

С. С. ХВОЩЕВ, С. П. ЖДАНОВ

**АКТИВИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ NH_3
НА СИНТЕТИЧЕСКИХ НАТРИЕВЫХ ФОЖАЗИТАХ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 III 1971)

При наличии в адсорбенте пор, размеры которых соизмеримы с критическим диаметром адсорбируемых молекул, эти поры могут оказаться недоступными для адсорбции при низких температурах, но при более высоких температурах с ростом кинетической энергии молекул их диффузия в такие поры может стать возможной, что приведет к увеличению адсорбции с температурой, т. е. к активированной адсорбции. Несколько случаев активированной адсорбции отмечено для цеолитов. Известно, например, что при 78°K азот практически не сорбируется цеолитом NaA , тогда как при 197°K адсорбция весьма значительна ⁽¹⁾. Для цеолитов типа A найдены характерные для разных сорбатов температуры, при достижении которых наблюдается резкий скачок в величинах адсорбции ⁽²⁾. Во всех этих случаях цеолиты рассматриваются как адсорбенты с монодисперсной пористой структурой. Считается, что недоступность части сорбционного пространства при определенных условиях обуславливается блокировкой окон больших полостей ионообменными катионами.

Между тем, строго говоря, наиболее широко распространенные цеолиты — синтетические фожазиты и цеолит типа A являются не моно-, а бидисперсными структурами, поскольку в их решетках помимо системы больших полостей имеется и система малых полостей — кубооктаэдров с размерами входных окон около $2,2\text{ \AA}$. Вопрос об участии малых полостей в адсорбции окончательно не решен даже для молекул H_2O ^(3,4). Способность цеолита*, решетка которого построена только из кубооктаэдров адсорбировать значительные количества воды убеждает в том, что диффузия малых молекул в кубооктаэдры возможна ⁽³⁾. Можно предполагать, что при некоторых условиях адсорбция в кубооктаэдрах будет носить активированный характер.

По-видимому, именно такой случай наблюдается при адсорбции NH_3 на некоторых синтетических фожазитах. Мы исследовали адсорбцию NH_3 на натриевом синтетическом фожазите с отношением $\text{Si/Al} \approx 2,7$, т. е. цеолите типа Y . При этом оказалось, что при температурах ниже $370\text{--}380^\circ\text{K}$ могут быть получены вполне обратимые изотермы адсорбции NH_3 , причем время установления равновесия в каждой точке не превышает часа. Как видно из рис. 1, из этих изотерм могут быть рассчитаны вполне линейные изостеры адсорбции NH_3 , что подтверждает равновесность изотерм в этом интервале температур.

При переходе к более высоким температурам время установления равновесия резко увеличивается, превышая во многих случаях 100 час. Если же после установления равновесия цеолит охладить в установке до какой-либо температуры ниже $370\text{--}380^\circ\text{K}$, то количества NH_3 , оказавшегося при этой температуре в кристаллах, заметно превышают соответствующие величины адсорбции, полученные непосредственным измерением изотермы адсорбции при этой же температуре на свежем образце. По-видимому, мы сталкиваемся здесь с некоторым замедленным

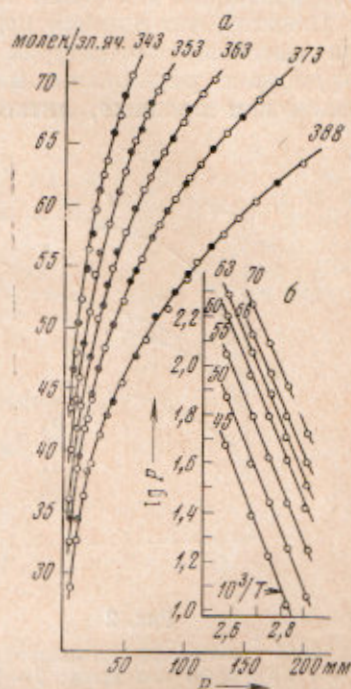
* Гидросодалит, из которого удалена избыточная щелочь.

