

М. К. ЧАРКВИАНИ, академик АН ГрузССР Г. В. ЦИЦИШВИЛИ

ОБ ОСТАТОЧНОЙ ВОДЕ В ЦЕОЛИТЕ KL

Одной из важнейших характеристик микропористых сорбентов типа цеолитов является их взаимодействие с водой. В исследовании тонких деталей этого взаимодействия, определяющего многие сорбционные и каталитические свойства цеолитов, очень плодотворным оказался метод и.-к. спектроскопии (¹, ²). Высококремнистый цеолит типа KL характеризуется высокой термо- и кислотоустойчивостью и в то же время имеет первичную пористость, доступную для многих органических и неорганических молекул (³). Эти свойства обуславливают перспективность его применения в сорбционных и каталитических процессах. И.-к. спектры цеолита KL в области частот валентных и деформационных колебаний (о.ч.в.к. и о.ч.д.к.) воды вскользь упоминаются лишь в одной работе (¹). В связи с этим подробное спектральное исследование цеолита KL представляется весьма актуальным.

Нами были изучены образцы калиевой формы цеолита L, которым по данным химического анализа отвечает следующая эмпирическая формула: $0,95\text{K}_2\text{O}$, $0,19\text{Na}_2\text{O}$, Al_2O_3 , $5,17\text{SiO}_2$, $3,12\text{H}_2\text{O}$. И.-к. спектр исследованного нами цеолита в области частот колебаний каркаса полностью совпадает с приведенным в работе Флэнгиген и др. (⁴). Образцы прессовались в таблетки «толщиной» 15 мг/см^2 . Откачка их производилась в условиях вакуума 10^{-5} тор в течение 2 час. при каждой заданной температуре. Спектры записывались после охлаждения образца до комнатной температуры на спектрофотометре UR-10 фирмы «Цейс» со скоростью $0,53 \text{ см}^{-1}/\text{сек}$. В остальном условия эксперимента были идентичны описанным в (⁵).

Для повышения точности спектроскопического определения относительных количеств молекул воды того или иного типа, а также более четкого выявления очень слабых полос целесообразнее выражать поглощение посредством оптических плотностей. Эта процедура связана с некоторой неоднозначностью выбора значений интенсивностей падающего света, которые изменяются с частотой в исследованных областях спектра, вследствие собственного поглощения каркаса цеолита (полосы составных колебаний в о.ч.д.к. воды) и рассеяния радиации образцом. Мы приняли за кривую полного пропускания спектр цеолита, получаемый после вакуумирования его при 600° , так как дальнейшее повышение температуры не ведет к заметным изменениям спектра, за исключением узкой области вблизи полосы 3748 см^{-1} изолированных силанольных групп. Последняя полоса сохраняется в спектре и после температуры вакуумирования 700° . Воспроизводимость условий записи спектров вследствие специально принятых мер была очень высокой, что делает подобный пересчет интенсивностей в оптические плотности вполне надежным.

На рис. 1 приведены и.-к. спектры цеолита KL в о.ч.д.к. и о.ч.в.к. воды после вакуумирования при различных температурах. Откачка воздушно-сухого цеолита KL уже при комнатной температуре ведет к десорбции большей части первоначально имевшейся воды, что можно заключить по резкому уменьшению поглощения в области $1580\text{--}1670 \text{ см}^{-1}$. Однако спектр воздушно-сухого цеолита из-за большой толщины исследованных таблеток имеет очень сильное поглощение в о.ч.д.к. и о.ч.в.к. воды, и поэтому его не удается записать при тех же условиях, что и спектры вакуумированных образцов. По этой причине на рис. 1 приводятся

только последние. Удаляемая при низких температурах вода наименее прочно связана с сорбентом и, по-видимому, локализована в главных каналах цеолита KL⁽⁶⁾. Она характеризуется широкими максимумами у 1640 см^{-1} (в о.ч.д.к.) и $3450\text{—}3480\text{ см}^{-1}$ (в о.ч.в.к.), что свидетельствует об участии молекул воды в сильной водородной связи. Десорбция указанного типа воды в основном завершается при 320° , однако в малых количествах она сохраняется и при более высоких температурах (рис. 1).

При температурах вакуумирования $100\text{—}500^\circ$ в спектре цеолита KL проявляются также полосы более прочно сорбированной воды. В о.ч.д.к.— это полосы с максимумами 1602 , 1630 и $1650\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ а в о.ч.в.к. наблюдаются по меньшей мере три узкие полосы 3665 , 3685 и 3700 см^{-1} . Убыль оптических плотностей всех указанных полос становится заметной лишь в интервале температур $410\text{—}600^\circ$. Эти полосы не были обнаружены в и.-к. спектре цеолита KL в работе⁽¹⁾, что, возможно, обусловлено меньшей толщиной исследованных таблеток.

Установление однозначной связи между полосами в о.ч.д.к. и о.ч.в.к. для разных типов молекул воды представляет собой нелегкую задачу, поскольку в обеих областях спектра имеет место значительное перекрытие соседних полос. Известный параллелизм в ходе уменьшения оптических плотностей с повышением температуры вакуумирования наблюдается для двух полос 1602 и 3700 см^{-1} , сохраняющихся в спектре вплоть до 600° . Восстановление этих полос при регидратации практически полностью обезвоженного при 700° образца не происходит ни при низких, ни при высоких температурах обработки его водяным паром, так что можно говорить о необратимости десорбции указанного типа молекул воды. Последние локализованы, по-видимому, во вторичной двумерной системе каналов, расположенных перпендикулярно по отношению к главным каналам в структуре цеолита KL⁽⁶⁾. Входные окна в эти побочные каналы блокированы катионами калия и имеют свободный диаметр всего лишь $1,5\text{ \AA}$, что намного меньше критического диаметра молекулы воды ($2,8\text{ \AA}$). Однако при высоких температурах блокировка может быть нарушена в результате увеличения подвижности катионов и десорбция может оказаться возможной. Локализация остаточных молекул воды в канкриновых ячейках менее вероятно вследствие малых размеров последних. Молекулы воды попадают в узкие каналы цеолита KL, по-видимому, в процессе его синтеза.

