Д. Брек

ЦЕОЛИТОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА

ZEOLITE MOLECULAR SIEVES

Structure, chemistry, and use

Donald W. Breck
Senior Research Fellow
Union Carbide Corporation
Tarrytown, New York

A WILEY—INTERSCIENCE PUBLICATION
JOHN WILEY & SONS,
New York · London · Sydney · Toronto
1974

Д. Брек

549 +541,18

ЦЕОЛИТОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА

Перевод с английского
канд. хим. наук А. Л. Клячко,
канд. хим. наук И. В. Мишина,
доктора хим. наук В. И. Якерсона

2807

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1976



УДК 541.183.12+546.28+546.621

Книга посвящена новому классу неорганических материалов (цеолиты, молекулярные сита), уже сейчас нашедших широкое применение для разделения самых тонких и сложных смесей. Цеолиты активно внедряются в различные технологические и аналитические процессы в нефтеперерабатывающей, газовой, холодильной, резиновой промышленности, в производстве пластмасс, в медицине, в очистке сточных и промышленных вод, в космической технике и во многие другие процессы.

Предназначена для широкого круга специалистов в области неорганической, органической, физической, аналитической, коллоидной химии, химической технологии, катализа, кристаллохимии, физики твердого тела, минералогии, геохимии, океанологии, биохимии.

Редакция литературы по химии

Б $\frac{20503-085}{041(01)-76}$ 85—76

Copyright © 1974, by John Wiley & Sons, Inc.
All rights reserved
© Перевод на русский язык, «Мир», 1976

ПРЕДИСЛОВИЕ

До появления в свет данной книги, написанной крупным американским специалистом Д. Бреком, широко известным своими работами в области синтеза цеолитов, в мировой научной литературе не было ни одной фундаментальной монографии или справочника, посвященного цеолитам. Это представляется парадоксальным, поскольку природные цеолиты известны давно, а начало синтезу этого важного класса соединений, широкому изучению их свойств и практическому применению в самых разнообразных областях техники, где они оказались в ряде случаев просто незаменимыми, было положено более 25 лет назад.

Проблема цеолитов многогранна. Она включает чисто химические вопросы — такие, как изучение синтеза, состава, химических превращений, кристаллографические и кристаллохимические проблемы — исследование строения кристаллов и их структуры, а также комплекс физических и физико-химических характеристик,— изучение электрических, магнитных, оптических, адсорбционных свойств. Если к этому добавить различные направления практического использования и технологию получения цеолитов, то сразу станет ясно, насколько сложна задача обобщения накопленного к настоящему времени обширнейшего материала. Все это время периодическая и патентная литература публиковалась все возрастающим потоком, оставаясь тем не менее малодоступной для большинства работников исследовательских и промышленных центров, занятых изучением цеолитов; немногочисленные обобщения касались лишь некоторых частных вопросов *.

---

* В СССР также было выпущено несколько монографий по отдельным вопросам проблемы цеолитов и несколько сборников трудов совещаний. Хронологический список таких изданий, не претендующий на полноту, мы считаем полезным привести здесь.

1. Синтетические цеолиты. Получение, исследование и применение. Доклады I Всесоюзн. совещания, отв. ред. М. М. Дубинин. В. В. Серпинский, Изд. АН СССР, М., 1962.

2. *Соколов В. А., Торочешников Н. С., Кельцев Н. В.*, Молекулярные сита и их применение, «Химия», М., 1964.

Разумеется, ни эти монографии, ни труды ряда специализированных конференций и совещаний по цеолитам не могли дать общей картины. Книга Д. Брека является первой крупной монографией по цеолитам, она охватывает все основные аспекты проблемы и содержит богатый теоретический, экспериментальный и специальный справочный материал по цеолитам всех типов. В предисловии автор упоминает о том, что эта книга — первый том задуманного им двухтомного издания и что вопросы использования цеолитов в катализе и других практически важных областях будут освещены во втором томе. Такое разделение безусловно оправдано, поскольку объем данной книги велик и без этих крупных разделов, которые к тому же представляют самостоятельный интерес и должны быть изложены достаточно полно и с соответствующей систематизацией. Автор обобщил литературу, опубликованную по 1972 г. включительно, а также использовал многочисленные не публиковавшиеся ранее материалы.

Большое внимание в книге уделено описанию не только типов синтетических и природных цеолитов, но и отдельных представителей этого класса, детально рассматривается их кристаллическая структура, даются принципы их классификации. Подробно освещен синтез, химические свойства и реакции, в особенности — ионного обмена и модифицирования, причем достаточное внимание уделено и вопросам технологии.

Справочный материал — классификация, структурные данные, необходимые для идентификации каждого из цеолитов, и комплекс физико-химических свойств — представлен в виде многочисленных таблиц и графиков. Эта наиболее наглядная и компактная форма представления большого количества данных, кстати, открывает возможность широких сопоставлений. Помимо таблиц и графиков, в тексте также содержится много справочных данных в обобщенной форме. Имеются также таблицы, характеризующие свойства коммерческих цеолитов.

---

3. *Мирский Я. В.*, *Митрофанов М. Г.*, *Дорогочинский З. Г.*, Новые адсорбенты — молекулярные сита, Грозный, Чечено-ингушск. книжн. изд., 1964.
4. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Материалы II Всесоюзн. совещания, под ред. М. М. Дубинина, Г. Г. Плаченова, М., «Наука», 1965
5. *Мирский Я. В.* и др., Синтетические цеолиты и их применение в нефтехимии и нефтепереработке, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1968.
6. *Жданов С. П.*, *Егорова Е. Н.*, Химия цеолитов, М., «Наука», 1968.
7. *Сендеров Э. Э.*, *Хитаров Н. И.*, Цеолиты, их синтез и условия образования в природе, М., «Наука», 1970.
8. *Миначев Х. М.*, *Исаков Я. И.*, Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971.
9. Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов, Тбилиси, Мецниереба, 1972.
10. *Пигузова Л. И.*, Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии, М., «Химия», 1974.

Отлично выполненные рисунки, в том числе и стереоскопические изображения ряда цеолитов, помогают наглядно представить себе сложную архитектуру и многообразие форм цеолитов и характеризующие их особенности.

В целом это хорошая, очень полезная и нужная книга, и можно не сомневаться в том, что она получит широкое признание в среде химиков — ученых, технологов, производственников.

Гл. 1, 3 и 7 перевел канд. хим. наук И. В. Мишин, гл. 2 и 8 — канд. хим. наук А. Л. Клячко, гл. 4—6 и 9 — доктор хим. наук В. И. Якерсон.

А. Рубинштейн

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Я с теми, кто способен в клочья
Свой труд без жалости порвать
И из трех глав всего три строчки
На суд читателя отдать.

Из «Поворотов» П. Хейна

Работу над рукописью этой книги я начал несколько лет назад, когда стало ясно, что успехи науки о цеолитах необходимо обобщить в специальной монографии. В процессе подготовки рукописи большой фактический материал, которым располагал автор, подвергся неоднократной переработке, и в результате объем рукописи уже приблизился к пределу, допустимому для соответствующих монографий. Однако я надеюсь, что мне удалось отразить в книге все наиболее значительные работы, опубликованные или ставшие известными автору к концу 1972 г. При этом я стремился к максимальной объективности при изложении фактического материала.

Из экономии места значительная часть данных по структурному анализу, ионному обмену и адсорбции представлена в виде таблиц. Книга содержит большое число рисунков и фотографий. В гл. 2 использованы стереоскопические снимки всех основных структурных типов цеолитов. В монографию включена значительная часть ранее не опубликованных данных, полученных сотрудниками компании «Юнион Карбайд» в течение последних 25 лет.

Уже беглый просмотр содержания книги позволяет обнаружить отсутствие в ней весьма важного раздела — катализа на цеолитах. Решение исключить такую главу обусловлено ограниченным объемом книги и временем ее подготовки. Мы надеемся подготовить к публикации второй том, который будет посвящен катализу на цеолитах и некоторым другим вопросам, представляющим интерес для тех, кто работает с цеолитами.

В работе над данной монографией большую помощь мне оказали многие друзья и сотрудники. В первую очередь хотелось бы выразить благодарность проф. Дж. Смиту, который просмотрел гл. 1—3 и сделал ряд замечаний, а также предоставил значительную часть фотографий моделей, приведенных в гл. 2. Я хотел бы поблагодарить также Э. Фланиген и Р. Мейса за просмотр рукописи и сделанные критические замечания. Особой признательности заслуживает работа редактора книги Н. Маркус, без которой эта книга не могла быть опубликована. Я благодарен д-ру У. Фланку за чтение гранок рукописи и ценные замечания. Наконец, хотелось бы поблагодарить компанию «Юнион Карбайд» за поддержку, оказанную мне во время работы над книгой.