процессом адсорбции, протекающим только при температурах выше 370—380° К и накладывающимся на основной процесс, т. е. с активированной адсорбцией. Количественная оценка величин активированной адсорбции может быть сделана следующим образом: после выдерживания цеолита в парах NH_3 при данных P и T ($T > 370\text{—}380^\circ \text{K}$) в течение некоторого времени производится охлаждение образца до температуры $T_1 < 370^\circ \text{K}$ и разница между общим поглощенным количеством NH_3 в этом случае и величиной адсорбции при T_1 на свежем образце (определяемой из соответствующей изотермы) принимается за величину активированной адсорбции. Все измерения проводились на объемной установке. На рис. 2Б приведены изменения величин адсорбции при выдерживании в течение различного времени для $T = 473^\circ \text{K}$. Получив такую зависимость и зная величину активированной адсорбции, соответствующую максимальному времени выдерживания в данном опыте, можно получить кинетическую кривую для процесса активированной адсорбции. Рассмотрение некоторых кривых, представленных на рис. 2А, обнаруживает отчетливую зависимость кинетики активированной адсорбции как от температуры, так и от величины заполнения.

В связи с зависимостью кинетики активированной адсорбции от заполнения, мы попытались оценить предельную величину активированной адсорбции. Для этого после достижения равновесия при $T = 473^\circ \text{K}$ и заполнении около 36 молек/эл. яч. (см. рис. 2), давление NH_3 , составлявшее около 150 мм рт. ст., было повышено до 700 мм рт. ст. и цеолит был выдержан при $T = 473^\circ \text{K}$ еще 50 час. Однако после охлаждения оказалось, что величина активированной адсорбции не изменилась и осталась равной 6,5 молек/эл. яч. Следовательно, эта величина активированной адсорбции является, по-видимому, ее предельным значением, уже не возрастающим с ростом давления.

Для оценки части предельного адсорбционного объема, приходящейся на активированную адсорбцию, была измерена изотерма адсорбции NH_3 при 195°K . Из сравнения этой изотермы с изотермой, включающей активированную адсорбцию, было найдено, что доля активированной адсорбции не превышает 4% предельного сорбционного объема.

Если предположить, что активированная адсорбция связана с проникновением молекул в кубооктаэдры, то в среднем на каждый кубооктаэдр придется немногим менее одной молекулы NH_3 . Объем кубооктаэдра около $150 \text{ \AA}^3$ (*) и формально в нем могло бы поместиться 3—4 молекулы NH_3 . В некоторых кубооктаэдрах, однако, могут располагаться ионообменные катионы (**), что должно несколько снизить возможности размещения там молекул NH_3 . Повышение температуры в интервале $473\text{—}573^\circ \text{K}$ показывает, что скорость установления равновесия постепенно растет и при 573°K равновесие устанавливается за 4—5 час. Вероятно, при этой температуре энергия молекул уже настолько велика, что они сравнительно легко могут проникать в кубооктаэдры через шестичленные кольца. При этом кинетика активированной адсорбции уже мало зависит



от заполнения, но начинает проявляться зависимость от заполнения самой величины активированной адсорбции. На рис. 3 приведена изотерма суммарного поглощения при 573° К (кривая 1) и изотерма активированной адсорбции при этой же температуре (кривая 2).

Понятно, что прямого подтверждения диффузии NH_3 в кубооктаэдры при высоких температурах не имеется и альтернативным объяснением полученных результатов могло бы быть предположение о каком-либо химическом процессе, активирующемся при повышении температуры.

