$, либо плоскостей CuO_2 , которые лишены подвижности, но способны менять свою координацию вследствие потери или поглощения “слабосвязанного” кислорода. При этом катионы ПМ, особенно Cu^{2+} , являются окислительными, но не дегидратирующими активными центрами, а решетка ВТСП является матрицей для ассоциатов меди. Сверхстехиометрический лабильный кислород

выступает в роли мостичного атомарного кислорода, меняющего координацию меди от тетраэдрической до октаэдрической. Этот “слабосвязанный” кислород участвует в окислительном процессе, и по мере расходования происходит его пополнение из газовой фазы. Для подтверждения участия сверхстехиометрического кислорода решетки в окислении спиртов соответствующие реакции были проведены в атмосфере аргона. Было показано, при температуре 673 К “слабосвязанный” кислород керамики участвует в каталитической конверсии спиртов C₁-C₂ до альдегидов, СО и СО₂, по мере расходования которого прекращаются процессы полного и частичного окисления, и происходит незначительное дегидрирование спиртов до альдегидов (выход 5-7%) и водорода.

Глава XI. ЭПР-исследование полученных CL и сверхпроводящих купратов.

ЭПР-изучение CL в исходной и модифицированных формах. Целью этой части работы было изучение состояния, мест локализации и лигандного окружения компенсирующих и примесных парамагнитных катионов, в особенности меди, играющих определяющую роль в окислительном катализе, а также миграции и изменения их лигандного окружения в матрице природных CL Армении и Грузии после обработки различными методами.

Надо отметить, что в отличие от синтетических ЭПР исследование природных цеолитов затруднено вследствие существования в самих образцах мелкодисперсных магнитных примесей, полное удаление которых практически невозможно без нарушения структуры.

Исходные природные образцы. Спектр поглощения природного необработанного образца CL(Ar) при 293 К имеет довольно широкий сигнал с $g=2.3$, принадлежащий, по всей вероятности, примесным ионам Ni²⁺, а с повышением чувствительности спектр усложняется - появляется секстет с основным сигналом с $g = 2.00$, который можно приписать ионам Mn²⁺ и связать как с присутствием кальцита, всегда содержащего изоморфную примесь марганца, так и содержанием примесных Mn²⁺ в каналах цеолита. На присутствие в CL(Ar) и CL(Ge) железа в виде окислов и, возможно, ионообменном виде указывает и величина g -фактора ($g=4.31$), и форма спектра с сильно расширенной линией поглощения после дегидратации при 673 К. Вакуумная обработка CL(Ar) при 673 К в течение 4 часов делает сигналы более четкими, а интенсивность сигнала с $g = 2.00$ возрастает в 3 раза. 12-часовая регидратация вызывает уширение и уменьшение компонент сигнала Mn²⁺.

Чтобы идентифицировать входящие в структуру компенсирующие катионы натрия, калия и кальция и примесные катионы никеля, марганца и железа, из декатионированного цеолита CL(Ar)H были приготовлены никелевые и марганцевые формы, а также в качестве парамагнитного катиона-зонда в декатионированные формы CL(Ar) и CL(Ge) были введены ионы Cu²⁺.

CL(Ar)HNi. В спектрах полученных CL(Ar)HNi и CL(Ge)HNi наблюдался четкий ЭПР-сигнал, величина g -фактора которого полностью совпадает со значением последнего для исходного образца ($g=2.3$). Этим подтверждается, что CL(Ar) в качестве компенсирующего катиона в микроколичествах содержит ионы Ni²⁺. Но присутствующий никель не дает существенной информации, так как ЭПР-спектр Ni²⁺ не имеет СТС.

CL(Ar)HMn В спектре поглощения CL(Ar)HMn наблюдается секстет с параметрами $g = 2.00$, $A = 96$ Гс, однозначно приписываемый Mn²⁺, и которые в гидратированном цеолите находятся в поле кубической симметрии, т.е., в октаэдрическом окружении молекул воды. При дегидратации ионы Mn²⁺ переходят в окружение с искаженной аксиальной симметрией.