Д. Брек
Июль, 1973

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ

Открытие цеолитов — нового класса неорганических материалов — способствовало развитию научных исследований в данной области и широкому применению этих соединений в самых различных отраслях промышленности. Со времени первых промышленных исследований, предпринятых «Union Carbide Corporation» в 1948 г., и до конца 1972 г. опубликовано свыше 7000 работ и зарегистрировано в США более 2000 патентов по вопросам изучения и практического использования цеолитов. О большом интересе к цеолитам со стороны ученых и работников промышленности отчетливо свидетельствует проведение ряда крупных научных конференций. Так, в 1964 г. в Ленинграде под руководством Академии наук СССР было организовано II Всесоюзное совещание по цеолитам, на котором было представлено 82 доклада, посвященных изучению и применению цеолитов. В апреле 1967 г. в Лондоне под председательством Р. М. Баррера и при содействии Общества химической промышленности Великобритании была проведена Международная конференция по молекулярным ситам, на которой присутствовало 200 ученых более чем из 18 стран. На этой конференции был заслушан 31 доклад. II Международная конференция по цеолитам под председательством Э. Фланиген и Л. Сенда состоялась в сентябре 1970 г. в США, опубликованные труды этой конференции содержат 77 докладов [1]. III Международная конференция по цеолитам, оргкомитет которой возглавил В. Майер, была проведена в Швейцарии в сентябре 1973 г.

А. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ

Свойства цеолитов и возможности их использования исследовались во многих областях науки: неорганической, органической, физической и коллоидной химии, биохимии, минералогии, геологии, химии поверхности, океанографии, кристаллографии, катализе и во всех отраслях химической технологии. Среди разнообразных

примеров использования цеолитов достаточно назвать выделение и очистку нормальных парафиновых углеводородов, каталитические реакции углеводородов, осушку хладагентов, разделение компонентов воздуха, получение носителей для катализаторов процессов вулканизации пластмасс и резины, извлечение радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, выделение двуокиси углерода и сернистых соединений из природного газа, получение вакуума с использованием цеолитных ловушек, отбор проб воздуха на больших высотах, выделение ферментов, разделение изотопов водорода, удаление примесей, загрязняющих атмосферу, таких, как двуокись серы.

Катализаторы крекинга на основе кристаллических цеолитов были впервые использованы в 1962 г. [2, 3], а в настоящее время на этих катализаторах работает около 95% установок крекинга, ежедневно перерабатывающих более 600 т нефти [4]. Применение цеолитов позволило снизить ежегодные эксплуатационные расходы более чем на 250 млн. долларов и сократить капиталовложения на сумму несколько сот миллионов долларов в год.

Первые экспериментальные работы по адсорбции газов на цеолитах и исследования молекулярно-ситовых свойств цеолитов были проведены на природных образцах. В 1945 г. Баррер [5] впервые ясно показал возможность использования дегидратированного природного шабазита в качестве молекулярного сита для разделения различных смесей. Он же предложил разделить цеолиты на 3 группы в зависимости от их способности адсорбировать одни и не адсорбировать другие вещества с различными размерами молекул.

В 1948 г. исследовательские работы, выполненные Милтоном и другими сотрудниками «Union Carbide Corporation», привели к синтезу и промышленному производству синтетических цеолитов, не имеющих природных аналогов [6]. Главным достижением проведенной работы можно считать определение условий направленного синтеза цеолитов.

Б. СОДЕРЖАНИЕ КНИГИ И ЕЕ ЗАДАЧИ

Хотя в обзорах и трудах конференций рассматриваются многие вопросы, связанные с изучением и практическим использованием цеолитов, в таких работах часто отсутствуют некоторые специальные сведения о цеолитах и их применении, необходимые как научным работникам, так и инженерам. В данной книге предпринята попытка восполнить этот пробел.

Работая над монографией, автор стремился создать книгу, которая могла бы дать общее представление о цеолитах тем, кто только начинает работу в этой области, и в то же время служить справочным материалом для специалистов.

В монографии подробно рассмотрены структуры, свойства, специфические особенности отдельных цеолитов, методы синтеза, химия цеолитов (в том числе ионный обмен и адсорбция), а также основные типы молекулярных сит, выпускаемые в промышленности.

В конце каждой главы приложен список литературы, куда включены также патенты, которые часто служат основным, если не единственным источником важной технической информации.

Поскольку применение цеолитов в промышленности является самостоятельным вопросом, детали технологии производства и проектирования технологических процессов в монографии не затрагиваются.

В. ТИПЫ АДСОРБЕНТОВ

К промышленным адсорбентам, пригодным благодаря хорошо развитой системе пор для разделения смесей газов и паров, относят активные угли и глины, неорганические гели (такие, как силикагель или активная окись алюминия), а также кристаллические алюмосиликаты — цеолиты.

Активные угли, активная окись алюминия и силикагель не обладают упорядоченной кристаллической структурой и поэтому характеризуются неоднородной пористостью. Распределение пор по диаметрам у частиц адсорбентов может быть как узким (от 20 до 50 Å), так и широким (от 20 до нескольких тысяч ангстремов). Широким распределением пор отличаются, в частности, активные угли, и поры в них доступны для молекул всевозможных соединений, за исключением, пожалуй, высокомолекулярных полимеров. Цеолиты имеют однородные поры (от 3 до 10 Å), размер которых однозначно определяется строением элементарной ячейки кристалла. Все эти поры не способны адсорбировать молекулы, размер которых превышает диаметр пор.

На рис. 1.1 схематически показано распределение пор, характерное для цеолитов, силикагелей и активных углей.

Термин «молекулярное сито» был впервые введен Дж. Мак-Бэном [7] для обозначения адсорбентов, способных действовать в виде сита при разделении различных молекул.

В настоящее время известно, что наиболее сильно молекулярно-ситовые эффекты проявляют дегидратированные кристаллы цеолитов. Благодаря системе каналов или полостей, которые пронизывают кристаллы цеолитов, эти адсорбенты обладают хорошо развитой внутренней поверхностью, доступной для адсорбируемых молекул. При этом доля внешней поверхности цеолитов составляет только очень небольшую часть общей поверхности.

Цеолиты проявляют определенную избирательность по отношению к различным молекулам, причем молекулярно-ситовое дей-

ствие может быть выражено в различной степени. В случае проявления полного молекулярно-ситового эффекта одни молекулы диффундируют в глубь кристалла, в то время как диффузия других молекул исключена. При частичном молекулярно-ситовом эффекте диффузия отдельных компонентов бинарной смеси протекает с различными скоростями в зависимости от условий адсорбции.

В некоторых случаях значительный интерес представляет активированная диффузия различных молекул внутрь кристаллов. По мере того как размер диффундирующей молекулы приближается к диаметру пор цеолита, возрастает энергия взаимодействия

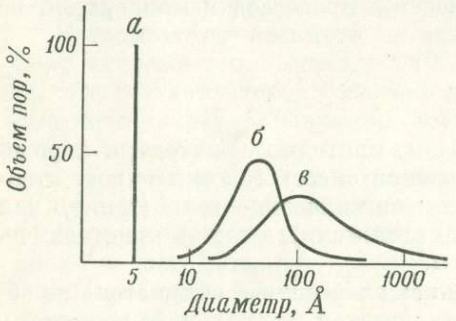


Рис. 1.1. Распределение пор по размерам в микропористых адсорбентах.

а — дегидратированный цеолит, например цеолит А; *б* — типичный силикагель; *в* — активный уголь.

между молекулами адсорбата и атомами, образующими входные окна. Если диаметр входных окон значительно меньше размера диффундирующих молекул, преобладающее влияние приобретают силы отталкивания и, чтобы молекула смогла пройти через это окно, требуется дополнительная энергия активации (см. гл. 8).

В настоящее время цеолиты используются не только в адсорбции, но и в других самых различных областях химии, например в катализе и ионном обмене, между тем их по-прежнему называют «молекулярные сита», хотя этот термин не дает представления о многих других сферах применения цеолитов и не отражает, в частности, хорошо известную способность цеолитов проявлять ситовые эффекты в каталитических и ионообменных реакциях.

Г. ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

Кристаллические цеолиты

Цеолиты являются кристаллическими водными алюмосиликатами, содержащими в качестве катионов элементы I и II групп*

* Цеолиты такого состава образуются в природе, кроме того, их можно синтезировать. Поливалентные ионы, например, редкоземельные катионы, легко ввести в цеолиты катионным обменом.

периодической системы, в частности натрий, калий, магний, кальций, стронций и барий. Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, бесконечный алюмосиликатный каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров AlO_4 и SiO_4.

Состав цеолитов можно изобразить следующей эмпирической формулой:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O,$$

где x обычно равен или больше 2, так как тетраэдры AlO_4 соединяются только с тетраэдрами SiO_4; n — валентность катиона. Каркасы цеолитов содержат каналы и сообщающиеся между собой полости, в которых находятся катионы и молекулы воды. Катионы довольно подвижны и обычно могут в той или иной степени обмениваться на другие катионы. В одних цеолитах внутрикристаллическую, или цеолитную, воду можно постепенно и обратимо удалить, а в других (как природных, так и синтетических цеолитах) катионный обмен или дегидратация сопровождается структурными изменениями каркаса. Ряд синтетических цеолитов содержит аммониевые или алкиламмониевые катионы, например NH_4^+, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$ и $(CH_3)_4N^+$. Иногда при синтезе цеолитов алюминий удается заместить на галлий, а кремний на германий и фосфор, при этом структурная формула минерала соответственно изменяется.

В общем случае структурная формула цеолитов ближе всего соответствует элементарной ячейке такого состава:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\ wH_2O,$$

где M — катион с валентностью n; w — число молекул воды, а отношение y/x в зависимости от структуры принимает значения от 1 до 5 *. Часть формулы в квадратных скобках изображает состав каркаса.