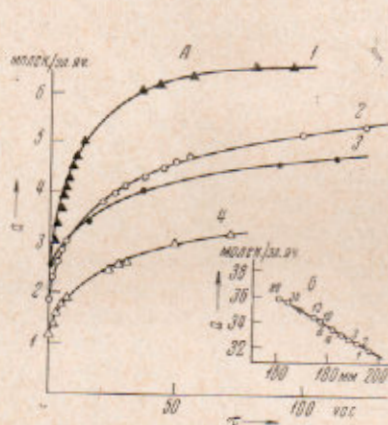


Рис. 2

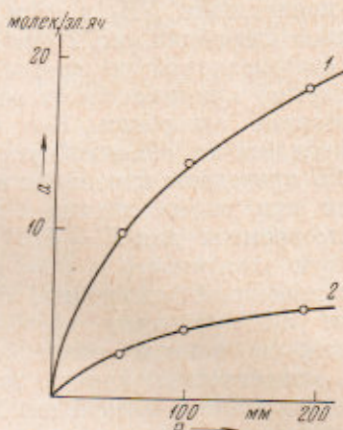


Рис. 3

Рис. 2. А — кинетика активированной адсорбции NH_3 на фожазитах. 1 — NaY, $T = 473^\circ \text{K}$, $a \approx 36$ мол/з.ц.; 2 — NaY, $T = 453^\circ \text{K}$, $a \approx 36$ мол/з.ц.; 3 — NaY, $T = 473^\circ \text{K}$, $a \approx 23$ мол/з.ц.; 4 — NaX, $T = 473^\circ \text{K}$, $a \approx 36$ мол/з.ц. Б — изменение давления и связанное с ним изменение величины адсорбции при выдерживании цеолита NaY в парах NH_3 в течение разного времени при $T = 473^\circ \text{K}$ (цифры у прямых — продолжительность выдерживания в часах)

Рис. 3. Изотермы общей (1) и активированной (2) адсорбции NH_3 на цеолите NaY при $T = 573^\circ \text{K}$

Такой процесс мог бы быть связан с адсорбцией на примесных атомах при дефектах решетки цеолита. Однако и на другом образце цеолита Y с несколько отличающимся отношением Si/Al все результаты полностью воспроизвелись. Более того, этот же эффект был обнаружен и на фожазите с отношением Si/Al $\approx 1,3$ т. е. на цеолите X, хотя в этом случае величина активированной адсорбции при сопоставимых условиях примерно вдвое меньше (рис. 2А). Это могло бы быть связано с полной блокировкой части кубооктаэдров катионами в цеолите NaX.

В заключение следует сделать два замечания.

Во-первых, поскольку эффект активированной адсорбции NH_3 связан, по-видимому, с замедленным проникновением молекул в кубооктаэдры, то можно ожидать, что он будет иметь место не только на цеолитах NaX и NaY, но и на других ионных формах фожазитов, а может быть, и на других цеолитах, в решетке которых имеются кубооктаэдрические блоки (А, ZK-4). Поэтому при исследовании адсорбции малых молекул на этих цеолитах следует всегда очень тщательно следить за установлением равновесия, каждый раз убеждаясь в наличии или отсутствии активированной адсорбции охлаждением образцов до какой-либо низкой температуры и сопоставлением величин общего поглощения с изотермой адсорбции, полученной при этой температуре на свежем образце.

Во-вторых, поскольку при низких температурах адсорбционным пространством для NH_3 являются, видимо, только большие полости, а адсорбция в кубооктаэдрах начинается при повышенных температурах, можно ожидать различий в теплотах адсорбции NH_3 при одних и тех же

заполнениях и разных температурах. Интересно, что сейчас уже имеются данные ⁽⁷⁾ о существовании зависимости теплот адсорбции от температуры на некоторых ионных формах цеолита типа А.

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

Поступило
24 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин, М. М. Вишнякова и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 369.
² Л. Н. Квитковский, С. Р. Сергиенко, ДАН, 147, № 6, 1399 (1962). ³ М. М. Дубинин, С. П. Жданов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1565. ⁴ М. М. Дубинин, С. П. Жданов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1573. ⁵ С. П. Жданов, Н. Н. Бунтарь, Е. Н. Егорова, ДАН, 154, № 2, 419 (1964). ⁶ G. R. Eulenberg, D. P. Shoemaker, J. G. Keil, J. Phys. Chem., 71, 6, 1812 (1967).
⁷ А. Гроссман, В. Ширмер и др., Тр. III Всесоюзн. конф. по адсорбентам, М.—Л., 1971.