

С. С. ХВОЩЕВ, С. П. ЖДАНОВ, М. А. ШУБАЕВА

ИЗОСТЕРИЧЕСКИЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбции CO₂ И NH₃ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА L

(Представлено академиком М. М. Дубининым 27 VII 1970)

Структура калиевого цеолита L, как это недавно было показано в ⁽¹⁾, образована ориентированными вдоль оси C колоннами, построенными из канкринитных блоков. Колонны связаны друг с другом таким образом, что между ними остаются широкие каналы, направленные параллельно этой же оси. Диаметры их составляют около 8 Å и определяются размерами 12-членных колец тетраэдров. Каждый из каналов полностью изолирован от всех соседних и даже самые малые адсорбирующиеся молекулы не имеют возможности путем внутренней диффузии переходить из одного канала в другой. Только часть находящихся в решетке катионов K⁺ может непосредственно контактировать с адсорбируемыми в каналах молекулами и эта часть может быть полностью обменена на другие катионы. В связи с особенностями структуры цеолит L является весьма интересным объектом для исследований адсорбции, теплот адсорбции и адсорбированных взаимодействий. Между тем имеется всего одна работа ⁽²⁾, где были получены изотермы и изостерические теплоты адсорбции некоторых углеводородов на этом цеолите.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования изостерических теплот адсорбции CO₂ и NH₃ на некоторых катионных формах цеолита L. Обе эти молекулы имеют несимметричное распределение электронной плотности, связанное в случае NH₃ со значительным дипольным моментом, а для CO₂ — с большим квадруполем. Исходный калиевый цеолит L был синтезирован, как описано в ⁽³⁾. Натриево-калиевая форма цеолита L(Na, KL) была получена длительной обработкой 5N NaNO₃ при 90° C и с 100-кратным избытком Na⁺ в растворе, а частично декатионированная форма (H, KL) — обработкой 0,02N HCl. Составы исследованных образцов даны в табл. 1. Вполне обратимые и хорошо воспроизводимые изотермы адсорбции CO₂ и NH₃ были измерены на объемной установке в интервале температур 273—623° K. На каждом образце было снято 12—15 изотерм. Рассчитанные из них изостерические теплоты адсорбции представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, в обоих случаях теплоты адсорбции на Na, K-форме в области небольших заполнений существенно выше, чем на исходном калиевом цеолите. Следовательно, небольшое снижение дисперсионной составляющей взаимодействия молекула — катион при переходе к катиону с меньшим радиусом ⁽⁴⁾, с избытком компенсируется ростом поляризационной и дипольной или квадрупольной компонент. Известно ^(5, 6), что и в случае цеолитов типа X теплоты адсорбции CO₂ и NH₃ для Na-форм тоже несколько выше, чем для калиевых. Из рис. 1 следует также, что заметное превышение теплот адсорбции на Na,

Таблица 1

Составы элементарных ячеек
исследованных образцов

Образцы	[SiO ₂]	[AlO ₂]	K ⁺	Na ⁺
KL	27	9	9,0	—
Na, KL	27	9	5,2	3,8
R, KL	27	7,7	5,0	—

К-формах по сравнению с калиевыми заканчивается, в общем, в одной и той же области заполнения. Это соответствует примерно 3—4 молекулам адсорбата на элементарную ячейку. Из данных табл. 1 видно, что эта величина близка к числу катионов Na^+ в элементарной ячейке цеолита Na, KL. Очевидно, что в случае адсорбции на Na, К-форме наиболее активными центрами являются катионы Na^+ и лишь по мере их использо-

вания начинают проявляться другие адсорбционные центры.

Теплоты адсорбции CO_2 при заполнениях более 3,5 молекул на элементарную ячейку в обеих ионных формах близки, т. е. в условиях, когда практически на каждом ионе Na^+ может адсорбироваться молекула CO_2 , различия во влиянии ионов Na^+ и K^+ перестают ощущаться. В случае же адсорбции NH_3 , сопровождающейся более высокими тепловыми эффектами, это влияние распространяется и на область более высоких заполнений. При этом нужно иметь в виду, что замещение K^+ на Na^+ приводит к некоторому увеличению свободного пространства в каналах цеолита, что может привести к разной плотности упаковки адсорбируемых молекул при одинаковых заполнениях. Выполненная нами оценка этого увели-