В настоящее время известно 34 природных и около 100 разновидностей синтетических цеолитов, однако практическое значение имеют пока только несколько типов. Дело в том, что одни цеолиты после дегидратации оказываются пронизанными системой очень узких, не сообщающихся друг с другом каналов, диффузия по которым затруднена из-за структурных нарушений. Другие — в результате дегидратации претерпевают такие изменения в каркасе и в характере локализации катионов, что их структура частично разрушается, а сам процесс дегидратации становится необратимым. Между тем в качестве молекулярного сита можно использовать такой цеолит, структура которого после полной дегидратации должна оставаться незатронутой.

* В результате окклюзии группировок типа AlO_2^- это отношение снижается до < 1.

В настоящее время известно, что молекулярно-ситовыми свойствами, помимо цеолитов, обладают и другие твердые тела, как кристаллические, так и некристаллические, в том числе угли, продукты пиролиза полимеров, пористые стекла, микропористые кристаллические порошки окиси бериллия, а также слоистые силикаты, модифицированные ионным обменом с органическими катионами.

Угли

Изучение адсорбции на углях показало, что диаметр пор некоторых из них близок к размерам молекул [8]. Так, при сравнении адсорбции *н*-бутана и изобутана сделан вывод, что ряд углей имеет поры диаметром 4,9—5,6 Å при 0 °С и около 4 Å при 145 °С. Однако адсорбционная емкость этих углей низка, а скорость адсорбции очень мала.

Типичный антрацит имеет объем пор 0,07 см³/г, или 0,10 см³/см³. Антрацитный уголь, активированный нагреванием в токе CO_2, селективно адсорбирует *н*-бутан [9]. Величины емкости монослоя обезгаженного сырого и активированного антрацита приведены в табл. 1.1. Активированный антрацит адсорбирует в расчете на

Таблица 1.1

Монослойные объемы углеводородов на сыром и активированном антраците [9]

Адсорбат	V_m, см³/г	
	Сырой антрацит	Активированный антрацит
н-C_4H_{10}	12,6	134
изо-C_4H_{10}	8,6	54,5
нео-C_5H_{12}	2,3	15,5

1 г угля около 130 см³ *н*-бутана и около 50 см³ изобутана. Селективность адсорбции *н*-бутана антрацитом и кристаллическими цеолитами примерно одинакова.

Окислы

В результате регулируемого термического разложения гидроокиси бериллия в вакууме получаются пористые агрегаты BeO, образованные кристаллитами размером 30 Å [10]. Как оказалось, при адсорбции для четыреххлористого углерода доступно только 20% общего объема внутренних пор, а для азота — 50%. На осно-

вании этого был сделан вывод о наличии в рассматриваемом образце пор с диаметром меньшим, чем 6 Å, и пор с диаметром меньшим, чем 3 Å. Размер микропор зависит от того, проводится ли разложение гидроокиси в вакууме или в присутствии паров воды. В последнем случае размер пор увеличивается уже при относительно низких температурах (500 °С) и соответствует интервалу 6—20 Å.

Стекла

При обработке щелочных силикатных стекол кислотами образуются пористые адсорбенты, проявляющие при адсорбции молекулярно-ситовый эффект по отношению к небольшим молекулам [11]. Как правило, в состав стекол входят три основных компонента: щелочи (такие, как окись калия или натрия), полуторные окислы (B_2O_3 или Al_2O_3) и SiO_2. Пористость протравленных стекол зависит от условий выщелачивания и состава исходных стекол. Экспериментальные данные по измерению адсорбции паров воды показывают, что объем пор в таких стеклах значительно меньше, чем в цеолитах, и составляет 0,01—0,04 см³/г. Известны однороднопористые стекла с порами размером 3—10 Å. Небольшие изменения в составе стекла существенно изменяют характер адсорбции паров воды. Существует мнение, что пористые стекла молекулярно-ситового действия более устойчивы в кислых средах, чем цеолиты. Однако этому противоречит тот факт, что пористость стекла сама по себе является результатом кислотного выщелачивания, а распределение пор по радиусам регулируется условиями кислотной обработки. К тому же известно, что некоторые цеолиты обладают значительной кислотоустойчивостью (см. гл. 6).

В недавно опубликованной работе [12] описаны силикагели с радиусом пор около 4 Å (обычно же у силикагеля радиусы пор распределяются в интервале от 10 до нескольких сот ангстремов).

Таблица 1.2

Адсорбционные свойства образцов силикагелей [а] [12]

Номер образца	pH	S, м²/г	V, см³/г	r, Å
1	0,97	742	0,345	9,3
2	0,94	429	0,184	8,6
3	1,87	255	0,090	7,1
4	1,67	322	0,122	7,6

[а] S — удельная поверхность, V — объем пор, r — средний радиус пор.

Такой узкопористый силикагель получали испарением водного раствора обычной кремневой кислоты при 0 °С. Адсорбционные свойства изменялись в зависимости от pH раствора, средний диаметр пор составлял 7—9 Å (табл. 1.2). На приготовленных образцах силикагеля получены изотермы адсорбции I типа *, причем крупные молекулы, такие, как бензол и CCl_4, адсорбировались в наименьших количествах. К сожалению, эти силикагели оказались неустойчивыми: при обработке водой их пористая структура разрушалась.

Продукты карбонизации полимеров

Существующие методы получения углеродных адсорбентов с узким интервалом распределения пор являются в основном эмпирическими [13—15]. Как правило, эти методы предусматривают проведение регулируемого пиролиза полимеров типа поливинилхлорида $(C_2H_2Cl_2)_n$ и сарана (сополимер, который состоит на 80—90% из поливинилиденхлорида и содержит различные количества поливинилхлорида и пластификатора). При пиролизе поливинилхлорида выделяется HCl

$$(C_2H_2Cl_2)_n \rightarrow 2n\mathrm{HCl} + 2n\mathrm{C} \qquad (1.1)$$

и образуется чистый углерод, количество которого составляет 25% веса исходного полимера. В настоящее время зависимость размера и формы пор микропористого угля от структуры исходного полимера, т. е. от размера и формы полимерных звеньев, изучена слабо. В первых работах было высказано мнение, что образующийся уголь, вероятно, характеризуется однородным размером пор, поскольку исходный полимер имеет регулярную структуру. Большинство подобных исследований проведено на продуктах превращения полимеров типа сарана, так как при карбонизации термопластических полимеров хороший кокс не образуется. Считается, что удаление HCl при карбонизации протекает по многоступенчатому механизму. Свыше половины HCl удаляется при температуре до 200 °С, для дальнейшего выделения HCl требуются более высокие температуры, а при 600 °С процесс завершается. На первой стадии HCl выделяется в количестве 1 молекулы на 2 углеродных атома, в результате чего происходит обуглероживание цепей. При удалении второй молекулы HCl образуются поперечные связи между отдельными цепями.

Молекулярно-ситовые свойства продуктов карбонизации определялись по адсорбции азота, двуокиси углерода, *н*-бутана, изобутана и неопентана. Размер поперечного диаметра этих молекул (см. гл. 8) дает возможность использовать их в качестве «молеку-

* По классификации Брунауэра. — *Прим. перев.*

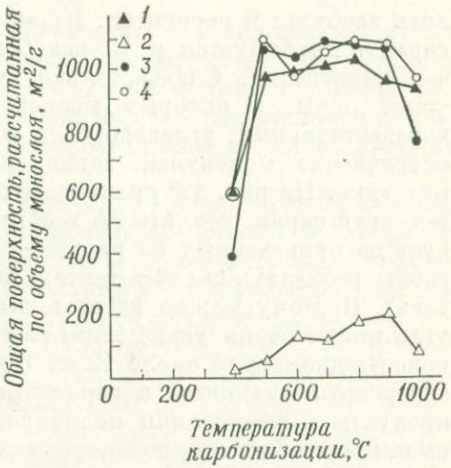


Рис. 1.2. Удельные поверхности углей сарана, полученных карбонизацией при различных температурах [15].

Адсорбат: ▲ CO_2, △ неопентан, ● изобутан, ⊙ бутан.

лярных щупов» при определении размера пор. На рис. 1.2 представлены наиболее характерные результаты, полученные для угля саран-428, которые показывают, что адсорбционные емкости по всем адсорбатам, за исключением неопентана, достигают максимума после прокаливания образцов при 500—800 °С. Интересно отметить, что по бутану и изобутану получены весьма высокие поверхности (~ 1000 м²/г), в то время как по неопентану — сравнительно низкие. Отсюда понятна способность этого угля разде-

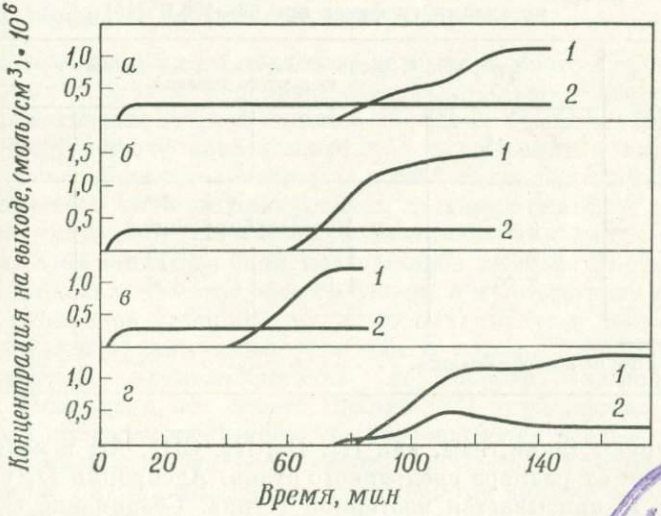


Рис. 1.3. Динамическая адсорбция *н*-гептана (*1*) и изооктана (*2*) [57].