* ЭПР-изучение было проведено проф. ТГУ Р. Мирианшвили и доц. ТГУ Д. Петвиашвили

После щелочной обработки раствором КОН в спектре $MnCl$ по-прежнему наблюдается секстет, форма которого практически неизменна, только несколько уменьшена интенсивность компонент СТС, т.е. при щелочной обработке ионы марганца практически не участвуют в ионном обмене. Последующая обработка соляной кислотой также не вызвала изменений в спектре (произошло только незначительное сужение компонент СТС). По всей видимости, кислотная обработка не способствует полному удалению обменных катионов, как в случае исходной формы CL . Отсюда следует, что обработка образца раствором КОН вызывает блокирование внутрикристаллических полостей ионами калия, что мешает тем самым ионам марганца участвовать в ионном обмене.

Но при введении Mn^{2+} в K -содержащую форму в спектре $KMnCl$ линии СТС при комнатной температуре исчезают, т.е. в обмене принимают участие нелокализованные, находящиеся в каналах A и доступные для молекул воды катионы. Находясь в открытых позициях, катионы Mn^{2+} образуют аквакомплексы. Спектры и гидратированного и дегидратированного образцов не обладают разрешенной структурой. Т.е., ионы калия сравнительно легко вытесняют натрий и не замещаются ионами марганца в более недоступных позициях; после предшествующей калиевой обработки ионы ПМ даже в результате дегидратации не могут полностью координироваться с кислородами решетки и остаются частично в виде аквакомплексов. Существование СТС в сигнале недекатионированных образцов объясняется образованием высокосимметричных комплексов с водой, связанных с алюмокремнекислородным каркасом.

Т.о., по экспериментальным данным установили, что ионы переходных металлов, в частности Mn^{2+} в CL находятся в различном координационном окружении и их состояние зависит от степени гидратации цеолита, природы замещаемых ими катионов и условий приготовления.

CL(Ge)HCu На примере $CL(Ge)HCu$ ЭПР-методом было изучено влияние условий ионного обмена (рН ионообменной среды 5 и 10) на состояние и лигандное окружение ионов ПМ, а следовательно, и каталитическую активность цеолитов.

Наблюдаемый при 293 К синглет без СТС с шириной линии ~ 160 Гс и $g_{\parallel}=2,17$ в образцах, полученных при рН=5 ($CL(Ge)HCu(5)$) характерен для ионов меди, которые находятся в структуре гидратированного CL , так же как и в структуре синтетических цеолитов, в виде октаэдрических гексааквакомплексов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Такие аквакомплексы, как правило, вращаются, что вызывает уширение компонент сверхтонкой структуры. С большой долей вероятности можно полагать, что эти аквакомплексы располагаются в больших каналах CL . Но при температуре 77 К довольно четко проявляются компоненты СТС, параметры сигнала $g_{\parallel}=2,28$, $g_{\perp}=2,05$. Это свидетельствует о затормаживании вращения гексааквакомплексов.

При дегидратации при 623 К интенсивность сигнала ЭПР образцов ($CL(Ge)HCu(10)$), полученных из медноаммиачных комплексов, возрастает по сравнению с интенсивностью сигнала ($CL(Ge)HCu(5)$). Согласно литературным данным причиной падения интенсивности сигнала CuY , полученного при рН=4 является образование кластеров ионов меди, обменное и диполь-дипольное взаимодействие внутри которых приводит к уширению и в дальнейшем исчезновению сигнала. При дегидратации при 673 К ($CL(Ge)HCu(10)$) аммиак входит в координационную сферу иона Cu^{2+} , разрушая кластеры, в результате чего наблюдается рост интенсивности сигнала ЭПР ($g_{\parallel}=2,38$, $g_{\perp}=2,07$) изолированных ионов меди в координации квадратной бипирамиды или плоского квадрата. Находящиеся в такой координации Cu^{2+} более прочно связаны с решеткой, чем те ионы, которые находятся в виде гексааквакомплексов.

