

В. Ф. КОНОНЮК, А. И. САРАХОВ, академик М. М. ДУБИНИН

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТА NaA ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ

Фундаментальное значение для теории адсорбции имеет исходное допущение об инертности или изменяемости адсорбента при адсорбции. При предположении об инертности адсорбента роль твердого тела сводится только к созданию потенциального поля, обуславливающего адсорбцию. Этот случай обычно реализуется при адсорбции газов и паров на непористых и практически также для относительно крупнопористых адсорбентов, не растворяющих адсорбируемые вещества. Однако при предельном развитии пористости адсорбентов, когда поры становятся соизмеримыми с размерами адсорбируемых молекул, т. е. для микропористых адсорбентов, все молекулы адсорбента уже принимают участие во взаимодействии с адсорбируемыми молекулами. Поэтому понятие об инертности теряет смысл для микропористых адсорбентов. В работе (1) были сформулированы на строгом термодинамическом языке качественные различия между адсорбцией на непористых и микропористых адсорбентах.

В последние годы опубликованы исследования, в которых изучалось изменение таких свойств адсорбентов при адсорбции, как линейные размеры (2-4), механическая прочность (5), электропроводность (6, 7) и диэлектрическая проницаемость (8, 9).

В качестве объекта настоящих исследований использовали типичный микропористый адсорбент — цеолит NaA, синтезированный Я. В. Мирским в форме гранул, представляющих собой сростки кристаллов, не содержащих связующих веществ (10). Исследование проводилось на обычной вакуумной установке с сорбционными весами чувствительностью $1,85 \cdot 10^{-5}$ г. В сорбционной трубке рядом с весами помещался несколько видоизмененный dilatометр конструкции П. Г. Стрелкова (11) чувствительностью $1,75 \cdot 10^{-5}$ мм. Образцы цеолита в dilatометре и на весах находились в одной температурной зоне и перед проведением адсорбции дегидратировались в течение 10—12 час. при 400°C до достижения остаточного давления $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. и прекращения изменения веса. При проведении опытов давление паров воды вылось до 0,1 мм не измерялось, а относительная деформация цеолита относилась к величине адсорбции, определяемой по привесу на весах. В области больших давлений дополнительно измерялось давление по U-манометру и определялась изотерма. Такое объединение dilatометра с весами в одной сорбционной установке позволяет получать деформацию адсорбента как функцию степени заполнения сорбционного пространства адсорбатом. Зависимость деформации цеолита NaA от степени заполнения сорбционного пространства водой при 22° представлена на рис. 1, а. Величина адсорбции выражалась среднестатистическим числом молекул воды, приходящихся на одну большую полость цеолита NaA.

Прежде всего следует отметить, что полученная нами кривая *a* имеет несколько необычную форму. До величины адсорбции в 6 молек./полость (3,5 ммол/г) цеолит расширяется примерно до 0,2%. При дальнейшем росте заполнения до 16 молек./полость (10 ммол/г) цеолит сжимается, причем линейные размеры его уменьшаются на 0,2% от первоначальной длины. Последующая адсорбция до 15 ммол/г, соответствующая $P/P_s =$

$\approx 0,85$, приводит к расширению цеолита до 0,4% от первоначальной длины гранулы. По данным (12) на элементарную ячейку дегидратированного цеолита NaA приходится 12 катионов Na^+ , 8 из которых локализованы у шестичленных кислородных «окон», ведущих в малые полости, 4 более подвижных Na^+ рентгенографически не локализованы, а статистически распределены в большой полости. Как активные центры катионы в цеолите энергетически неоднородны. Более активными центрами адсорбции, по-видимому, являются 4 нелокализованных Na^+ , в то время как остальные 8 Na^+ являются менее активными центрами. Исходя из этого, можно предположить, что расширение цеолита при заполнении 6 молекул воды на полость соответствует преимущественной адсорбции на 4 нелокализованных Na^+ . После того как произойдет блокировка более активных центров, начинается преимущественная адсорбция на менее активных центрах (8 Na^+) до величины адсорбции в 16 молек./полость, в результате чего цеолит сжимается. После блокировки молекулами воды всех Na^+ в дальнейшем происходят заполнение оставшегося свободного пространства полостей цеолита, полимолекулярная адсорбция на гранях кристаллов и капиллярная конденсация в местах контактов кристаллов, при которых цеолит снова расширяется.