Адсорбенты: *а*, *б* — угли саран, *в* — цеолит 5А, *г* — коммерческий активный уголь.

лять изобутан и неопентан. Кроме того, обнаружено, что на угле саран адсорбируется в 10 раз больше бензола и циклогексана, чем неопентана. Следовательно, угли типа саран имеют очень узкие поры, в которых происходит избирательная адсорбция неразветвленных углеводородов и плоских молекул, а большие сферические молекулы, такие, как неопентан, адсорбируются медленно. На рис. 1.3 сравниваются ситовые свойства двух образцов угля саран, цеолита 5А и обычного активного угля. Как следует из приведенных на рисунке данных, саран и цеолит 5А способны разделять смесь *н*-гептана и изооктана (2,2,4-триметилпентана). Поэтому можно сделать вывод, что молекулярно-ситовые угли имеют очень узкие поры размером 4,5—5,7 Å, соединяющие полости диаметром около 12 Å. По адсорбционной емкости такие адсорбенты сравнимы с цеолитами. Однако в настоящее время продукты карбонизации полимеров не получают в промышленных масштабах.

Графиты, содержащие включения щелочных металлов

Графиты, у которых между отдельными слоями атомов углерода содержатся щелочные металлы, адсорбируют небольшие молекулы [16]. Соединения общего состава $C_{24}M$, где M — K, Rb, Cs,

Таблица 1.3

Адсорбционная емкость модифицированных щелочными металлами графитов при 63—196 K [16]

Адсорбент	Адсорбция *, число молекул адсорбированного газа/атом щелочного металла			
	H_2, D_2	N_2	Ar	CH_4
$C_{24}K$	2,1	Не адсорбируется		
$C_{24}Rb$	2,05	1,0	1,2	0,9
$C_{24}Cs$	2,00	1,3	1,4	1,2

* He и Ne не адсорбировались.

адсорбируют такие газы, как H_2, D_2, N_2, CH_4, Ar, в количестве, зависящем от размера внедренного атома. Адсорбция D_2 на $C_{24}Rb$ при 113 K описывается изотермой I типа. Соединение $C_{24}K$ при —196 °C адсорбирует водород в количестве 144 см³/г, но не адсорбирует N_2. Мольное отношение $H_2/C_{24}K$ составляет 2,1 (табл. 1.3).

По мере увеличения атома щелочного металла растет размер межслоевых пор. Так, $C_{24}Cs$ уже адсорбирует как H_2, N_2, так и CH_4. В последнем случае адсорбция описывается изотермой III типа, что связано с увеличением объема соединения включения в направлении *c*, т. е. перпендикулярном слоям углеродных атомов.

Соединение C_{24} K при 77 K селективно адсорбирует D_2 из смеси D_2 — Ar, причем дейтерий практически полностью поглощается адсорбентом, а аргон адсорбируется в незначительных количествах. Смесь D_2 — N_2 на C_{24} разделяется не полностью, так как наряду с D_2 адсорбируется значительное количество N_2.

Д. ПЕРВЫЕ РАБОТЫ ПО ЦЕОЛИТАМ

Как самостоятельная группа природных водных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов цеолиты были выделены Кронстедтом после открытия им в 1756 г. стильбита [17]. Из-за способности стильбита вспучиваться при нагревании в пламени паяльной трубки Кронстедт назвал его цеолитом, что в переводе с греческого означает «кипящий камень». Изучение природных цеолитов продолжается уже более двухсот лет. Последним обнаруженным природным цеолитом был гарронит, открытый в 1962 г. [18].

Ионный обмен на почвенных минералах

В первых работах по изучению явлений ионного обмена в почвах термин «цеолит» использовали неправильно, обозначая им все неорганические ионообменники. В 1845 г. Томпсон [19] провел ряд экспериментов, показавших, что определенные виды почв обладают способностью «разлагать» и поглощать аммонийные соли. Он обнаружил, что при пропускании раствора сульфата аммония через колонку, набитую почвой, в фильтрате появлялся сульфат кальция, а аммонийные соли поглощались почвой. Впоследствии Уэй [20] показал, что этот эффект связан с присутствием в почвах водных силикатов и что способностью обменивать в почвах кальций обладают только ионы аммония и калия. Уэй приготовил искусственный катионообменник на основе алюмосиликата натрия. Несколько лет спустя Эйхорн [21] опубликовал работу, в которой он рассмотрел действие разбавленных растворов солей на силикаты и показал обратимость катионного обмена, открытого Уэйем. Эйхорн получил количественные данные о поведении природных цеолитов — шабазита и натролита — при обработке разбавленными растворами солей и обнаружил, что натрий и кальций могут обратимо замещать друг друга .

Пермутиты

Пермутитами называют синтетические аморфные алюмосиликаты, которые получают с целью использования ионообменных свойств. Этот термин всегда следует употреблять по отношению к синтетическим аморфным алюмосиликатным ионообменникам. В обзоре [22] рассматриваются опубликованные до 1930 г. работы, посвященные приготовлению и использованию пермутитов.

Химический состав большинства пермутитов в пересчете на окислы описывается следующей эмпирической формулой: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$, где x — обычно 5—6 *. Химический состав необходимо выражать в пересчете на простые окислы, так как пермутиты представляют собой гелеобразные аморфные твердые вещества и для них нельзя предложить структурные формулы, используемые для описания состава цеолитов.

Первые промышленные синтетические катионообменники получали сплавлением [23]. Этот метод, однако, имеет ряд недостатков. Так, при сплавлении часто получаются безводные силикаты, которые при гидратации при 70 °С образуют обычно слизистую массу. Именно поэтому метод сплавления был позднее полностью вытеснен «мокрым методом» получения пермутитов.

Чтобы получить «цеолитовые» водосмягчители по мокрому методу, разбавленный раствор алюмината прибавляют к раствору щелочного силиката [25]. Осажденный алюмосиликат нагревают, фильтруют, промывают и прокаливают. В одном из вариантов метода очень разбавленные растворы алюмината и силиката натрия после смешивания нагревают до кипения. Образующийся хлопьевидный осадок отделяют и отсасывают на нутч-фильтре. Промышленный водосмягчитель дуцил (Doucil) приготовляют путем осаждения алюмосиликата из разбавленных растворов алюмината и силиката натрия при $<$ 20 °С. Студенистый осадок, содержащий 6—16% окиси алюминия, медленно высушивают, доводя содержание воды до 60%, промывают, вновь сушат в течение суток, затем измельчают до зерен требуемой величины [26].

В четвертом варианте «мокрого метода» используются те же исходные вещества, но в виде концентрированных растворов. При этом хлопьевидный осадок выпадает, а вся масса превращается в гомогенный гель с относительно низким содержанием воды. (Этот осадок похож на «фазу» геля, которую получают на первой стадии синтеза кристаллических цеолитов из алюмосиликатных гелей. См. гл. 4.) Гель отжимают, чтобы удалить избыточную жидкую фазу, высушивают и затвердевшую массу переносят в воду, чтобы отмыть от щелочей и солей. Приготовленная таким образом масса после высушивания распадается на мелкие гранулы.

* Примеры пермутитов: цеолит каллиген 0,9 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5{,}5SiO_2 \cdot 19H_2O$ и суперналколит 0,7 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6{,}1SiO_2 \cdot 15H_2O$.

В работе [27] сообщается о разработке метода получения искусственных пермутитов с регулируемым отношением Si/Al. Автор этой работы отмечает, что при смешивании растворов силиката натрия и алюмината натрия с сульфатом алюминия образуются неоднородные по составу и недостаточно износостойкие пермутиты. В то же время получаемые из силиката натрия и сульфата аммония синтетические пермутиты с большим отношением Si/Al обладают невысокими водосмягчающими качествами. Катионообменная емкость непосредственно зависит от содержания алюминия в геле. В общем случае при добавлении силиката натрия к раствору алюмината натрия образуются пермутиты с различным содержанием кремнезема, у которых отношение натрия к алюминию близко к 1.

В начале нашего столетия значительные усилия были направлены на получение природных и синтетических кристаллических алюмосиликатов с целью использования их ионообменных свойств для смягчения воды. В качестве водосмягчителя в это время широко применялся природный глауконит (зеленый песок), и в соответствии с требованиями промышленности проводились обширные исследования его распространенности и запасов. Однако глаукониты не являются цеолитами, а относятся к группе слюд [28] и представляют собой алюмосиликаты двухвалентного железа, содержащие на поверхностных участках обменные катионы калия.

В литературе встречаются неправильные представления о взаимосвязи между глинами и цеолитами. Известно, что некоторые глинистые минералы, такие, как бентонит, обладают хорошо выраженной катионообменной способностью. Опубликовано большое число патентов с описанием технологических схем и методик приготовления суспензий, методик таблетирования, прогревания, сушки, дегидратации и регидратации глин. Получаемые таким образом продукты иногда ошибочно называют цеолитами. Другие, близкие по свойствам к цеолитам вещества получают измельчением и кислотной обработкой отвердевшего гидравлического цемента [29] или приготовляют из смеси песка, цемента и порошка окиси железа [30].

В этом кратком обзоре многочисленной литературы по пермутитовым «цеолитам» затронуты только основные этапы исследований раннего периода, подробно этот вопрос рассматривается в работе [22].

Адсорбция на цеолитах

Первые экспериментальные работы по адсорбции газов на цеолитах и по выяснению их молекулярно-ситовых свойств были проведены на природных минералах.