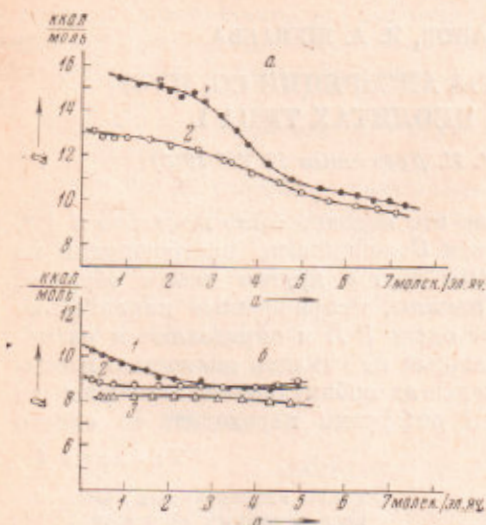


Рис. 1. Изостерические теплоты адсорбции NH_3 (а) и CO_2 (б) на синтетических цеолитах типа L. 1 — Na, KL; 2 — KL, 3 — H, KL.

чения по изотермам адсорбции воды дает около 10%.

Теплоты адсорбции NH_3 на KL и Na, KL превышают теплоты адсорбции CO_2 — это, очевидно, связано с большим вкладом ион-дипольных взаимодействий по сравнению с ион-квадрупольными⁽⁵⁾. Кроме того, следует учитывать и возможность некоторого вклада водородных связей между ассоциирующимися молекулами NH_3 ⁽⁷⁾.

Теплота адсорбции CO_2 на декатионированном цеолите L(H, KL) примерно на 0,6—0,7 ккал/моль ниже, чем на KL, и более чем на 2 ккал/моль ниже, чем на Na, KL, в начальной области заполнения. Снижение адсорбции и теплот адсорбции CO_2 с уменьшением числа катионов в элементарных ячейках цеолитов одного и того же структурного типа является, вероятно, общей закономерностью для многих цеолитов⁽⁸⁻¹⁰⁾. Необходимо, однако, принимать во внимание особенности позиций катионов в цеолите L. По данным⁽¹⁾ из 9 катионов, приходящихся на элементарную ячейку цеолита L примерно 5,4, расположенные внутри колонн, даже в полностью гидратированном цеолите не имеют молекул H_2O в первой координационной сфере. И лишь остальные 3,6 катиона на элементарную ячейку статистически распределены между 6 восьмичленными окнами стенок каналов, находясь в этом случае в непосредственном контакте с молекулами воды.

Как видно из табл. 1, натриево-калиевая форма цеолита L, полученная нами в достаточно жестких условиях обмена, содержит еще около 5,2 катиона K^+ на элементарную ячейку. В декатионированной форме, несмотря на частичное деалюминирование, еще осталось 5 катионов K^+ на элементарную ячейку из 9 (см. табл. 1). Таким образом, около 5,0—5,2 катионов K^+ на элементарную ячейку цеолита L, вероятно, полностью блокированы атомами кислорода решетки и поэтому неспособны к ионообмену. Примерно такое же количество катионов K^+ осталось незаме-

ценным в натриево-калиевой форме, исследованной в ⁽¹⁾. Вклады катионов, неспособных к ионообмену в энергию адсорбции вряд ли могут быть заметными и, таким образом, поверхность исследованного нами образца Н, КL можно рассматривать как практически полностью лишенную катионов. Подтверждение этому можно найти в сопоставлении теплоты адсорбции CO₂ на Н, КL, определенной нами с теплотой адсорбции CO₂ на декатионированной поверхности Н-морденита, найденной в ⁽¹¹⁾ (см. табл. 2). В последнем случае начальное значение теплоты адсорбции оказалось даже значительно большим, чем на Н, КL. Это превышение может быть связано с меньшими размерами каналов у морденита, что должно

Таблица 2

Величины вкладов специфических и неспецифических взаимодействий в энергию адсорбции CO₂ и NH₃ цеолитами (в ккал/моль)

$Q_{\text{общ}}$ — теплота адсорбции при $\theta \rightarrow 0$

Цеолиты	CO ₂			NH ₃		
	общая	специфическая	неспецифическая	общая	специфическая	неспецифическая
KL	9,0	4,1	4,9	13,1	8,7	4,4
Na, KL	10,7	5,8	4,9	16,0	11,6	4,4
H, KL	8,2	3,3	4,9	—	—	—
NM	11,1	4,3	6,7	—	—	—

