

УДК 541.183.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ХВОЩЕВ, С. П. ЖДАНОВ

**О ВОЗМОЖНОСТИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ АММИАКА
В КУБООКТАЭДРИЧЕСКИХ ПОЛОСТЯХ ЦЕОЛИТОВ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 8 V 1973)

Вопрос о доступности объема малых (кубооктаэдрических) полостей фожазитов и цеолитов типа А для адсорбции даже таких малых молекул, как молекулы аммиака, пока еще недостаточно ясен. Например, по мнению авторов ⁽¹⁾, кубооктаэдрические полости цеолита не доступны для молекул аммиака, тогда как в ⁽²⁾ предполагается, что молекулы NH_3 могут проникать внутрь кубооктаэдров. При исследовании адсорбции NH_3 на синтетических натриевых фожазитах ⁽³⁾ был обнаружен процесс активированной адсорбции NH_3 , развивающийся при температурах выше $100-120^\circ\text{C}$. Было высказано предположение, что этот процесс связан с диффузией молекул аммиака в кубооктаэдрические полости цеолитов сквозь шестичленные кислородные кольца. В настоящей работе предпринята попытка получить некоторые доказательства правомерности такого предположения.

Величины активированной адсорбции NH_3 оценивались, как и в ⁽³⁾, из сравнения изотерм адсорбции, полученных для одной и той же температуры $T_1 < 100^\circ$, в одном случае путем непосредственного измерения адсорбции при этой температуре на образце цеолита, не находившегося ранее в контакте с NH_3 , а в другом — после предварительного выдерживания образца в атмосфере NH_3 при какой-либо температуре $T_2 > 100^\circ$ и охлаждения цеолита в установке до температуры T_1 .

Возможность диффузии молекул NH_3 в кубооктаэдрические полости цеолитов находит непосредственное подтверждение в исследованиях адсорбции аммиака на основном содалите-цеолите, решетка которого построена только из кубооктаэдров. В ⁽²⁾ указывалось, что молекулы аммиака медленно дифундируют в основной содалит.

Мы исследовали кинетику адсорбции NH_3 на отмытом от избыточной щелочи основном содалите состава $1,06\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,12\text{SiO}_2 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах. Некоторые из полученных кинетических кривых представлены на рис. 1. Величины адсорбции выражены в молекулах NH_3 на кубооктаэдр. Адсорбция NH_3 на этом цеолите идет медленно; при температуре 100° для завершения процесса адсорбции требуется более 100 час. Таким образом, имеется качественная аналогия между кинетикой адсорбции NH_3 в кубооктаэдрах основного содалита и кинетикой процесса активированной адсорбции NH_3 на цеолите NaY , связанном, по нашему предположению ⁽³⁾, также с проникновением молекул NH_3 в кубооктаэдрические полости.

Однако условия диффузии аммиака в кубооктаэдрические полости основного содалита и цеолита NaY должны существенно различаться. В цеолите NaY три из восьми шестичленных окон каждого кубооктаэдра связывают его с гексагональными призмами и, следовательно, не могут быть путями для диффузии молекул адсорбата из больших полостей в кубооктаэдры. В случае основного содалита молекулы адсорбата в принципе могут дифундировать в кубооктаэдры через любое из восьми шестичленных окон. При этом число катионов Na^+ , блокирующих окна кубооктаэд-

ров, для цеолита NaY близко к 4 (4), а в случае исследованного содалита, отмытого от избыточной щелочи, общее число катионов в каждом кубооктаэдре должно быть близко к 3. Наконец, по данным (5), катионы Na^+ в основном содалите не находятся в проемах шестичленных окон, а смешены к центрам кубооктаэдров. В то же время в цеолите NaY катионы, расположенные в позициях II, должны блокировать окна кубооктаэдров. Все это заставляет предполагать, что диффузионное торможение при адсорбции в кубооктаэдрах основного содалита должно проявляться слабее, чем при адсорбции в кубооктаэдрах цеолита NaY .

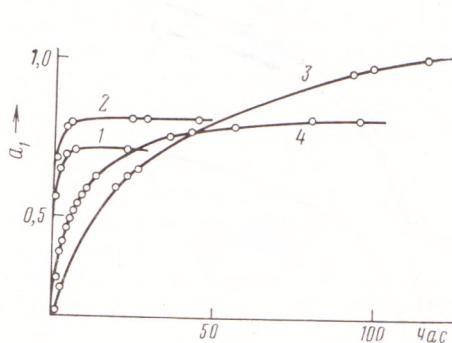


Рис. 1

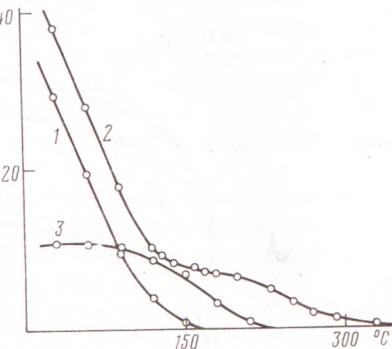


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика адсорбции NH_3 на цеолитах. 1–3 – Na -содалит: 1 – $T=200^\circ\text{C}$, P от 195 до 120 мм рт. ст., 2 – $T=200^\circ\text{C}$, P от 250 до 180 мм рт. ст., 3 – $T=100^\circ\text{C}$, P от 195 до 90 мм рт. ст.; 4 – NaY (активированная адсорбция), $T=200^\circ\text{C}$, P от 195 до 160 мм рт. ст.