Для обозначения явления проникновения различных молекул в дегидратированные кристаллические цеолиты и удерживания этих молекул во внутрикристаллическом пространстве использовались различные термины, в том числе окклюзия, пропитка, межслоевое поглощение, персорбция, сорбция и адсорбция. В данной книге применяется термин «адсорбция»,так как он лучше всего описывает взаимодействие между молекулой и поверхностью цеолита вне зависимости от того, идет ли речь о внешней поверхности твердого тела или о внутренней извилистой поверхности дегидратированных микропористых кристаллов.

Изучение адсорбции газов и паров на твердых телах восходит к весьма отдаленным временам; так, еще в 1100 г. до н. э. царь Гидеон пытался использовать баранью шерсть для поглощения золота [31]. Первые эксперименты по адсорбции были выполнены Шееле и Фонтана [7]. Явления обратимой дегидратации и регидратации на природных цеолитах уже давно привлекали внимание многих исследователей. Большая часть первых работ по адсорбции газов была выполнена на стабильных цеолитах, которые сохраняли свою структуру после дегидратации.

В 1840 г. Дамур [32] обнаружил, что кристаллы цеолитов могут обратимо дегидратироваться без заметного нарушения их прозрачности и морфологии [32]. Фридель [33] обнаружил способность цеолитов поглощать различные жидкие вещества, например спирт, бензол, хлороформ, сероуглерод, а также ртуть, и высказал предположение, что гидратированные цеолиты имеют открытую каркасную (губкоподобную) структуру. Фридель наблюдал, что при адсорбции изменяются показатели преломления цеолитов. Адсорбцию газов дегидратированными цеолитами изучал также Гранже в 1909 г. [34, 35]. Он заметил, что шабазит адсорбирует аммиак, воздух, водород, сероуглерод, иод, бром, а при повышенных температурах — даже пары ртути.

Уже давно отмечено, что кристаллы дегидратированного шабазита быстро адсорбируют пары воды, метилового и этилового спиртов и муравьиной кислоты, но практически не адсорбируют пары ацетона, эфира или бензола [36]. Основываясь на этих данных, Мак-Бэн пришел к выводу, что диаметр пор в кристаллах шабазита должен быть меньше 5 Å. Чтобы описать явление селективной адсорбции, или, по определению самого автора, персорбции, Мак-Бэн ввел термин «молекулярное сито» [7]. Он показал, что процесс адсорбции цеолитами нельзя смешивать с процессом образования твердых растворов, так как при адсорбции во внутрикристаллическом пространстве или в ультрапорах решетки цеолита могут оказаться любые молекулы, размер которых позволяет им проникнуть в глубь кристалла. Адсорбированная фаза распределяется во внутренних полостях кристалла и не замещает тех атомов, которые составляют основу бесконечного каркаса.

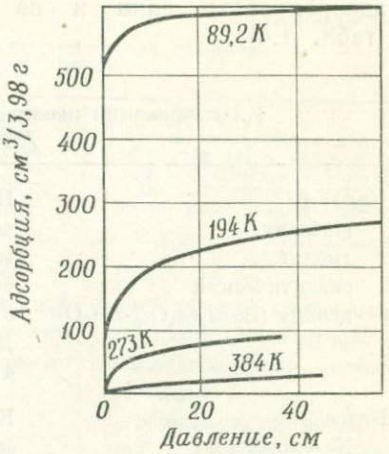


Рис. 1.4. Адсорбция азота на шабазите при различных температурах.
Все изотермы относятся к изотермам I типа (по Брунауэру) [37].

Количество газа или жидкости (x), адсорбированное твердым телом, зависит от давления, температуры, природы газа и природы адсорбента. Когда газ или жидкость попадает на поверхность дегидратированных цеолитов, пустоты и каналы цеолитов заполняются соответствующими молекулами, после завершения заполнения процесс адсорбции прекращается. Такому характеру адсорбции соответствует изотерма I (или ленгмюровского) типа (см. гл. 8), показанная на рис. 1.4 на примере адсорбции азота дегидратированным шабазитом. Из этого рисунка видно, что при температуре 89,2 К полости заполняются адсорбатом уже при очень низких давлениях, ниже 100 мм рт. ст. Вследствие особенностей кристаллической структуры цеолитов характер адсорбции отчасти зависит от полярности и поляризуемости адсорбируемой молекулы. Форма изотермы определяется энергией взаимодействия адсорбат — адсорбент. В случае полярной молекулы, например воды, наблюдается сильная адсорбция и изотерма характеризуется длинным участком, параллельным оси абсцисс.

Первые работы по адсорбции проводились на наиболее устойчивых к дегидратации природных цеолитах, в частности на шабазите и мордените. Баррер и Иббитсон [38] исследовали адсорбцию многих постоянных газов, а также изучали адсорбцию углеводородов на шабазите. Они показали, что такие углеводороды, как пропан, *н*-бутан, *н*-пентан и *н*-гептан, быстро адсорбируются при температурах выше 100 °С, в то время как адсорбция разветвленных углеводородов (изобутан и изопентан) на шабазите вообще не происходит. Адсорбционные равновесия оказались обратимыми. В соответствии с результатами своих первых работ Баррер разделил цеолиты на 3 класса в зависимости от их способности

адсорбировать одни и не адсорбировать другие молекулы (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Классификация цеолитов по их молекулярно-ситовому действию [39]

Класс 1 шабазит, гмелинит, синтетический цеолит ($BaAl_2Si_4O_{12}\cdot nH_2O$)	Не адсорбируют изопарафины и ароматические соединения, медленно адсорбируют *н*-парафины, быстро адсорбируют CH_4, C_2H_6 и молекулы с меньшим диаметром поперечного сечения. Диаметр наиболее узкого сечения каналов 4,89—5,58 Å
Класс 2 Na-морденит	Не адсорбируют *н*-парафины, изопарафины, ароматические соединения, медленно адсорбируют CH_4 и C_2H_6, быстро адсорбируют N_2, O_2 и молекулы с меньшим диаметром поперечного сечения. Диаметр наиболее узких каналов 4,0—4,89Å
Класс 3 Ca- и Ba-морденитыа	Не адсорбируют углеводороды, в том числе CH_4, C_2H_6, адсорбируют Ar, N_2 и молекулы с меньшим размером поперечного сечения. Диаметр наиболее узкого сечения каналов 3,84—4,0 Å

[a] Получены ионным обменом в гидротермальных условиях.

Эта классификация дает представление о примерных размерах внутренних каналов цеолитов. Процессы молекулярно-ситового разделения были разбиты на два типа: 1) разделение вследствие полного молекулярно-ситового эффекта и 2) разделение вследствие частичного молекулярно-ситового эффекта. Примером полного молекулярно-ситового эффекта является отделение монозамещенных метанов от монозамещенных этанов на дегидратированном мордените. Разделение при частичном молекулярно-ситовом эффекте, как это видно из табл. 1.5 (колонка 2), основано на различиях в скорости адсорбции. Благодаря этому удалось полностью или частично разделить такие смеси, как этан — пропан и этанол—*н*-гептан. Скорость адсорбции уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле углеводорода, причем молекулы адсорбата диффундируют в направлении, совпадающем с длинной осью молекулы; в результате способность шабазита адсорбировать

Таблица 1.5

Адсорбционные характеристики природных цеолитов трех классов [5, 39]

Наиболее характерные молекулы, быстро адсорбирующиеся при комнатных или более низких температурах	Наиболее характерные молекулы, адсорбция которых при комнатных или более высоких температурах протекает быстро, медленно или со средними скоростями	Наиболее характерные молекулы, адсорбция которых при комнатных или более высоких температурах практически не происходит
	Минералы класса 1	
He, Ne, Ar, H_2	C_3H_8 и неразветвленные парафины с большим молекулярным весом	Ароматические углеводороды, цикло- и изопарафины
N_2, O_2	CH_3CH_2OH	Производные этих углеводородов
CO, CO_2	$CH_3CH_2NH_2$	Гетероциклические соединения (например, тиофен, пиррол, пиридин)
COS, CS_2	CH_3CH_2F, CH_3CH_2Cl, CH_3CH_2Br	$CHCl_3$, CCl_4, $CHClCCl_2$, CH_3CHCl_2, $CHCl_2CCl_3$, CCl_3CCl_3 и аналогичные соединения брома и иода
H_2O	I_2, HI	Вторичные неразветвленные спирты, тиолы, нитрилы и галогениды
HCl, HBr	CH_2Br_2	Первичные амины с NH_2-группой у вторичного углеродного атома; третичные амины
NO	CH_3I	Разветвленные простые эфиры, тиоэфиры и вторичные амины
NH_3	CH_3CH_2CN	
CH_3NH_2	CH_3CH_2SH	
CH_3OH	HCO_2CH_3, $HCO_2CH_2CH_3$	
CH_3CN,Cl_2	CH_3COCH_3	
CH_3Cl, CH_3Br, CH_3F	CH_3COOCH_3	
HCN,CH_2Cl_2, CH_2F_2	$(CH_3)_2NH$, $(CH_3CH_2)_2NH$	
CH_4, C_2H_6		
C_2H_2		
CH_2O, H_2S, CH_3SH		
	Минералы класса 2	
He, Ne, Ar	CH_4, C_2H_6	Все типы молекул, указанные для минералов класса 1 во второй и третьей колонках
H_2, O_2, N_2	CH_3OH	
CO	CH_3NH_2	
NH_3	CH_3CN	
H_2O	CH_3Cl, CH_3F	
	HCN	
	Cl_2	
	Минералы класса 3	
He, Ne	Ar	Все типы молекул, указанные для минералов класса 2 во второй и третьей колонках
H_2, O_2, N_2	HCl	
H_2O	NH_3	

