

Академик М. М. ДУБИНИН, А. И. САРАХОВ, В. Ф. КОНОНЮК

## ИЗМЕНЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ ГРАНУЛ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ ПРИ АДСОРБЦИИ АПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Синтетические цеолиты — типичные микропористые адсорбенты, так как их полости или микропоры и адсорбируемые молекулы сопоставимы по размерам. Особенностью цеолитов является обзаванный кристаллическому строению регулярный характер их микропористой структуры. В этой структуре размеры собственно полостей или микропор и промежутков между смежными полостями не различаются значительно. Наличие катионов в полостях цеолитов приводит к проявлению при адсорбции всех форм адсорбционных взаимодействий от электростатических до дисперсионных. Все это приводит к тому, что все атомы адсорбента принимают участие в адсорбционном взаимодействии, в результате которого изменяются свойства цеолита, такие как линейный размер гранулы <sup>(1)</sup>, параметр элементарной ячейки <sup>(2)</sup>, электропроводность <sup>(3)</sup>, диэлектрическая проницаемость <sup>(4)</sup> и механические свойства адсорбентов <sup>(5)</sup>. Таким образом, микропористый адсорбент не является инертным при адсорбции.

В работе <sup>(1)</sup> впервые было изучено изменение в результате адсорбции воды линейного размера гранулы цеолита NaA, состоящего из сростков микроскопических кристаллов. В этом случае существенная роль в адсорбции принадлежала электростатическому взаимодействию типа катион — диполь. Уменьшение эффекта электростатических взаимодействий путем перехода к адсорбции аполярных веществ имеет существенное значение для истолкования основных причин расширения или сжатия цеолитов в результате адсорбции. Исходя из этих соображений, в качестве адсорбируемого вещества была избрана двуокись углерода, электростатические составляющие адсорбционного взаимодействия для которой обязаны только квадрупольному моменту и поляризуемости.

В качестве адсорбентов применялись кристаллы синтетических цеолитов типа А, X, Y в натриевой и кальциевой формах, полученные Б. А. Липкиндо. Для исследования кристаллы цеолитов формовались в гранулы с 20% каолининовой глины (связующее) и подвергались термической обработке при 600° С в течение 4 час. Цеолит СаА предоставлен В. Я. Николиной со степенью ионного обмена Na<sup>+</sup> и Са<sup>2+</sup> около 0,5. Для получения большей степени обмена этот цеолит многократно обрабатывался 1 М раствором азотнокислого кальция и потом тщательно промывался. Применялись также гранулы цеолита NaA, представляющие собой сростки кристаллов без постороннего связующего <sup>(6)</sup>.

Двуокись углерода получалась непосредственно в установке термическим разложением предварительно эвакуированного карбоната кальция марки ч.д.а. и здесь же подвергалась дополнительной очистке от следов воздуха перемораживанием при эвакуировании. Исследование проводилось на описанной ранее установке <sup>(1)</sup> с той лишь разницей, что для достижения возможно больших относительных давлений двуокиси углерода исследование велось при — 75° С. С этой целью был специально разработан и построен криостат. Относительная деформация цеолита измерялась как функция величины адсорбции, определяемой по привесу на весах. Одновременно определялась и изотерма адсорбции. Образцы цеолитов в dilatометре и на

весах находились при одинаковой температуре. Ошибка в измерении линейной деформации гранул исследуемых цеолитов не превышала 2%.

Изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$  исследуемыми цеолитами при  $-75^\circ$  представлены на рис. 1. Пониженная величина адсорбции на цеолите СаА, вероятно, обусловлена частичной аморфизацией, возникшей в результате длительной обработки раствором  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , что подтверждается также фоном при больших углах на рентгенограммах цеолита.

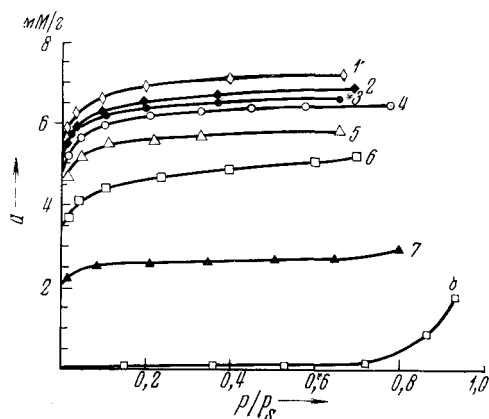


Рис. 1. Изотермы адсорбции двуокиси углерода (1—6) и бензола (7, 8) на гранулах цеолита: 1, 7 — NaY, 2 — CaY, 3 — NaX, 4, 8 — NaA без связующего, 5 — NaA, 6 — CaA