Низкое значение частоты деформационного колебания рассматриваемого типа молекул воды свидетельствует о неучастии ее гидроксильных групп в водородных связях. Скорее всего, эти молекулы являются одиночными и связаны с катионами калия или натрия посредством неподеленной пары электронов атома кислорода по механизму ион-дипольного взаимодействия⁽⁷⁾. Примерно одновременно исчезают из спектра при 500° две полосы 1630 и 3665 см^{-1} (рис. 1). Значения частот этих полос свидетельствуют об участии гидроксильных соответствующих молекул воды в водородных связях. Предположительно указанные полосы можно отнести к димерам молекул воды, также локализованным во вторичных каналах цеолита KL.

На рис. 2 представлены и.-к. спектры регидратированного при комнатной температуре образца цеолита KL, предварительно откачанного для полного обезвоживания при 700° . Начальное давление водяного пара, впущенного в кювету, составляло около $0,6$ тор. Как видно из рис. 2, поглощение образцом водяного пара в количестве 1 ммол/г не ведет к точному восстановлению полос, наблюдавшихся в процессе дегидратации образца. В о.ч.д.к. при этом появляются полосы 1632 и 1645 см^{-1} , а в о.ч.в.к. 3670 и 3680 см^{-1} . После недельного стояния образца в атмосфере оставшихся первоначально несорбированными паров воды происходит дополнительное поглощение их в количестве примерно $0,5\text{ ммол/г}$. Имевшиеся полосы при этом усиливаются и сливаются, давая максимумы

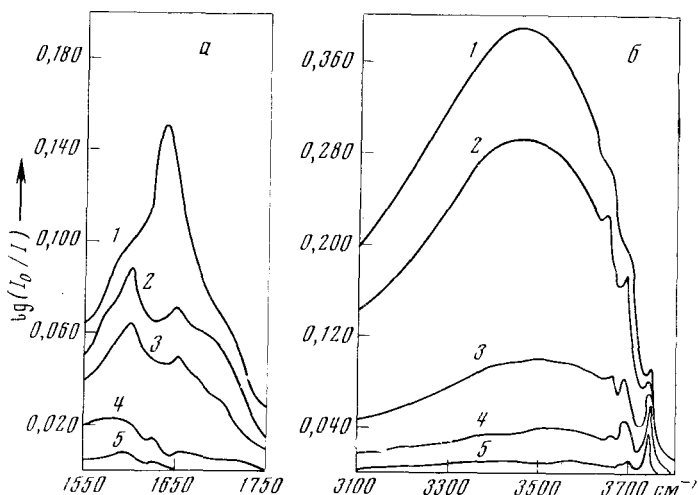


Рис. 1. И.-к. спектры цеолита КЛ в области частот деформационных (а) и валентных (б) колебаний воды после вакуумирования при различных температурах: 1—40, 2—100, 3—320, 4—410, 5—500°С

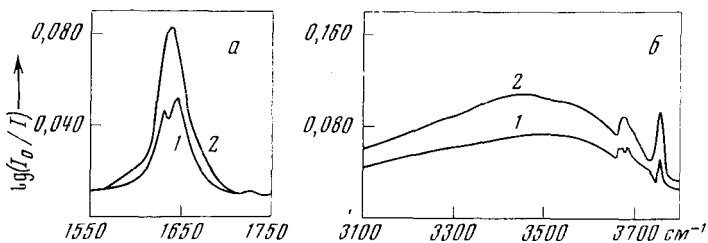


Рис. 2. И.-к. спектры цеолита КЛ в области частот деформационных (а) и валентных (б) колебаний воды после регидратации: 1—сорбирован 1 ммол/г, 2—сорбировано 1,5 ммол/г

у 1638 и 3675 cm^{-1} , что подтверждает очень низкую скорость внутренней диффузии молекул воды.

Остальные узкие полосы в о.ч.д.к. и о.ч.в.к. воды, наблюдаемые в спектрах вакуумированных образцов цеолита КЛ, обусловлены, по-видимому, присутствием других ассоциатов молекул воды (тримеров, тетрамеров и т. д.), а также неполной эквивалентностью их положений в кристаллической решетке.

Таким образом, небольшая часть сорбированной цеолитом КЛ воды вследствие стерических затруднений и соответственно очень низкой скорости внутренней диффузии может удерживаться в микропорах вплоть до температуры 600°.

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили
Академии наук ГрузССР
Тбилиси

Поступило
23 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. W. Ward, Molecular Sieve Zeolites-1, *Advances in Chemistry Ser.*, **101**, 380 (1971). ² А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, М., 1972. ³ D. W. Breck, E. N. Flangien, *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., London, 1968. ⁴ E. M. Flanigen, H. A. Szymanski, H. Khatami, *Molecular Sieve Zeolites-1, Advances in Chemistry Ser.*, **101**, 201 (1971). ⁵ Г. В. Цицишвили, М. К. Чарквиани, ДАН, **202**, 143 (1972). ⁶ R. M. Barrer, H. Villiger, *Zs. Kristallogr.*, **128**, 352 (1969). ⁷ J. Bertsch, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1621 (1963).