

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 <sup>(1)</sup>, кубооктаэдрические полости цеолита не доступны для молекул аммиака, тогда как в <sup>(2)</sup> предполагается, что молекулы  $\text{NH}_3$  могут проникать внутрь кубооктаэдров. При исследовании адсорбции  $\text{NH}_3$  на синтетических натриевых фожазитах <sup>(3)</sup> был обнаружен процесс активированной адсорбции  $\text{NH}_3$ , развивающийся при температурах выше  $100\text{--}120^\circ\text{C}$ . 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  $\text{NH}_3$  оценивались, как и в <sup>(3)</sup>, 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  $\text{NH}_3$ , а в другом — после предварительного выдерживания образца в атмосфере  $\text{NH}_3$  при какой-либо температуре  $T_2 > 100^\circ$  и охлаждения цеолита в установке до температуры  $T_1$ .

Возможность диффузии молекул  $\text{NH}_3$  в кубооктаэдрические полости цеолитов находит непосредственное подтверждение в исследованиях адсорбции аммиака на основном содалите-цеолите, решетка которого построена только из кубооктаэдров. В <sup>(2)</sup> указывалось, что молекулы аммиака медленно диффундируют в основной содалит.

Мы исследовали кинетику адсорбции  $\text{NH}_3$  на отмытом от избыточной щелочи основном содалите состава  $1,06\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,12\text{SiO}_2 \cdot 2,76\text{H}_2\text{O}$  при разных температурах. Некоторые из полученных кинетических кривых представлены на рис. 1. Величины адсорбции выражены в молекулах  $\text{NH}_3$  на кубооктаэдр. Адсорбция  $\text{NH}_3$  на этом цеолите идет медленно; при температуре  $100^\circ$  для завершения процесса адсорбции требуется более 100 час. Таким образом, имеется качественная аналогия между кинетикой адсорбции  $\text{NH}_3$  в кубооктаэдрах основного содалита и кинетикой процесса активированной адсорбции  $\text{NH}_3$  на цеолите  $\text{NaY}$ , связанном, по нашему предположению <sup>(3)</sup>, также с провикновением молекул  $\text{NH}_3$  в кубооктаэдрические полости.

Однако условия диффузии аммиака в кубооктаэдрические полости основного содалита и цеолита  $\text{NaY}$  должны существенно различаться. В цеолите  $\text{NaY}$  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 диффундировать в кубооктаэдры через любое из восьми шестичленных окон. При этом число катионов  $\text{Na}^+$ , блокирующих окна кубооктаэ-

ров, для цеолита NaY близко к 4 <sup>(4)</sup>, а в случае исследованного содалита, отмытого от избыточной щелочи, общее число катионов в каждом кубооктаэдре должно быть близко к 3. Наконец, по данным <sup>(5)</sup>, катионы Na<sup>+</sup> в основном содалите не находятся в проемах шестичленных окон, а смещены 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.

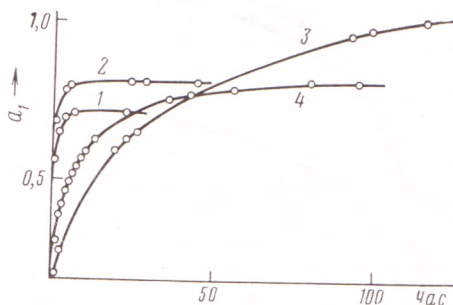


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика адсорбции  $\text{NH}_3$  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.

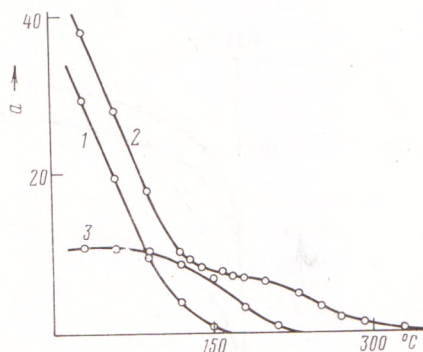


Рис. 2

Рис. 2. Термодесорбция  $\text{NH}_3$  из кристаллов синтетических цеолитов. 1 — NaY (при исключении активированной адсорбции  $\text{NH}_3$ ), 2 — NaY (после активированной адсорбции  $\text{NH}_3$ ), 3 — Na-содалит (в расчете на 8 кубооктаэдров)

Действительно, из данных рис. 1 видно, что адсорбция  $\text{NH}_3$  на основном содалите идет относительно быстрее, чем активированная адсорбция  $\text{NH}_3$  на цеолите NaY. Предельные же величины активированной адсорбции  $\text{NH}_3$  на цеолите Y и адсорбции  $\text{NH}_3$  в кубооктаэдрах основного содалита при температуре  $200^\circ$  и близких давлениях по существу совпадают (см. рис. 2, кривые 1, 2 и 4), что, по-видимому, указывает на то, что и активированная адсорбция  $\text{NH}_3$  на цеолите NaY обязана диффузии молекул аммиака в кубооктаэдры.

Для цеолита NaY предельная величина активированной адсорбции отвечала в среднем 0,8–0,9 молекулам  $\text{NH}_3$  на кубооктаэдр <sup>(3)</sup>. Из рис. 1 видно, что при  $100^\circ$  на исследованном содалите адсорбируется, по-видимому, больше одной молекулы на кубооктаэдр. Из-за чрезвычайно замедленной кинетики при  $100^\circ$  на цеолите NaY не удастся получить величин активированной адсорбции  $\text{NH}_3$ , сколько-нибудь близких к предельным. Однако из сравнения кинетических кривых при 200 и  $180^\circ$  <sup>(3)</sup> следует, что при очень длительном выдерживании величина адсорбции при  $180^\circ$  может превысить предел, достигнутый при  $200^\circ$ .