Рис. 2. Термодесорбция NH_3 из кристаллов синтетических цеолитов. 1 – NaY (при исключении активированной адсорбции NH_3), 2 – NaY (после активированной адсорбции NH_3), 3 – Na -содалит (в расчете на 8 кубооктаэдров)

Действительно, из данных рис. 1 видно, что адсорбция NH_3 на основном содалите идет относительно быстрее, чем активированная адсорбция NH_3 на цеолите NaY . Предельные же величины активированной адсорбции NH_3 на цеолите Y и адсорбции NH_3 в кубооктаэдрах основного содалита при температуре 200° и близких давлениях по существу совпадают (см. рис. 2, кривые 1, 2 и 4), что, по-видимому, указывает на то, что и активированная адсорбция NH_3 на цеолите NaY обязана диффузии молекул аммиака в кубооктаэдры.

Для цеолита NaY предельная величина активированной адсорбции отвечала в среднем 0,8–0,9 молекулам NH_3 на кубооктаэдр (3). Из рис. 1 видно, что при 100° на исследованном содалите адсорбируется, по-видимому, больше одной молекулы на кубооктаэдр. Из-за чрезвычайно замедленной кинетики при 100° на цеолите NaY не удается получить величину активированной адсорбции NH_3 , сколько-нибудь близких к предельным. Однако из сравнения кинетических кривых при 200 и 180° (3) следует, что при очень длительном выдерживании величина адсорбции при 180° может превысить предел, достигнутый при 200° .

Представления о том, что активированная адсорбция аммиака на цеолитах типа фожазита связана с медленной диффузией молекул внутрь кубооктаэдрических полостей, находят подтверждение и в результатах исследования термической десорбции NH_3 из кристаллов цеолитов.

На рис. 2 представлены кривые десорбции NH_3 из кристаллов цеолитов в зависимости от температуры откачки. При каждой данной температуре откачка образцов продолжалась 4 часа. Первая кривая относится к цеолиту NaY , на котором предварительная адсорбция NH_3 была проведена при комнатной температуре (в этом случае, следовательно, возможность активиро-

ванной адсорбции была полностью исключена). Во втором случае (квадрат 2) этот же цеолит Y предварительно выдерживался около 100 часов контакте с NH_3 при давлении 200 мм рт.ст. и температуре 200° (в этих условиях процесс активированной адсорбции был полностью завершен после чего образец охлаждался в установке до комнатной температуры; термическая десорбция аммиака проводилась при откачке и постепенном повышении температуры так же, как и в первом опыте).

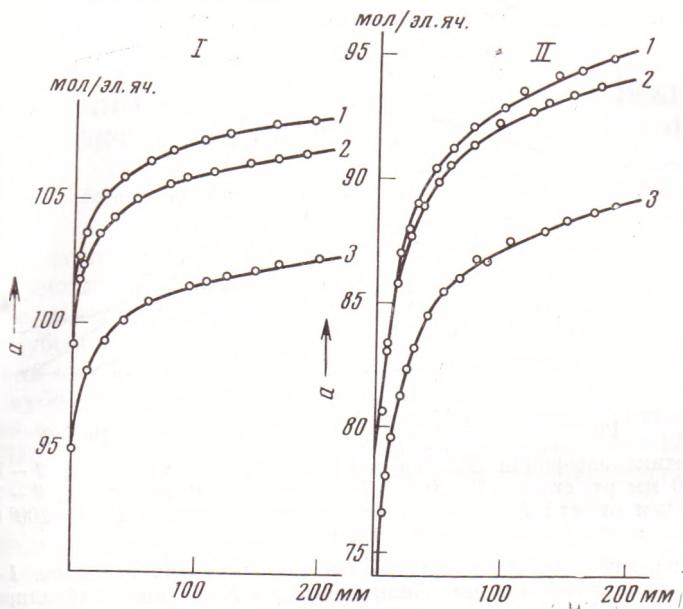


Рис. 3. Изотермы адсорбции N_2 (I) при -196°C и CO_2 (II) при -78°C на цеолите NaY . 1 – исходный образец, 2, 3 – предадсорбировано 7,3 молек. на эл. яч. NH_3 по механизму активированной адсорбции (2) и по обычному механизму (3)

Из рис. 2 видно, что аммиак, адсорбированный при комнатной температуре (кривая 1) может быть полностью удален из кристаллов цеолита уже при 150°. Примерно при этой же температуре адсорбированный NH_3 удаляется и из других цеолитов (морденита и эрионита), для которых процессы активированной адсорбции не имели места (6).

