

УДК 541.183

ХИМИЯ

И. В. МИШИН, А. Л. КЛЯЧКО-ГУРВИЧ, Т. Р. БРУЕВА,
А. М. РУБИНШТЕЙН

АДСОРБЦИЯ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫМИ МОРДЕНИТАМИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 17 VII 1972)

Деалюминирование существенно изменяет адсорбционные и каталитические свойства цеолитов. Удобным объектом для выяснения основных закономерностей деалюминирования является морденит, поскольку высокая кислотоустойчивость этого цеолита дает возможность удалять большую часть алюминия без разрушения кристаллического каркаса. Одним из методов, позволяющих исследовать различные типы адсорбционных центров, а также их доступность для адсорбируемых молекул, является адсорбционная калориметрия. Проведенное ранее микрокалориметрическое изучение адсорбции бензола фожазитами ⁽¹⁾ показало, что теплоты адсорбции бензола представляют собой величины, чувствительные к природе адсорбционных центров. Деалюминированные мордениты, подобно фожазитам, катализируют ряд реакций органических веществ, поэтому представляло существенный интерес провести микрокалориметрическое изучение адсорбции бензола на серии морденитов с различной степенью деалюминирования.

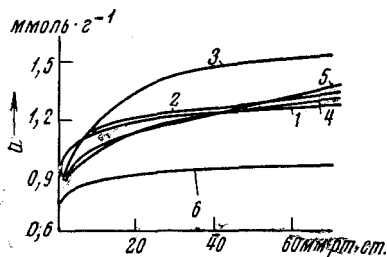


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола деалюминированными морденитами. 1 — ДМ-12,6; 2 — ДМ-16,7; 3 — ДМ-23,0; 4 — ДМ-48; 5 — ДМ-73; 6 — HNaM-94%

В качестве исходного материала был использован синтетический морденит состава $\text{Na}_{6,7}\text{H}_{1,3}\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$. Деалюминированные мордениты ДМ-12,6; ДМ-16,7; ДМ-23; ДМ-30, ДМ-48; ДМ-73 (цифры соответствуют отношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) были приготовлены кислотной обработкой натриевой формы или водородной формы, прогретой при различных температурах ⁽²⁾. Кроме того, термическим разложением аммонийной формы был получен декатионированный образец (HNaM-94%) со степенью декатионирования 94%. Измерения теплот адсорбции проводили при 30° в микрокалориметре типа Кальве, соединенном с адсорбционной установкой. Методика эксперимента подробно описана в работе ⁽¹⁾.

1. Адсорбция бензола деалюминированными морденитами. На рис. 1 приведены изотермы адсорбции бензола деалюминированными морденитами, а также декатионированным образцом. Показано, что при деалюминировании адсорбционная емкость по бензолу увеличивается по сравнению с водородной формой, причем значительное увеличение емкости наблюдается уже при удалении даже небольшого количества алюминия. Эти данные дают возможность рассмотреть вопрос о расположении ионов алюминия в решетке морденита. В структуре морденита (рис. 2) имеется четыре положения для ионов кремния и алюминия. При расшифровке структуры Майер ⁽³⁾ из общих кристаллохимических соображений предположил, что алюминий занимает половину положений ⁽¹⁾.

Однако такое предположение не согласуется с полученными нами данными. Удаление алюминия из положения (1) не должно было бы привести к заметному увеличению адсорбции бензола, поскольку объем большого канала увеличился бы при этом на объем, занимаемый одним AlO_4 -тетраэдром. В то же время полученные данные легко объяснить, если предположить, что при деалюминировании в первую очередь удаляются ионы алюминия из положения (4), т. е. ионы, которые входят в четырехчленные кольца, разделяющие соседние ниши. Разрушение даже сравнительно небольшого числа таких колец присоединяет объем ниш к объему большого канала и может привести к заметному увеличению адсорбции. Действительно, при этом молекулы бензола могут располагаться плоскостью кольца перпендикулярно оси C , в то время как в водородной форме они могут располагаться только параллельно оси C . Такое расположение молекул бензола подтверждается простым расчетом.

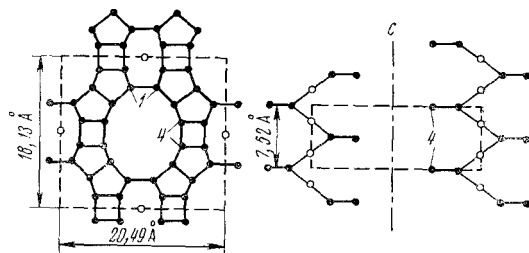
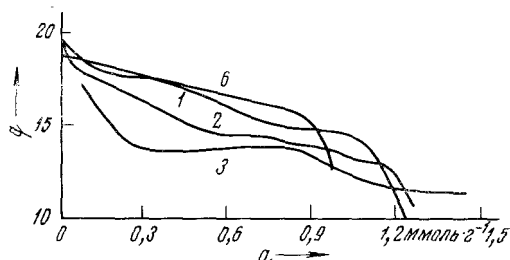


Рис. 2. Схема структуры морденита: слева — проекция в направлении больших каналов, справа — сечение вдоль большого канала. 1 и 4 — позиции алюминия