парафиновые углеводороды зависит не от объема, а от формы и диаметра поперечного сечения молекулы углеводорода. Например, изобутан, диаметр молекулы которого составляет примерно 5,6 Å, а объем — 96см^3, не адсорбируется на шабазите, в то же время *н*-гептан, у которого диаметр поперечного сечения и объем молекулы соответственно равны 4,9 Å и 145 Å^3, адсорбируется. С определенными ограничениями удалось выделить в жидкой и газовой фазе нормальные углеводороды из смесей, содержащих различные разветвленные и циклические углеводороды. Хотя *н*-парафины можно полностью десорбировать из шабазита вакуумированием при повышенных температурах, однако скорость выделения углеводородов из цеолита снижается по мере увеличения молекулярного веса. Некоторые органические соединения, например пиридин, отравляют адсорбент, а в смесях, где присутствует изобутилен, наблюдается полимеризация. На скорость адсорбции в цеолитах влияют также давление, температура, размер частиц, а также условия дегидратации и десорбции. В некоторых работах адсорбция рассматривается как диффузионный процесс и для описания используются уравнения диффузии. Установлено, например, что гмелинит и шабазит обладают близкими молекулярноситовыми свойствами, отличными в то же время от свойств дегидратированного морденита.

Образец морденита быстро адсорбирует такие газы, как O_2, N_2 и Ar, медленно — метан и этан и не адсорбирует углеводороды, например *н*-пропан и *н*-бутан и изопарафины.

Определенное влияние на процесс адсорбции оказывают изменения состава цеолитов (см. гл. 8). Введение кальция в морденит приводит к тому, что адсорбция метана и этана практически прекращается. Образцы шабазита из различных месторождений, химический состав которых сильно отличается, обладают и различными адсорбционными свойствами [40]. На основании этого сделан вывод, что отклонения в адсорбционных свойствах обусловлены более высоким содержанием во многих образцах щелочных катионов по сравнению с обычным обогащенным кальцием шабазитом. Кальциевая форма шабазита и природный образец, содержащие почти одинаковые количества кальция, дают практически совпадающие изотермы адсорбции азота, а обмен на натрий приводит к значительному снижению адсорбционной емкости по азоту. Калиевая форма также почти не адсорбирует азот. Более детально влияние химического состава исследовано на примере адсорбции водорода, двуокиси углерода и пропилена.

Исследование анальцима показало [41], что многие его образцы вообще не являются адсорбентами. Так, из нескольких изученных образцов только один адсорбировал такие газы, как аргон, азот, метан и этан. Согласно данным химического анализа, способный к адсорбции анальцим содержал значительные количества каль-

ция, в то время как в других образцах основным катионом был натрий.

Неспособными к адсорбции в дегидратированном состоянии оказались и так называемые слоистые и волокнистые цеолиты, наиболее типичными представителями которых являются гейландит, стильбит и натролит.

Для объяснения адсорбционных свойств цеолитов были предложены различные гипотезы. Баррер и Иббитсон, в частности, высказали предположение, что адсорбированные молекулы равномерно распределяются в полостях дегидратированных кристаллов, часто сохраняя значительную подвижность, т. е. как бы образуют с цеолитом раствор внедрения. Трехмерные решетки термически стабильных цеолитов способны адсорбировать газ в объемах, эквивалентных содержанию молекулярной воды.

Е. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Природные цеолиты

Первый анализ кристаллической структуры природного цеолита анальцима был выполнен Тейлором в 1930 г. [42]. В том же году Полинг предложил модель структуры натролита, а также модели родственных натролиту содалита, скаполита и канкринита [43]. В 1933 г. были опубликованы дополнительные данные о структуре волокнистых цеолитов [44]. Тогда же появилась первая работа по структуре шабазита [45], которая, как впоследствии показали Дент и Смит [46], была выполнена неправильно. В период с 1933 г. по 1956 г., т. е. до того времени, когда Рид и Брек [47] опубликовали исследование структуры цеолита А, проведенное в «Union Carbide Corporation», принципиально новых данных о структурах цеолитов не появлялось, и анализ поведения цеолитов при дегидратации, регидратации и адсорбции в те годы проводился только на основе упомянутых выше структурных исследований. В 1956 г. были опубликованы работы с описанием каркаса кубического цеолита — природного минерала фожазита [48], а также подробный анализ структуры синтетического цеолита А [47].

В течение этого периода структуры цеолитов подразделяли на три типа: 1) трехмерные каркасные структуры с равноудаленными соседними тетраэдрами, 2) пластинчатые структуры со слабосвязанными друг с другом слоями алюмокремнекислородных тетраэдров, 3) волокнистые структуры, состоящие из слабосвязанных между собой цепей алюмокремнекислородных тетраэдров. Эта классификация, введенная Брэггом, использовалась вплоть до

недавнего времени [49, 50]. Необходимо еще раз отметить, что в действительности все цеолиты являются каркасными алюмосиликатами, а все структуры цеолитов трехмерны. В ряде цеолитов плотность связи по определенным кристаллографическим направлениям неодинакова, и некоторые из таких минералов получили название пластинчатых или волокнистых. Однако ни один из цеолитов, строго говоря, не имеет слоистой или одномерной структуры, и эти термины используются только для того, чтобы показать габитус кристалла или спайность.

В табл. 1.6 приведен список некоторых цеолитов, составленный в соответствии с классификацией Брэгга. Некоторые из этих цеолитов классифицированы неправильно, поскольку прямая связь между габитусом и структурой отсутствует. Например, минерал эрионит отличается волокнистым габитусом, однако имеет четкую трехмерную структуру. Применяемый в настоящее время рентгеноструктурный анализ дает возможность выработать такую систему идентификации и классификации цеолитов, которая основывается не на внешнем сходстве кристаллов, а на их структурных и физико-химических характеристиках (см. гл. 2).

Подобные задачи необходимо решать и при изучении других многочисленных групп минералов, в частности глинистых, структурные особенности которых расшифрованы только в последние 20 лет. Лишь сравнительно недавно была внесена ясность в понимание структуры минералов группы полевых шпатов, что очень важно для выяснения закономерностей образования геологических формаций в истории Земли, а также для изучения химии земной коры. Однако и в настоящее время многие вопросы классификации непрерывно изменяются по мере того, как появляются все более совершенные методы эксперимента. Для характеристики и идентификации природных и синтетических цеолитов используется ряд самых различных методов. В течение многих лет характеристика и идентификация минералов проводилась по химическому составу, оптическим и другим физико-химическим свойствам, а также по морфологии. В настоящее время все большее значение приобретает рентгеноструктурный анализ мелкозернистых агрегатов.

Известный минералог Дана использовал для классификации минералов и цеолитов данные, принятые в описательной минералогии [51]. Он, например, разделял природные цеолиты на кислые силикаты (т. е. силикаты с высоким содержанием кремнекислоты), метасиликаты и ортосиликаты.

Винчелл [52], рассматривая вопрос «Что такое минерал»?, определил минерал как природную неорганическую фазу. Он указал, что простые химические формулы не следует принимать за основу при определении того или иного минерала, поскольку большинство формул, приписываемых минералам, дают только

Таблица 1.6

Ранняя классификация природных цеолитов

Название цеолита	Идеализированный состав [51]	Внутренний объем дегидратированного цеолита, доступный для молекул H_2O, $см^3/л$
	А. Трехмерные каркасные структуры	
Анальцим	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	0,089
Шабазит	$(Ca, Na_2)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$	0,29
Гмелинит	$(Ca, Na_2)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$	0,27
Гармотом	$(Ba, K_2)Al_2Si_5O_{14} \cdot 5H_2O$	0,18
Левинит	$CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 5H_2O$	0,23
Морденит	$(Ca, Na_2, K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 6{,}7\ H_2O$	0,15
	Б. Пластинчатые структуры со слабосвязанными алюмокремнекислородными слоями	
Эпистильбит	$CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$	0,19
Гейландит	$CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$	0,21
Стильбит	$(Ca, Na_2)Al_2Si_6O_{16} \cdot 6H_2O$	0,22
	В. Волокнистые структуры со слабосвязанными цепями	
Эдингтонит	$BaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$	0,15
Мезолит	$Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{30} \cdot 8H_2O$	0,15
Натролит	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	0,11
Сколецит	$CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$	0,16
Томсонит	$(CaNa_2)Al_2Si_2O_8 \cdot 2{,}5\ H_2O$	0,16
	Г. Цеолиты с другими структурами	
Брюстерит	$(Sr, Ca, Ba)\ Al_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$	0,17
Фожазит	$(Ca, Na_2)Al_2Si_5O_{14} \cdot 10H_2O$	0,33
Жисмондин	$CaAl_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$	0,28
Ломонтит	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$	0,17
Филлипсит	$(Ca, K_2)Al_2Si_4O_{12} \cdot 4{,}5H_2O$	0,20

приблизительный состав, который недостаточен для характеристики минералов.