ЭПР-спектры облученных образцов $CL(Ar)$. Еще большее уширение и анизотропия линий спектра по сравнению с исходным необработанным $CL(Ar)$ наблюдается в облученных электронами и γ -лучами образцах, причем интенсивность возрастает более чем на порядок по

сравнению с исходным цеолитом, и с увеличением дозы облучения интенсивность и разупорядоченность больше (рис. 18). Следует отметить, что изучение облученных цеолитов осложняет плохая воспроизводимость результатов, а также большое значение имеет время выдержки с момента облучения. γ - и e -облучение цеолитов в присутствии кислорода вызывает образование перекисных ионов O_2^- , связанных с цеолитными катионами и имеющими довольно большой сигнал. В литературе отсутствуют данные по облучению СЛ электронами и γ -лучами. Весьма вероятно, что появление такого сложного спектра обусловлено главным образом образованием индуцированных облучением перекисных ионов кислорода. Сигнал, характеризуемый $g = 2,08$, представляет собой спектр O_2^- , который связан с ионами натрия, локализованными в обычных местах каркаса NaX и NaY . В поликатионных цеолитах образуется несколько типов радикалов O_2^- , спектры которых характеризуются различными g - факторами. Высказанное ранее предположение о восстановлении обменных катионов до металлического состояния при e -облучении маловероятно, так как в противном случае должна была бы появиться линия, характерная для металлического натрия.

Исследование методом ЭПР синтезированных сверхпроводящих купратов Y123. Фазовые изменения и валентное и координационное состояние меди в Y123 до и после конверсии метанола изучалось методом ЭПР при 293 и 77 К. Сигнал ионов меди Cu^{2+} в спектрах ЭПР, приписываемый примесной несверхпроводящей фазе Y_2BaCuO_5 наблюдался во всем изученном диапазоне вблизи 3300 Гс. Интенсивность низкополевого сигнала $I_{нпс}$ образцов Y123, отработанных в конверсии метанола в течение 3 ч в области 473 – 723 К, уменьшалась (рис. 19). С повышением температуры реакции до 773 К в течение того же времени начиналось уменьшение $I_{нпс}$ для Bi 2212, но интенсивность сигнала от Cu^{2+} оставалась неизменной.

Падение интенсивности $I_{нпс}$ носит необратимый характер при повышении температуры отжига вплоть до 573 К, но обработка Y123 при 1023 К приводит к полному восстановлению $I_{нпс}$. Падение $I_{нпс}$ сопровождается возрастанием интенсивности сигнала Cu^{2+} , т.е. ростом концентрации парамагнитных ионов Cu^{2+} , который связан с фазовыми переходами, в частности с возникновением необратимой фазы Y_2BaCuO_5 . Термообработка при 773 К в среде кислорода вызывает падение $I_{Cu^{2+}}$ почти до исходного значения. Таким образом, в процессе каталитического превращения необратимого разрушения СП-фазы не происходит.

Согласно литературным данным исчезновение $I_{нпс}$ связано с удалением “слабосвязанного” кислорода, т.е. с нарушением под воздействием реакционной среды стехиометрии по кислороду, наличие которого обуславливает СП-свойства керамики. Иначе говоря, удаление кислорода в результате взаимодействия как с метанолом, так и образующимися альдегидом и СО вызывает переход орторомбической СП-фазы в тетрагональную, не обладающую сверхпроводимостью. Возрастание $I_{Cu^{2+}}$ с повышением температуры реакции выше 573 К, по всей видимости, связано с участием в реакции кислорода решетки. Полученные результаты позволяют заключить, что имеющиеся и образующиеся на поверхности фазы “123” некоторые примесные фазы не только влияют на каталитические свойства этой системы, но и предохраняют ее от разрушения, выполняя роль своеобразных протекторов, так как само соединение Y123 в отсутствие примесных фаз под воздействием реакционной среды практически полностью деградирует в результате выхода в приповерхностные слои бария с последующим образованием соответствующего карбоната.

Глава XII. Сравнительная каталитическая активность некоторых катализаторов в изученных окислительных реакциях

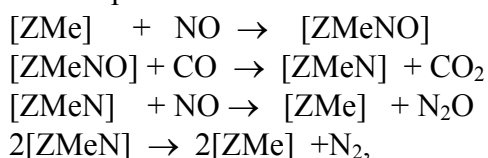
Из всех медных контактов в реакциях глубокого и парциального окисления спиртов достаточно широко изучены меднооксидные катализаторы и установлено, что при окислении первичных спиртов реализуется последовательная схема образования CO_2 через альдегид с меньшим числом атомов углерода с одновременным отщеплением CO .