На одну элементарную ячейку (э.я.) водородной формы, полученной термическим разложением ННМ, приходится 2,6 молекулы бензола, а при деалюминировании (ДМ-23) эта величина увеличивается до 3,95. Поскольку на каждую э.я. приходится 15,04 Å длины большого канала, каждая молекула бензола при максимальном заполнении занимает 5,8 Å длины канала в водородной форме и 3,8 Å в деалюминированном мордените, что приблизительно равно диаметру и толщине молекулы бензола соответственно. Следовательно, молекулы бензола и других ароматических соединений могут располагаться в больших каналах морденита только в один ряд, что исключает возможность встречной диффузии и ограничивает вероятность протекания каталитических реакций с участием таких молекул во внутрикристаллическом объеме. Конечно, высказанное предположение о локализации алюминия в местах (4) относится только к части ионов алюминия. Алюминий может занимать и другие кристаллографические позиции, в частности, места, указанные Майером.

Рис. 3. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции (q , ккал·моль $^{-1}$) бензола от заполнения морденита с различной степенью деалюминирования. Обозначения те же, что на рис. 1



2. Теплоты адсорбции бензола. На рис. 3 приведены экспериментальные данные, показывающие зависимость дифференциальных теплот адсорбции бензола от степени заполнения на морденитах с различной степенью деалюминирования. Теплоты адсорбции бензола слабо деалюминированным морденитом (ДМ-12,6) практически совпадают с теплотами на декаатионированном образце, что, вероятно, объясняется одинаковой природой адсорбционных центров, образующихся при декаатионировании через разложение аммонийной формы и при непосредственном обмене

не натрия на протон. Начальные теплоты адсорбции на всех образцах практически одинаковы. Заполнение каналов по-разному сказывается на теплотах адсорбции для образцов ДМ-12,6, ДМ-16,7 и ДМ-23. Так, дифференциальные теплоты адсорбции на слабо деалюминированном образце сравнительно мало меняются с заполнением, а у образцов ДМ-16,7 и в особенности ДМ-23 падение теплот с заполнением происходит более резко. Это указывает на уменьшение числа адсорбционных центров, характерных для водородной формы. Такими центрами являются, очевидно, гидроксильные группы или дегидроксилированные структуры, содержащие нон-алюминия, число которых уменьшается в ходе деалюминирования. В области средних заполнений теплота адсорбции на образце ДМ-23 не зависит от количества адсорбированного бензола. Учитывая невысокие значения этих теплот, можно предположить, что адсорбция в этой области происходит на однородных звеньях кремнекислородного каркаса, не содержащих сильных адсорбционных центров. На образцах с большими степенями деалюминирования теплоты адсорбции совпали с теплотами, полученными на образце ДМ-23, где степень деалюминирования не превышала 60%. Такое совпадение теплот адсорбции, возможно, объясняется тем, что все три образца (ДМ-23, ДМ-48 и ДМ-73) были получены кислотной обработкой водородной формы, прогретой при 650°. При таком прогревании алюминий, вероятно, выходит из тетраэдрической координации ⁽⁴⁾ и структура стабилизируется образованием новых Si—O—Si связей. Дальнейшая кислотная обработка, при которой удаляется большая часть алюминия, не оказывает существенного влияния на адсорбционные центры морденита, сформированные уже на стадии прогрева. По-видимому, это и может явиться причиной близости теплот адсорбции трех исследованных образцов. Возможно также, что совпадение теплот адсорбции на этих образцах объясняется расположением молекул бензола плоскостью кольца перпендикулярно вертикальной оси канала. При таком расположении природа адсорбционных центров меньше влияет на теплоту адсорбции.

Таким образом, в процессе деалюминирования в мордените уменьшается количество ионов алюминия, способных образовывать люисовские кислотные центры. Кроме того, число гидроксильных групп, определенное нами по кривым термогравиметрического анализа этих же образцов, падает с увеличением глубины деалюминирования. Следовательно, трудно ожидать, что деалюминирование будет приводить к появлению новых каталитически активных центров и к увеличению каталитической активности морденитов. С подобными выводами хорошо согласуются результаты определения каталитической активности деалюминированных морденитов в импульсном микрореакторе. Величина начальной активности в реакциях крекинга кумола ⁽⁵⁾ и диспропорционирования толуола ⁽⁶⁾ уменьшается по мере деалюминирования. Однако, как отмечается в работах ^(5, 6), при деалюминировании каталитическая активность не только уменьшается, но и становится более стабильной. Этим, вероятно, объясняется увеличение активности при небольших степенях деалюминирования, отмечаемое в ряде работ.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Т. Худиев, А. Л. Клячко-Гурвич и др., Изв. АН СССР, сер. химич., 1968, 717. ² W. L. Kranich, Y. H. Ma et al., II Conference on Molecular Sieves Zeolites, 1970, p. 802. ³ W. R. Meier, Zs. Kristallogr., 115, 439 (1961). ⁴ G. T. Kerr, J. Catalysis, 15, 200 (1969). ⁵ H. Bierenbaum, S. Chiramongkol, A. Weiss, J. Catalysis, 23, 61 (1971). ⁶ N. Nakano, J. Nishimura, H. Takahashi, Bull. Japan. Petrol. Inst., 12, 2 (1971).