Действительно, существуют минералы переменного состава и, наоборот, различные минералы могут иметь практически одинаковый состав. Так, например, три различных минерала из группы полевых шпатов — адуляр, санидин и микроклин — имеют почти аналогичный состав $KAlSi_3O_8$. Известно также, что SiO_2 существует в виде 22 различных фаз [53]. Полевой шпат плагио-

клаз насчитывает шесть разновидностей. До 18 разновидностей может иметь роговая обманка, причем идентификация этих разновидностей явилась результатом комплексного изучения химического состава, оптических характеристик и рентгенограмм роговых обманок.

После появления рентгеноструктурного анализа многие старые названия цеолитов потеряли свое значение, что устранило путаницу в номенклатуре минералов. Существующий в настоящее время список природных цеолитов насчитывает 34 минерала, идентифицированных по химическому составу, структуре и другим физическим свойствам. В настоящее время установлена структура 30 цеолитов. Синтетические аналоги природных цеолитов фожазита и морденита, структурно и топологически близкие к природным минералам, производятся в промышленных масштабах и широко используются на практике, тогда как даже широко распространенные в осадочных породах цеолиты — анальцим, шабазит, клиноптилолит, эрионит, морденит, ломонтит и филлипсит (гл. 3)— относительно мало применяются в качестве промышленных адсорбентов для молекулярно-ситового разделения.

Многие цеолиты, по-видимому, метастабильны по сравнению с другими, более устойчивыми фазами, такими, как анальцим и полевые шпаты, и, возможно, претерпевают превращения, которые происходят в течение длительных геологических периодов. Хотя цеолиты хорошо кристаллизуются в природных условиях, их химический состав изменяется в довольно широких пределах. Часто результаты исследований одного и того же минерала, проведенного различными исследователями, оказываются противоречивыми. Отчасти это обусловлено структурными различиями, вызванными присутствием разных катионов.

Синтетические цеолиты более пригодны для исследований и значительно лучше соответствуют требованиям промышленности из-за высокой однородности и чистоты. Эти требования особенно важны там, где необходима высокая степень воспроизводимости результатов (например, промышленные процессы разделения) и где даже незначительные количества примесей могут вызвать нежелательные эффекты (например, влияние обычно содержащегося в минералах железа на процесс гетерогенного катализа).

Синтетические цеолиты

Характеристика и идентификация сложных алюмосиликатов, таких, как цеолиты, затруднена из-за отсутствия определенной системы химической номенклатуры. Если пользоваться правилами ИЮПАК, рекомендованными для наименования комплексных соединений, то за основу следует брать состав элементарной ячейки. Согласно этим правилам, природный анальцим с составом эле-

ментарной ячейки $Na_{16}(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}\cdot 16H_2O$ следовало бы назвать 16-водным 16-алюмо-32-силикатом натрия, а жадеит $Na_4Al_4Si_8O_{24}$ 4-алюмо-8-силикатом натрия. Между тем дегидратированные образцы этих минералов имеют одинаковый состав в пересчете на мольное соотношение окислов: $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 4SiO_2$. Нефелин $Na_8(AlO_2)_8(SiO_2)_8$ по правилам ИЮПАК следовало бы назвать 8-алюмо-8-силикатом, а синтетический цеолит NaA формулы $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}\cdot 27H_2O$ получил бы название «27-водный 12-алюмо-12-силикат». Номенклатура такого типа громоздка и требует знания состава элементарной ячейки, что не всегда возможно.

Существует несколько видов номенклатуры синтетических цеолитов и других синтетических алюмосиликатов, основанных на двух различных способах обозначения: 1. Если, используя рентгеноструктурный анализ, удается установить, что кристаллическая структура синтетического цеолита похожа на структуру минерала, то синтетическому цеолиту дают название природного аналога. 2. Синтетические цеолиты обозначают кодовыми или буквенными символами. Однако в ряде работ различными буквами обозначены одни и те же цеолиты и, наоборот, одни и те же буквы использованы для обозначения различных цеолитов. Все это внесло большую путаницу в литературу *.

Методы обозначения синтетических цеолитов кодовыми названиями не менее произвольны, чем старые способы наименования минералов. Чтобы среди синтетических цеолитов выделить самостоятельные соединения, необходимо прежде всего тщательно определить, какие характерные свойства можно взять за основу. Правда, сейчас трудно ожидать, что какая-либо предложенная система номенклатуры будет одобрена всеми исследователями. В настоящее время используются следующие способы обозначения цеолитов [54]:

1. Синтетический цеолит обозначают теми буквами, которые ввел первый (по праву приоритета) исследователь: например цеолит A, цеолит K-G, цеолит ZK-5 и т. д.

2. Эти символы используют для обозначения той модификации цеолитов, которая получается при синтезе. В частности, буква A означает, что речь идет о синтетическом цеолите состава $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}\cdot 22H_2O$, полученном из системы Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O. Формула отражает типичный состав цеолита. Кроме того, применяются обозначения «цеолит типа A», «цеолит типа X» и т. д.

3. В некоторых случаях различные исследователи обозначают синтетические цеолиты по названию соответствующего природ-

* Разработкой номенклатуры цеолитов в настоящее время занимается специальная комиссия во главе с Р. М. Баррером, созданная при секции коллоидной химии и химии поверхности ИЮПАК.

ного минерала, например «синтетический анальцим», «синтетический морденит» и т. д. Однако такой способ не однозначен. Для обозначения синтетического цеолита, структурно родственного соответствующему минералу, лучше пользоваться такими терминами: «цеолит типа морденита» или «цеолит типа анальцима». В свете современных представлений о влиянии природы и локализации катионов, распределения Si и Al и отношения Si/Al на свойства цеолитов понятие идентичности двух цеолитов становится спорным, и мы можем установить только их сходство.

4. К сожалению, при такой системе обозначения цеолитов не удалось избежать некоторой путаницы. Так, символом Na-B назван цеолит типа анальцима, а Na-D — цеолит типа морденита. Автор данной книги использовал букву B для обозначения той синтезированной цеолитной фазы, которую Баррер и сотрудники называют фазой P. Поскольку буква P была введена все же раньше, ею и следует пользоваться в дальнейшем. Букву D применяли для обозначения синтетического цеолита типа шабазита.

В тех случаях, когда одна буква используется для обозначения нескольких синтетических цеолитов, необходимо ввести дополнительные индексы. В частности, в рассмотренных выше примерах первая буква обозначает основной щелочной катион.

5. Дополнительные трудности возникают в тех случаях, когда синтетический цеолит содержит, кроме Si и Al, другие тетраэдрические атомы, например P, Ga, Ge. Для обозначения синтетического цеолита L, содержащего значительные количества фосфора, который изоморфно замещает атомы каркаса, используют символ P-L, где P — фосфор. Типичный для такого случая состав элементарной ячейки — $K_{21}[(AlO_2)_{34}(SiO_2)_{25}(PO_2)_{13}]\cdot 42H_2O$.

6. В тех случаях, когда буквенные обозначения относятся к синтетическому цеолиту с переменным составом каркаса, необходимо указать особенности состава. Это можно сделать, приводя отношение Si/Al, состав элементарной ячейки и т. д.

7. В компании «Union Carbide» для обозначения цеолитов, синтезируемых из смесей с алкиламмониевыми катионами, используется символ N. Таким образом, название N-A относится к синтетическим тетраметиламмониевым цеолитам с каркасом цеолита A.

8. Различные катионные формы, получаемые методом ионного обмена, могут также иметь особые обозначения. Например, кальциевая форма цеолита A сокращенно обозначается $Ca^{обм}A$ или CaA. Однако наличие дефиса между Ca и A, т. е. Ca-A, указывает на совсем другой цеолит. Так, обменная Ca-форма цеолита A = $= Ca^{обм}A = CaA \neq Ca\text{-}A$.

Степень обмена при этом, конечно, не уточняется, хотя и предполагается, что в данном случае кальций, например, является основным катионом, т. е. степень обмена превышает 50%. Как правило, степень обмена указать необходимо, и она приводится либо

в виде эквивалентных процентов, либо в виде катионного состава элементарной ячейки. Так, формула $Ca_2Na_8(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \times x H_2O$ говорит, что степень обмена на кальций равна 33%.

9. Совершенно очевидно, что любое модифицирование исходного цеолита ионным обменом, деалюминированием, декатионированием и т. д. должно быть отражено в его названии.

Для характеристики ранее неизвестного минерала или синтетического соединения, такого, как цеолит, необходимы данные о его структуре, составе и физико-химических свойствах, в том числе данные 1) о строении каркаса (рентгеноструктурный анализ), 2) о химическом составе, 3) о химических и физических свойствах, характерных для цеолитов. К таким свойствам относятся стабильность, поведение при дегидратации, катионном обмене, а также при адсорбции газов и паров. Эти свойства лучше многих других отражают важные особенности структуры цеолитов.

Если вновь полученное соединение надежно отнесено к цеолитам, его можно идентифицировать методом рентгеноструктурного и химического анализа.

Большинство синтезируемых цеолитов содержат катионы одного или двух типов. Вместе с тем природные цеолиты отличаются значительно бóльшими колебаниями химического состава, что связано с особенностями генезиса и последующими изменениями при катионном обмене и (или) перекристаллизации. Катионообменные свойства и соотношения между отдельными химическими элементами в природных цеолитах зависят от генезиса образцов и от состава исходных минералов. Значительные изменения в структурах цеолитов могут вызвать процессы катионного обмена и дегидратации.