По полученным нами данным цеолиты с ПМ имеют узкий и низкотемпературный интервал реакции окислительного дегидрирования (рис.20), наибольшей удельной каталитической активностью в отношении ацетальдегида обладают серебряные формы (рис.20, кривые 6 и 8), наибольшую суммарную активность и селективность в глубоком окислении проявляет медьсодержащая форма цеолита Y. На оксидных системах Y123 и Bi2122 температурный интервал конверсии до альдегида более широкий и смещен в область высоких температур (рис.20, кривые 2 и 3). Данные рисунка явственно подтверждают, что определяющую роль в окислительном катализе играют катионы ПМ. На примере CuNaY образцов показано, что не только природа и количество замещающего катиона, но и его состояние в матрице цеолита, которое, в свою очередь, зависит от условий ионного обмена и термообработки, в значительной степени определяют направление и глубину каталитического процесса - мостичные структуры ионов меди с нерешеточным кислородом, образовавшиеся в результате гидролиза исходной соли при ионном обмене с $\text{pH}=5$, обуславливают высокую каталитическую активность в полном окислении этанола. Подвижность и реакционную способность кластеров меди увеличивает также дополнительная координация ионов меди молекулами реагентов. Медьсодержащий цеолит, приготовленный из аммиачного комплекса при $\text{pH}=10$, содержит катионы меди, координированные молекулами аммиака за счет его большей координационной способности по сравнению с OH -группами, что препятствует образованию мостичных структур.

Термообработка ведет к расселению изолированных катионов меди по более высоксимметричным позициям – SII и SI' в Y цеолитах и предпочтительно в B и C каналах клиноптилолита. Под влиянием молекул спирта при температурах реакции ионы меди, локализованные в содалитовых полостях в SII' мигрируют в большие полости – участки SIII в Y цеолитах и большие каналы A клиноптилолита и достраивают координацию до октаэдрической на счет молекул этанола. Т.е., активными центрами каталитического окислительного превращения спиртов на медных цеолитах в значительной степени являются изолированные ионы Cu^{2+} , ведущие парциальное и глубокое окисление посредством взаимодействия адсорбированного на катионах спирта с кислородом из газовой фазы, а также с участием мостичного кислорода кластеров меди.

Каталитическая активность Y123 обусловлена наличием одинаковых по силе активных центров – ассоциатов ионов меди с кислородом. Для ВТСП это представляет собой либо $-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$ цепи, либо плоскости CuO_2 , лишенные подвижности в отличие от цеолитов, но способные менять свою координацию вследствие потери или поглощения “слабосвязанного” кислорода, восполняемого в ходе реакции кислородом из газовой фазы.

Для реакции взаимодействия монооксидов азота и углерода на цеолитных катализаторах предложена приблизительная схема механизма реакции:



где $[\text{ZMe}]$ – ион ПМ, связанный с цеолитной решеткой.

Таким образом, конверсия NO и CO осуществляется через образование нитрозильного комплекса с катионом ПМ и последующим восстановлением монооксидом углерода.

Выводы:

1. Проведено исследование окислительного дегидрирования этанола на синтетических цеолитах типа Y и ZSM-5 и впервые на природном цеолите в исходной, декатионированной и катионмодифицированных формах. Исследованы влияние природы катиона (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , H^+) и структуры на активность и селективность катализатора и направление конверсии спирта. Активность цеолитных катализаторов и направление конверсии спирта существенно зависят от природы обменного катиона и в меньшей степени от структуры цеолита и условий реакции: температуры, соотношение реагентов и времени контакта;
2. Установлено, что при превращении этанола на катионных формах Y цеолита протекают параллельные и последовательные реакции: внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация, парциальное и полное окисление; их соотношение определяется природой катиона – на AgNaY возрастает активность в отношении парциального окисления и практически не происходит образование этилена, CuNaY ведет только полное окисление. Активность и селективность цеолита типа Y по ацетальдегиду уменьшается в ряду: $\text{AgNaY} > \text{CoNaY} > \text{NiNaY} > \text{NaY} > \text{CuNaY}$. Активными центрами окислительных превращений являются изолированные катионы и их ассоциаты - кластеры;
3. На модифицированных клиноптилолитах окислительное дегидрирование представляет собой совокупность последовательных и параллельных процессов. На всех формах клиноптилолита (CL) протекает внутримолекулярная дегидратация, парциальное и полное окисление и не имеет места межмолекулярная дегидратация, что связано со структурными особенностями CL. Установлены следующие ряды активности: по ацетальдегиду: $\text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;
в реакции полного окисления: $\text{CuCL} > \text{AgCL} > \text{CoCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;
в реакции внутримолекулярной дегидратации: $\text{CoCL} > \text{AgCL} > \text{CuCL} > \text{CL} > \text{NiCL}$;
4. Установлено, что каталитическое превращение спиртов на цеолитах является процессом прогнозируемым и управляемым. Направление окислительного процесса и увеличение выхода целевых продуктов можно регулировать введением различных обменных катионов в каркас цеолита и варьированием условий эксперимента;
5. Введение соединения основного характера - аммиака способствует резкому увеличению активности в полном окислении спирта и образующихся промежуточных продуктов – ацетальдегида, эфира или этилена, и подтверждает определяющую роль катионов ПМ в каталитическом окислении этанола. Это может быть связано с образованием новых, более сильных активных центров – обратимых комплексов $[\text{Me}(\text{II})(\text{NH}_3)_n\text{O}_2]^{2+}$ - один комплекс на большую полость для Y цеолита. Кроме этого, окислительная активность может быть связана и с существованием двух типов реактивного кислорода в цеолитной структуре – молекулярный кислород, адсорбированный на модифицированном центре, внещелочной мостиковый кислород, высвобождающийся при разрушении катионных ассоциатов в больших полостях под влиянием аммиака;
6. Высокая активность H_Y, полученного через аммонийную форму, в дегидратации спирта обусловлена брэнстедовской кислотностью. По своим свойствам в окислительном дегидрировании Y цеолит существенно отличается от узкопористого клиноптилолита. Наблюдается та же тенденция, что и для катионных форм – в силу структурных особенностей HCL является более селективным в отношении продуктов парциального окисления – практически не протекает межмолекулярная дегидратация спирта;