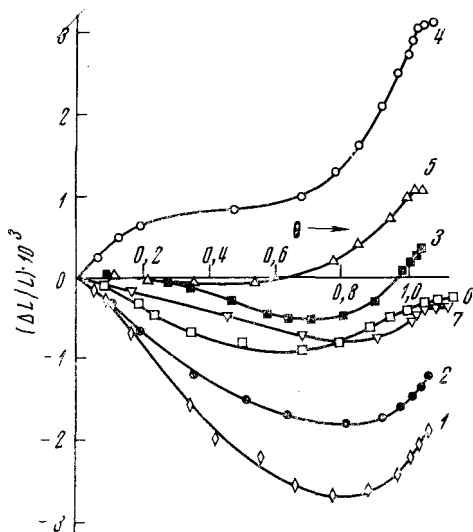


Рис. 2. Зависимость деформации образцов цеолита от степени заполнения адсорбционного пространства  $\text{CO}_2$ . Обозначения те же, что и на рис. 1

установления причины такого различия требуются дополнительные исследования. Гранула цеолита СаА сжимается даже при небольших заполнениях. Такое отличие в характере деформации этой гранулы по сравнению с гранулами цеолита NaA, по-видимому, обязано числу, заряду катионов и их расположению в структуре цеолита<sup>(8)</sup>.

Цеолиты типов X и Y имеют идентичные структуры. Условное различие между ними состоит лишь в молярном отношении  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , которое составляет 3,3 — 5 для цеолита типа Y и 2,2 — 3,3 для цеолита типа X. Чем

Зависимость деформации всех исследованных образцов цеолитов от степени заполнения адсорбционного пространства  $\text{CO}_2$  представлена на рис. 2. За степень заполнения адсорбционного пространства цеолитов  $\theta = 1$  условно принята величина адсорбции при  $p/p_s = 0,2$ , рассчитанная таким же образом, как и характеристическое относительное давление ( $h_0$ ) для воды, азота и бензола<sup>(7)</sup>.

Предполагалось, что до этого относительного давления адсорбция  $\text{CO}_2$  происходит в первичной пористой структуре, т. е. в микропорах цеолита, и наблюдаемые эффекты заметно не осложнены адсорбцией во вторичной пористой структуре цеолита в промежутках между контактирующими кристалликами цеолита.

Так как цеолит типа A отличается от цеолитов типов X и Y структурой, числом и расположением катионов<sup>(8, 9)</sup>, то можно ожидать и различия в деформациях цеолитов при адсорбции  $\text{CO}_2$ . При рассмотрении кривых рис. 2 отчетливо виден различный характер деформаций гранул, зависящий как от типа цеолита, так и от его ионообменной формы. Кривая деформации гранулы цеолита NaA без связующего характеризуется только расширением в особенности в начальном участке и при высоких заполнениях. На кривой деформации гранулы цеолита NaA со связующим начальное участка расширения не наблюдается. Для

выше это отношение, тем меньшее число катионов требуется для компенсации отрицательного заряда алюмосиликатного скелета цеолита. При адсорбции  $\text{CO}_2$  на грануле цеолита NaX до  $\theta = 0,2$  изменения в размере гранулы практически не происходит. Последующая адсорбция  $\text{CO}_2$  ведет к постепенному сжатию гранулы, а затем к ее расширению. Конечная длина гранулы становится больше ее первоначальной длины. Гранулы цеолитов NaY и CaY сжимаются даже при малых величинах адсорбции и только при больших заполнениях происходит небольшое расширение. Конечная длина обеих гранул остается меньше их первоначальной длины.

Из рассмотрения кривых деформаций исследованных гранул цеолитов можно сделать два предварительных вывода.

Во-первых, в ряду цеолитов NaA—NaX—NaY начальное расширение гранул или практическое его отсутствие для формованной гранулы цеолита NaA переходит в ясно возрастающее сжатие с ростом отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. с уменьшением числа катионов из расчета на одну большую полость цеолита. При этом особенно резко изменяется число нелокализованных катионов, уменьшение которых качественно соответствует возрастанию эффекта пачального сжатия.