приводить к росту дисперсионной компоненты взаимодействия молекул CO₂ с атомами O решетки. Для выделения вкладов специфических и неспецифических взаимодействий при адсорбции CO₂ и NH₃ на исследованных образцах цеолитов типа L, можно воспользоваться методом, предложенным в ⁽¹¹⁾. Поскольку в литературе не имеется данных по теплотам адсорбции каких-либо симметричных молекул на натриево-калиевых и декатионированных цеолитах типа L, пришлось допустить, что величины вкладов неспецифических взаимодействий для всех наших образцов такие же, как для цеолита L, исследованного в ⁽²⁾. Оцененные таким образом вклады специфических и неспецифических взаимодействий для цеолитов L и Н-морденита приведены в табл. 2. Эти данные показывают, что сильное превышение теплоты адсорбции CO₂ на Н-мордените по сравнению с Н, КL обязано главным образом росту энергии неспецифического взаимодействия. Из этих сопоставлений следует, что поверхность каналов частично декатионированного цеолита Н, КL, по-видимому, действительно полностью лишена катионов.

Несколько непонятным остается ход теплоты адсорбции CO₂ на цеолите KL. Здесь и в самой начальной области заполнения, где должна идти адсорбция на доступных катионах K⁺ и в области заполнения, превышающих 1 молекулу на катион, теплота адсорбции лишь очень мало изменяется и составляет 8,8—9,0 ккал/моль. С другой стороны, переход от KL к декатионированной поверхности Н, КL сопровождается лишь весьма незначительным снижением теплоты адсорбции. Наконец, вклад специфических взаимодействий в случае KL даже ниже, чем для полностью декатионированной поверхности Н-морденита (табл. 2). Все это как будто указывает на то, что в цеолите KL даже те катионы K⁺, которые способны к ионообмену, вряд ли вносят существенный вклад в энергию адсорбции CO₂. По данным ⁽¹⁾, эти катионы расположены в восьмигранных кольцах на стенках каналов, имея в первой координационной сфере в гидратированном цеолите, наряду с двумя молекулами H₂O, еще 6 атомов O решетки. Не исключена возможность того, что по мере дегидратации эти катионы могут втягиваться в восьмигранные кольца, занимая энергетически более выгодные положения. Возможность обратного процесса при адсорбции будет определяться энергией взаимодействия данного катиона

с молекулой адсорбата. В случае взаимодействия CO_2 — K^+ эта энергия может оказаться недостаточной и катионы при адсорбции будут оставаться втянутыми в кольца. Более сильные взаимодействия при адсорбции CO_2 на Na, KL и NH_3 на обоих образцах могут привести уже к некоторому смещению положений катионов, делающему возможным их непосредственный контакт с адсорбируемыми молекулами.

Таким образом, наблюдающиеся различия в ходе теплот адсорбции CO_2 и NH_3 на натриевой, калиевой и декатионированной формах цеолита L находят объяснение в связи с особенностями распределения катионов в решетке цеолита типа L и изменениями вкладов специфических и неспецифических взаимодействий при изменении природы катиона и декатионировании.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
21 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Barrer, H. V. Villiger, Zs. Kristallogr., 128, 352 (1969). ² R. M. Barrer, J. A. Lee, Surf. Sci., 12, 2, 341 (1968). ³ С. П. Жданов, Б. Г. Новиков, Изв. АН БССР, № 1, 44 (1966). ⁴ В. Босачек, ДАН, 168, № 1, 126 (1966). ⁵ R. M. Barrer, R. M. Gibbons, Trans. Farad. Soc., 61, 948 (1965). ⁶ R. M. Barrer, R. M. Gibbons, Trans. Farad. Soc., 59, 2569 (1963). ⁷ Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1404. ⁸ R. M. Barrer, B. Coughlan, Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. London, 1968, p. 141. ⁹ R. M. Barrer, B. Coughlan, Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. London, 1968, p. 241. ¹⁰ С. С. Хвощев, С. П. Жданов и др., ЖФХ, 42, 1, 171 (1968). ¹¹ R. M. Barrer, J. Coll. Interf. Sci., 21, 4, 415 (1966).