7. Проведены исследования по ионообменной сорбции Sr^{2+} и Cs^+ на исходных CL Грузии и Армении и впервые облученных образцах CL(Ar), а также полученных нами декатионированной и кальциевой формах в статических и динамических условиях. Были изучены влияние степени зёрнения, температуры предварительной обработки цеолитов, концентрации и объема промывного раствора на степень обмена, рассчитаны обменная емкость, коэффициенты сорбции и распределения. Найдено, что наиболее активными ионообменниками в отношении стронция является модифицированный ионами кальция после предварительной кислотной обработки CL(Ar), но обменная емкость по цезию остается практически постоянной.
8. Изучение CL-туфа методом ЭПР осложняется присутствием в образцах примесей магнитных минералов. Наблюдаемый секстет в спектре CL(Ar) обусловлен присутствием примесных ионов марганца. Установлено, что исходная форма CL (Ar) содержит также ионы никеля и железа. В спектрах природных цеолитов Грузии наблюдается широкий сигнал с $g=4.31$, принадлежащий изолированным ионам Fe^{3+} в тетраэдрической координации;
9. Кислотная обработка соляной кислотой по данным ЭПР обуславливает удаление примесей парамагнитных ионов из образцов CL Армении и Грузии – наблюдается практически полное исчезновение сигналов. Кислотная обработка после предварительной калиевой не вызвала полное удаление нецеолитных примесей из-за блокировки введенными ионами K^+ входных каналов, в которых могут находиться парамагнитные оксидные примеси;
10. Ионы Mn^{2+} во внутрикристаллических полостях CL находятся в октаэдрическом окружении молекул воды, а при дегидратации их лигандное окружение меняется - они связываются с решеточным кислородом с аксиально искаженной симметрией. Щелочная обработка раствором КОН и последующая кислотная обработка MnCL показали, что ионы Mn^{2+} , прочно закрепляясь в каналах цеолита, практически не участвуют в ионном обмене. В структуре цеолита ионы Mn^{2+} по-прежнему остаются в виде подвижных гексааквакомплексов. При введении Mn^{2+} в K-содержащую форму в обмене принимают участие нелокализованные, находящиеся в каналах A и доступные для молекул воды катионы ЦМ. Т.е., после калиевой обработки ионы ПМ и при дегидратации не могут полностью координироваться с кислородом решетки и остаются практически в виде аквакомплексов;
11. По полученным ЭПР данным ионы меди в гидратированном CuCL находятся в виде гексааквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и квадратной пирамиды или плоского квадрата. При дегидратации CuCL аквакомплексы распадаются и ионы Cu^{2+} связываются с кислородом каркаса цеолита. В зависимости от условий ионного обмена ионы Cu^{2+} в клиноптилолитах стабилизируются в виде кластеров или изолированных ионов.
12. Проведены синтез и физико-химическое исследование высокотемпературной сверхпроводящей керамики типа Y-Ba-Cu-O и Bi-Sr-Ca-Cu-O. Изучено влияние изменения состава исходных компонентов, способа получения, времени и температуры отжига на их электрофизические свойства. Установлено, что замена реагентов не оказывает существенного влияния на температуру и ширину перехода, но меняется фазовый состав. Наилучшие сврхпроводящие параметры получены для образцов, синтезированных термолизом шихты из расплава аммония. Достаточным временем отжига при максимальной температуре для Y123 является 10-12 часов; для Bi-вой с увеличением температуры отжига сверхпроводящие свойства ухудшаются;
13. Проведено изучение химической дегградации полученных ВТСП-материалов под влиянием воды при различных температурах рН-метрическим методом. Найдено, что результатом гидролиза являются два процесса: выщелачивание ЦЗЭ и потеря кислорода. Образующиеся гидроксиды бария, стронция и кальция, накапливаясь в

- объеме и мигрируя к поверхности, легко распадаются под действием CO_2 с образованием карбонатов и CuO , которые блокируют проводимость керамики. Вместе с тем Bi -содержащие структуры проявляют по сравнению с Y -выми большую устойчивость к влаге, что объясняется различиями кристаллической структуры;
14. Изучена химическая деградация полученных ВТСП-материалов под влиянием диоксида углерода в каталитическом режиме. Найдено, что взаимодействие ВТСП составов Y123 и Bi2212 с CO_2 приводит к образованию на поверхности твердофазных образцов карбонатов ЩЗЭ. С увеличением температуры до 373К и тем более до 673К поглощение CO_2 Y123 резко возрастает, в то время как для Bi2212 эта зависимость проходит через минимум, что можно объяснить образованием на поверхности ВТСП слоя карбонатов двух ЩЗЭ (SrCO_3 и CaCO_3), затрудняющих дальнейшую диффузию CO_2 в объем сверхпроводника;
 15. Впервые проведено исследование каталитической активности ВТСП-оксидов типа Y123 и Bi2212 в реакциях окислительного дегидрирования C_1 - C_2 спиртов. Установлено, что на сверхпроводящих купратах не протекает дегидратация спиртов, Y123 проявляет значительную активность и селективность в окислительном превращении спиртов - конверсии метанола и этанола до соответствующих альдегидов и в полном окислении. Активность Bi2212 образцов почти в три раза ниже.
 16. Сравнение каталитической активности медьсодержащих цеолитов и сверхпроводящих купратов позволяет заключить, что активность и селективность этих катализаторов в окислительном дегидрировании $\text{C}_1 - \text{C}_2$ спиртов определяются природой, зарядным состоянием и лигандным окружением катиона меди. Значительное влияние на направление реакции и степень конверсии оказывают структура и химический состав матрицы, а также места локализации, обеспечивающие окружение катионов ПМ.
 17. Разработана модель установки очистки сточных вод от радионуклидов цезия и стронция на основе отстойника, работающего в статическом режиме, состоящего из двух вертикально расположенных одна под другой последовательных камер со съемными контейнерами, заполняемыми периодически заменяемым адсорбентом.