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  $\text{NH}_3$  из кристаллов цеолитов.

На рис. 2 представлены кривые десорбции  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  была проведена при комнатной температуре (в этом случае, следовательно, возможность активиро-

ванной адсорбции была полностью исключена). Во втором случае (кв. вая 2) этот же цеолит Y предварительно выдерживался около 100 час в контакте с  $\text{NH}_3$  при давлении 200 мм рт.ст. и температуре  $200^\circ$  (в э. условиях процесс активированной адсорбции был полностью заверше после чего образец охлаждался в установке до комнатной температуры термическая десорбция аммиака проводилась при откачке и постепенн повышении температуры так же, как и в первом опыте.

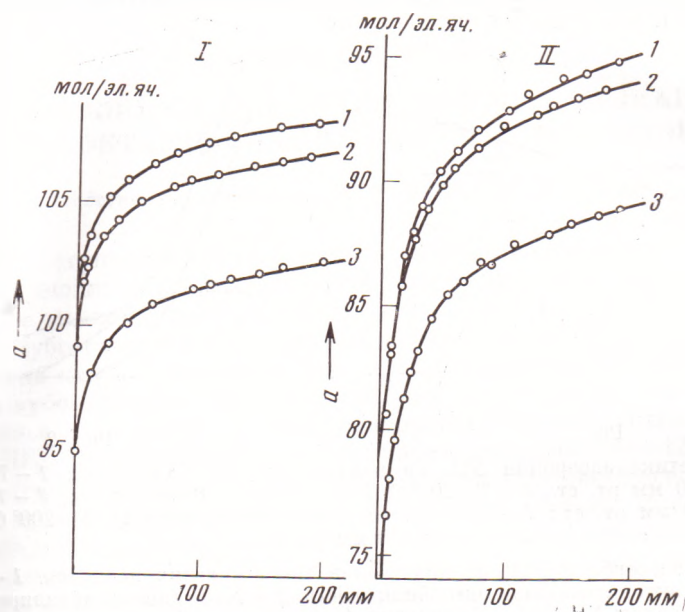


Рис. 3. Изотермы адсорбции  $\text{N}_2$  (I) при  $-196^\circ\text{C}$  и  $\text{CO}_2$  (II) при  $-78^\circ\text{C}$  на цеолите NaY. 1 — исходный образец, 2, 3 — преадсорбировано 7,3 молек. на эл. яч.  $\text{NH}_3$  по механизму активированной адсорбции (2) и по обычному механизму (3)

Из рис. 2 видно, что аммиак, адсорбированный при комнатной температуре (кривая 1) может быть полностью удален из кристаллов цеолита уже при  $150^\circ$ . Примерно при этой же температуре адсорбированный  $\text{NH}_3$  удаляется и из других цеолитов (морденита и эрпонита), 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  $\text{NH}_3$  на элементарную ячейку, что соответствует предельной величине активированной адсорбции, определяемой из адсорбционных изотерм. Эти данные указывают на то, что эти 7 молекулы  $\text{NH}_3$ , трудно удаляемых из цеолита NaY, могут находиться внутри кубооктаэдрических полостей. Параллельность же термодесорбционных кривых, наблюдающаяся почти до  $150^\circ$ , 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 кубооктаэдров (по числу их в элементарной ячейке цеолита Y). Процессы десорбции аммиака из кубооктаэдров основного содалита также затруднены, как и процессы десорбции молекул  $\text{NH}_3$ , адсорбированных цеолитом Y по механизму активированной адсорбции. Это также указывает на то, что в обоих случаях десорбция молекул  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  способны проникать в кубооктаэдры цеолита Y, то можно ожидать, что преадсорбция  $\text{NH}_3$  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 заведомо недоступны. Одним из образцов для таких исследований может быть цеолит NaY, исследованный нами и содержащий около 7 молек. на эл.ч. аммиака, преадсорбированных по механизму активированной адсорбции, т. е., по нашему предположению, расположенных в кубооктаэдрах. Образец с таким же содержанием аммиака, преадсорбированного только в больших полостях, легко можно получить путем адсорбции  $\text{NH}_3$  при комнатной температуре на свежем цеолите.

Если наши представления о распределении преадсорбированных молекул  $\text{NH}_3$  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 преадсорбированных молекул аммиака не должно приводить к снижению последующей адсорбции, тогда как размещение молекул  $\text{NH}_3$  в больших полостях должно, естественно, вызывать снижение последующей адсорбции за счет сокращения сорбционного пространства.

В качестве адсорбатов были выбраны  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Специальными опытами было показано, что  $\text{CO}_2$  при  $-78^\circ$  и  $\text{N}_2$  при  $-196^\circ$  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  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  на цеолите NaY, не содержащем  $\text{NH}_3$  (кривые 1), содержащем  $\text{NH}_3$  в кубооктаэдрах (кривые 2) и содержащем  $\text{NH}_3$  в больших полостях (кривые 3). Как и следовало ожидать, наличие молекул  $\text{NH}_3$  в кубооктаэдрах мало влияет на последующую адсорбцию  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  \*. Размещение того же количества молекул аммиака в больших полостях приводит к существенному снижению последующей адсорбции как  $\text{N}_2$ , так и  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, можно, по-видимому, считать доказанным, что процесс активированной адсорбции  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  в кубооктаэдрические полости цеолита.

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

Поступило  
6 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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

\* Некоторое снижение адсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  в этом случае связано, вероятно, с тем, что часть молекул  $\text{NH}_3$  при стачке переходит из кубооктаэдров в большие полости.