В отличие от этого в кристаллах образца, адсорбировавшего часть аммиака по механизму активированной адсорбции, после откачки при 150° остается еще около 7 молекул NH_3 на элементарную ячейку, что соответствует предельной величине активированной адсорбции, определяемой и адсорбционных изотерм. Эти данные указывают на то, что эти 7 молекул NH_3 , трудно удаляемых из цеолита NaY , могут находиться внутри кубооктаэдрических полостей. Параллельность же термодесорбционных кривых наблюдаемая почти до 150°, указывает, что аммиак, адсорбированный по механизму активированной адсорбции, не десорбируется вплоть до этой температуры, а в этих условиях аммиак десорбируется только из больших полостей. На рис. 2 приведена также кривая 3 для исследованного основного содалита. Содержание аммиака выражено в этом случае в молекулах на 8 кубооктаэдрах (по числу их в элементарной ячейке цеолита Y). Процессы десорбции аммиака из кубооктаэдров основного содалита также затруднены, как и процессы десорбции молекул NH_3 , адсорбированных цеолитом Y по механизму активированной адсорбции. Это также указывает на то, что в обоих случаях десорбция молекул NH_3 происходит из кубооктаэдрических полостей цеолитов. Распространение процесса десорбции на области

более высоких температур для цеолита Y находится в соответствии с тем, что в этом случае диффузионное торможение, как отмечалось выше, из-за большей блокировки входов в кубооктаэдры, должно проявляться в большей степени.

Если исходить из представления, что молекулы NH_3 способны проникать в кубооктаэдры цеолита Y, то можно ожидать, что предадсорбция NH_3 в одном случае только в малых полостях (в кубооктаэдрах), а в другом случае только в больших полостях будет по-разному сказываться на последующей адсорбции более крупных молекул, для которых кубооктаэдры заранее недоступны. Одним из образцов для таких исследований может быть цеолит NaY , исследованный нами и содержащий около 7 молек. на эл.яч. аммиака, предадсорбированных по механизму активированной адсорбции, т. е., по нашему предположению, расположенных в кубооктаэдрах. Образец с таким же содержанием аммиака, предадсорбированного только в больших полостях, легко можно получить путем адсорбции NH_3 при комнатной температуре на свежем цеолите.

Если наши представления о распределении предадсорбированных молекул NH_3 для того и другого случая справедливы, следует ожидать, что эти два образца будут по-разному вести себя по отношению к адсорбции молекул других веществ. В случае, если кубооктаэдры недоступны таким молекулам, наличие в кубооктаэдрических полостях предадсорбированных молекул аммиака не должно приводить к снижению последующей адсорбции, тогда как размещение молекул NH_3 в больших полостях должно, естественно, вызывать снижение последующей адсорбции за счет сокращения сорбционного пространства.

В качестве адсорбатов были выбраны N_2 и CO_2 . Специальными опытами было показано, что CO_2 при -78° и N_2 при -196° практически не адсорбируются на исследованном основном содалите. Следовательно, при этих температурах им должны быть недоступны и полости внутри кубооктаэдров цеолита NaY .

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции N_2 и CO_2 на цеолите NaY , не содержащем NH_3 (кривые 1), содержащем NH_3 в кубооктаэдрах (кривые 2) и содержащем NH_3 в больших полостях (кривые 3). Как и следовало ожидать, наличие молекул NH_3 в кубооктаэдрах мало влияет на последующую адсорбцию N_2 и CO_2 *. Размещение того же количества молекул аммиака в больших полостях приводит к существенному снижению последующей адсорбции как N_2 , так и CO_2 .

Таким образом, можно, по-видимому, считать доказанным, что процесс активированной адсорбции NH_3 на синтетическом цеолите NaY связан с диффузией молекул адсорбата в кубооктаэдры цеолита.

В заключение заметим, что, употребляя термин «активированная адсорбция» для рассматриваемого процесса, мы должны принимать во внимание, что активированным является в этом случае не процесс собственно адсорбции, а процесс диффузии молекул NH_3 в кубооктаэдрические полости цеолита.

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

Поступило
6 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Рабо, К. Л. Энджелл, В. Шомейкер, Сборн. Основы предвидения катализического действия, «Наука», 1970. ² R. M. Vagg, R. M. Gibbons, Trans. Farad. Soc., 59, 2569 (1963). ³ С. С. Хвощев, С. П. Жданов, ДАН, 200, № 5, 1156 (1971). ⁴ G. R. Eulenberg, D. R. Shoemaker, J. G. Keil, J. Phys. Chem., 71, 6, 1812 (1967). ⁵ Т. А. Шишакова, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1303. ⁶ С. С. Хвощев, С. П. Жданов, Кинетика и катализ, 11, 6, 1520 (1970).

* Некоторое снижение адсорбции CO_2 и N_2 в этом случае связано, вероятно, с тем, что часть молекул NH_3 при откачке переходит из кубооктаэдров в большие полости.