Изложенные выше явления деформации цеолита NaA при его гидратации в общем случае могут определяться как изменениями, происходящими при гидратации внутри кристаллов, так и в контактах между ними. Наиболее вероятно, что определяющее значение в деформации цеолита при гидратации имеют явления, происходящие внутри кристаллов. В пользу этого предположения говорят данные об изменении других физических свойств цеолита NaA при адсорбции воды, полученные другими авторами. На рис. 1 показаны изменения электропроводности (б) (7), теплоты адсорбции (в) (13) и диэлектрической изотермы (г) (8). Авторы работ (7, 13, 8) объясняли эти изменения, исходя из адсорбции воды цеолитом NaA на двух видах активных центров, представляющих собой Na^+ , в различных положениях решетки кристалла. Из кривых рис. 1 видно, что при заполнении полостей цеолита молекулами воды, соответствующих изменениям характера деформации цеолита в максимуме и минимуме кривой а, претерпевают резкие изменения и другие физические свойства цеолита. Данное предположение подтверждается следующим. Известно (14), что изотермы адсорбции многих веществ на силикатных и алюмосиликатных поверхностях достаточно хорошо совпадают в области мономолекулярной адсорбции, если величины адсорбции относить к единице поверхности этих адсорбентов. Наружная поверхность кристаллов цеолита NaA в основном отличается от поверхности обычных алюмосиликатов или кварца наличием Na^+ . Эти катионы являются адсорбционными центрами, которые практически заполняются при адсорбции воды в области малых равновесных давлений, что объясняется большей энергией взаимодействия молекул воды с Na^+ . Доля внешней поверхности кристаллов цеолита NaA, занятая водой, адсорбированной на Na^+ , составляет около 5% от всей внешней поверхности кристаллов цеолита. Остальная поверхность кристаллов почти не отличается от поверхности кварца. При таком допущении, в соответствии с

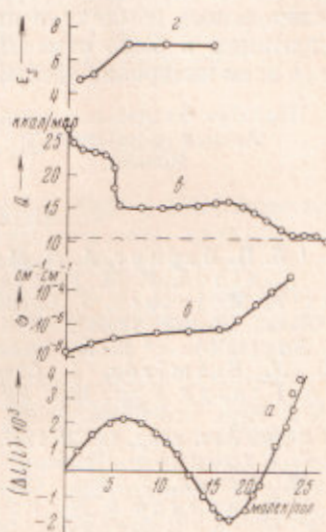


Рис. 1. Изменение физических свойств цеолита NaA при адсорбции воды: а — деформации, б — электропроводности, в — теплоты адсорбции, г — диэлектрической изотермы

изотермой воды на кварце (¹⁵) можно оценить адсорбцию воды на внешней поверхности кристаллов цеолита, отвечающую максимуму и минимуму кривой *a* рис. 1. Это составляет приблизительно 4 и 12% соответственно от величины мономолекулярного слоя. Маловероятно, чтобы при такой малой величине адсорбции на поверхности кристаллов цеолита могли возникнуть такие большие деформации.

Следует заметить, что полученные нами данные не согласуются с результатами работы Баррера и Майера (¹⁶), в которой рентгенографически исследовалось изменение параметра решетки (a_0) в цеолите NaA при его гидратации и было отмечено постепенное увеличение постоянной решетки во всем интервале адсорбции до 0,16%.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Беринг, А. Л. Майерс, В. В. Серпинский, ДАН, 193, 119 (1970).
² E. A. Flood, F. M. Fahran, *Canad. J. Chem.*, 41, 1703 (1963). ³ R. S. Haines, R. McIntosh, *J. Chem. Phys.*, 15, 28 (1947). ⁴ R. F. Feldman, *Canad. J. Chem.*, 48, 287 (1970). ⁵ А. Т. Слепнева, Б. А. Липкинд, *Колл. журн.*, 32, 251 (1970). ⁶ R. McIntosh, R. S. Haines, *J. Chem. Phys.*, 15, 17 (1947).
⁷ D. N. Stamires, *J. Chem. Phys.*, 36, 3174 (1962). ⁸ В. М. Федоров, Б. А. Глазун и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1964, 1930; 1966, 1129. ⁹ V. Morris, *J. Phys. and Chem. Solids*, 30, 73 (1969). ¹⁰ Я. В. Мирский, В. Г. Головкин и др., *Авт. свид. СССР 173719*, *Бюлл. изобр.* № 16 (1965). ¹¹ И. И. Лифанов, П. Г. Стрелков, *Приборы и техн. эксл.*, № 5, 76 (1960). ¹² T. V. Reed, D. W. Bresck, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5972 (1956). ¹³ М. М. Дубинин, А. А. Исирикян и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 2355. ¹⁴ А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, *ЖФХ*, 29, 904 (1955). ¹⁵ А. И. Сахаров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1956, 150. ¹⁶ R. M. Barrer, W. M. Meier, *Trans. Farad. Soc.*, 54, 1074 (1958).