Во-вторых, расширение гранул цеолитов при адсорбции  $\text{CO}_2$  в области высоких заполнений характерно для всех типов цеолитов. Для того чтобы убедиться в том, что этот эффект не вызван адсорбцией во вторичной пористой структуре гранул <sup>(10)</sup> был поставлен специальный опыт с системой: бензол — гранулы цеолита NaA без связующего и гранулы цеолита NaY. На цеолите NaA бензол адсорбируется только во вторичной пористой структуре, а на цеолите NaY молекулы бензола адсорбируются и в полостях цеолита. Гранулы были те же, на которых проводилась адсорбция  $\text{CO}_2$ . Бензол не содержал примеси тиофена. Методика была та же, что и при адсорбции воды.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции бензола на гранулах цеолитов NaA без связующего и NaY. Адсорбция бензола во вторичной пористой структуре цеолита NaA ничтожно мала и увеличивается только при больших относительных давлениях за счет полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации во вторичных порах гранул. Изотерма адсорбции бензола на гранулах цеолита NaY, в полости которого проникают адсорбируемые молекулы, поднимается очень круто в области малых  $p/p_s$ , как и при адсорбции  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . Величина адсорбции при характеристическом относительном давлении равным 0,2 составляет 2,5 ммол/г. При этом относительное изменение размеров гранулы цеолита NaY при адсорбции бензола по своему характеру аналогично изменению размеров при адсорбции  $\text{CO}_2$ , однако существенно меньше по абсолютной величине.

Что же касается гранулы цеолита NaA, то при адсорбции бензола, происходящей только во вторичной пористой структуре гранулы, не удалось обнаружить изменения ее линейных размеров. Следовательно, расширение гранул всех формованных цеолитов при степенях заполнения  $\theta > 0,7-0,8$  вызвано адсорбцией в первичной пористой структуре и, вероятно, по своей природе одинаково для всех типов цеолитов.

Характер наблюдаемых кривых и различие в деформациях для исследованных образцов пока не могут быть достаточно строго объяснены из-за сложности самого адсорбционного процесса и строения цеолитов. Однако можно высказать несколько общих предположений, которые качественно могут объяснить эти эффекты. Любое изменение размеров кристаллов твердого тела связано либо с изменением кристаллического строения, либо с изменением межатомных расстояний, вызывающих изменение длин связей или углов между ними. В самом деле любая адсорбируемая молекула вступает во взаимодействие с атомами адсорбента, которое характеризуется энергией адсорбции. При этом в зависимости от стерических факторов, числа взаимодействующих атомов, а также характера и энергии связи между ними неизбежно ослабление или усиление связей между атомами адсор-

бента, которое проявляется на его общих размерах. В цеолитах и микропористых адсорбентах эти эффекты должны быть особенно заметны, так как значительная часть их атомов участвует в адсорбционном взаимодействии и эффекты деформации развиваются равномерно по всему объему кристаллов или гранул.

Как известно <sup>(11)</sup>, связь Si—O и Al—O в силикатах имеет дробный порядок. Между порядком связи и ее длиной существует взаимная зависимость. На порядок связей оказывают влияние заместители <sup>(12)</sup>. Например, замена одного из атомов кислорода в тетраэдре на какую-либо функциональную группу изменяет порядок, а следовательно, и длины трех других связей. Подобного эффекта можно ожидать и при адсорбции. Когда молекула CO<sub>2</sub> адсорбируется на катионе или атоме кислорода, образуется комплекс, который, по-видимому, влияет на длины связей в тетраэдрах. На длины связей, а следовательно, и на деформацию гранул может также влиять и миграция катионов в процессе адсорбции. Механизм этого явления очень сложен и требует дальнейшего исследования.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
17 IV 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Ф. Кононюк, А. И. Сарахов, М. М. Дубинин, ДАН, 198, 638 (1971).  
<sup>2</sup> Т. Н. Шишакowa, М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 2020.  
<sup>3</sup> D. H. Stamires, J. Chem. Phys., 36, 3174 (1962). <sup>4</sup> В. М. Федоров, Б. А. Глазун и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1129. <sup>5</sup> А. Т. Слепнева, Б. А. Липкинд и др., Колл. журн., 32, 251 (1970). <sup>6</sup> Я. В. Мирский, А. З. Дорогочинский, ДАН, 170, 644 (1966). <sup>7</sup> М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 2113. <sup>8</sup> L. Broussard, D. P. Shoemaker, J. Am. Chem. Soc., 82, 1041 (1960). <sup>9</sup> R. M. Barrer, W. M. Meier, Trans. Farad. Soc., 54, 1074 (1958). <sup>10</sup> М. М. Дубинин, Ю. Ф. Березкина и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1731. <sup>11</sup> G. E. Brown, G. V. Gibbs, P. H. Ribbe, Am. Mineralogist, 54, 1044 (1969). <sup>12</sup> А. Н. Лазарев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 235.