Обычно считают, что если два родственных цеолита, имеющие каркас одинакового строения, отличаются друг от друга по катионному составу и по физико-химическим свойствам, о которых говорилось выше, то такие цеолиты можно превращать друг в друга путем катионного обмена. Однако это не всегда соответствует действительности. Так, например, во многих природных цеолитах катионы магния с трудом подвергаются замещению [55]. В синтетических цеолитах одновалентные катионы могут только частично обмениваться на поливалентные, а иногда обмен между ними вообще не происходит (гл. 7). В цеолитах L и T одновалентные катионы, такие, как K^+, обмениваются с трудом.

При идентификации цеолита следует уделять большое внимание катионному составу образца и соотношению в нем различных катионов, поскольку оба этих фактора влияют на свойства цеолитов. Однако известно, что два минерала из группы полевых шпатов — микроклин $KAlSi_3O_8$ и альбит $NaAlSi_3O_8$ — уже давно признаны в качестве самостоятельных минералов, хотя они отличаются только по типу входящих в них катионов, неразличимы

по свойствам * и при катионном обмене их можно перевести друг в друга. Правда, в данном случае вследствие плотной упаковки тетраэдров в структуре полевых шпатов подобный обмен катионов не идет в мягких условиях, необходимы специальные высокотемпературные установки [56].

Можно привести несколько примеров того, как природные изоструктурные цеолиты (т. е. цеолиты с одинаковым строением алюмосиликатного каркаса) в течение многих лет идентифицировались минералогами как самостоятельные минералы. Так, филлипсит и гармотом имеют одинаковое строение каркаса, но отличаются по содержанию катионов, отношению Si/Al и степени упорядоченности Si и Al. Изоструктурными между собой являются натролит (натриевая форма), сколецит (кальциевая форма) и мезолит (натриево-кальциевая форма). Томсонит и гонардит имеют одинаковое строение каркаса, но разный химический состав и распределение Si и Al. Другой подобный пример — анальцим и вайракит. Шабазит и гершелит различаются по составу и в некоторой степени по распределению Si и Al (табл. 1.7).

Таблица 1.7

Изоструктурные природные минералы *

1. Филлипсит	Гармотом
$(K, Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}]\cdot 20H_2O$	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}]\cdot 12H_2O$
2. Натролит	Сколецит
$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}]\cdot 16H_2O$	$Ca_8[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}]\cdot 24H_2O$
3. Томсонит	Гоннардит
$Na_4Ca_8[(AlO_2)_{20}(SiO_2)_{20}]\cdot 24H_2O$	$Na_4Ca_2[(AlO_2)_8(SiO_2)_{12}]\cdot 14H_2O$
4. Шабазит	Гершелит
$Ca[(AlO_2)_4(SiO_2)_8]\cdot 13H_2O$	$Na_4[(AlO_2)_4(SiO_2)_8]\cdot 12H_2O$
5. Анальцим	Вайракит
$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}]\cdot 16H_2O$	$Ca_8[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}]\cdot 16H_2O$

* Под изоструктурностью понимается одинаковая топология алюмосиликатного каркаса. Другие структурные характеристики (отношение Si/Al, распределение и упорядоченность Si и Al, природа катионов, заселенность катионных мест и локализация катионов) у изоструктурных цеолитов могут быть и неодинаковыми.

Используемая в настоящее время классификация синтетических цеолитов и родственных им соединений учитывает различия в составе, структуре и свойствах минералов.

* Альбит и микроклин имеют различные оптические характеристики, и их легко различить при помощи обычного поляризационного микроскопа. См. [4], гл. 3. — *Прим. перев.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molecular Sieve Zeolites, Vol. 101, 102, American Chemical Society, Washington, D. C, 1971, p. 1.
2. *Eastwood S. C., Drew R. D., Hartzell F. D.*, Oil Gas. J., **60**, 152 (1962).
3. *Elliott K. M., Eastwood S. C.*, Oil Gas J., **60**, 142 (1962).
4. *Demmel E. J., Perrella A. V., Stover W. A., Shambaugh J. P.*, Oil Gas J., **64**, 178 (1966).
5. *Barrer R. M.*, J. Soc. Chem. Ind., **64**, 130 (1945).
6. *Milton R. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 199.
7. *Мак-Бэн Д.*, Сорбция газов и паров твердыми телами, М.— Л., Госхимиздат, 1934.
8. *Anderson R. B., Hall W. K., Lecky J. A., Stein K. C.*, J. Phys. Chem., **60**, 1548 (1956).
9. *Metacalfe J. E.*, III, *Kawahata M., Walker P. L., Jr.*, Fuel, **42**, 233 (1963).
10. *Horlock R. F., Anderson P. J.* Trans. Faraday Soc., **63**, 717 (1967).
11. *Ястребова Л. С., Бессонов А. А., Хвощев С. С.*, в сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», стр. 229, «Наука», М.— Л., 1965.
12. *Dollimore D., Heal G. R.*, Trans. Faraday Soc., **59**, 2386 (1963).
13. *Kipling J. J., Wilson R. B.*, Trans. Faraday Soc., **56**, 562 (1960).
14. *Dubinin M. M., Kadlec O., Zukal A.*, Nature, **207**, 75 (1965).
15. *Lamond T. G., Metcalfe J. E., III, Walker P. L., Jr.*, Carbon, **3**, 59 (1965).
16. *Watanabe K., Kondow T., Soma M., Onishi T., Tamaru K.*, Chem. Lett., **1972**, 477.
17. *Cronstedt A.*, Akad. Handl. Stockholm, **18**, 120 (1756); Mineral., Stockholm, 102 (1758).
18. *Walker G. P. L.*, Mineral. Mag., **33**, 173 (1962).
19. *Thompson H. S.*, J. Roy. Agr. Soc. Engl., **11**, 68 (1850).
20. *Way J. T.*, J. Roy. Agr. Soc. Engl., **11**, 313 (1850).
21. *Eichhorn H.*, Poggendorf Ann. Phys. Chem., **105**, 126 (1858).
22. *Shreve R. N.*, «Greensand Bibliography to 1930», U.S. Bur. Mines, Bull, **328** (1930).
23. *Gans R.*, герм. пат. 211118 (1908); Jahrb. Preuss. Geol. Landenstalt, **26**, 179 (1905).
24. *Boehringer B. R., Gessler A. E.*, пат. США 1050204 (1913).
25. *DeBrunn P.*, англ. пат. 15090 (1913).
26. Anon., Chem. Met. Eng., **27**, 1211 (1922).
27. *Bruce W. M.*, пат. США 1906202 (1933).
28. *Гримм Р.*, Минералогия глин, ИЛ, М., 1956.
29. *Kocsor S. J.*, Ind. Eng. Chem., **7**, 259 (1915).
30. *Siedler P.*, Z. Angew. Chem., **22**, 1019 (1909).
31. *Giles C. H.*, J. Chem. Educ., **39**, 584 (1962).
32. *Damour A.*, Ann. Mines, **17**, 191 (1840).
33. *Friedel G.*, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., **19**, 14, 96 (1896).
34. *Grandjean F.*, Compt. Rendu, **149**, 866 (1909).
35. *Эйтель В.*, Физическая химия силикатов, ИЛ, М., 1962.
36. *Weigel O., Steinhoff E.*, Z. Kristallogr., **61**, 125 (1925).
37. *Barrer R. M.*, Proc. Roy. Soc., **A167**, 393 (1938).
38. *Barrer R. M., Ibbitson D. A.*, Trans. Faraday Soc., **40**, 206 (1944).
39. *Barrer R. M.*, Quart. Rev., **3**, 293 (1949).
40. *Rabinowitsch E., Wood W. C.*, Trans. Faraday Soc., **32**, 947 (1936).
41. *Barrer R. M., Ibbitson D. A.*, Trans. Faraday Soc., **40**, 195 (1944).
42. *Taylor W. H.*, Z. Kristallogr., **74**, 1 (1930).
43. *Pauling L.*, Proc. Nat. Acad. Sci., **16**, 453 (1930); Z. Kristallogr., **74**, 213 (1930).
44. *Taylor W. H., Meek C. A., Jackson W. W.*, Z. Kristallogr., **84**, 373 (1933).
45. *Wyart J.*, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., **56**, 81 (1933).

46. *Dent L. S., Smith J. V.*, Nature, **181**, 1794 (1958).
47. *Reed T. B., Breck D. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5972 (1956).
48. *Bragg W. L.*, Atomic Structure of Minerals, Cornell University Press, Ithaca, 1937, p. 251.
49. *Barrer R. M.*, Ann. Rep. Prog. Chem., **41**, 31 (1944).
50. *Bergerhoff G., Koyama H., Nowaski W.*, Experientia, **12**, 418 (1956).
51. *Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., ФрондельК.*, Система минералогии, ИЛ, М., 1950—1954.
52. *Winchell A. N.*, Amer. Mineral., **34**, 220 (1949).
53. *Sosman R. B.*, The Phases of Silica, Rutgers University Press, New Brunswick, 1965.
54. *Breck D. W.*, Molecular Sieve Zeolites, Vol. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971.
55. *Vaughan P. A.*, Acta Crystallogr., **21**, 983 (1966).
56. *O'Neil J. R., Taylor H. P., Jr.*, Amer. Mineral., **52**, 1414 (1967).
57. *Metcalfe J. E.*, III, Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, 1965.

ГЛАВА 2

СТРУКТУРА ЦЕОЛИТОВ

А. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические цеолиты составляют основную группу каркасных силикатов; это сложные соединения как с химической, так и со структурной точки зрения [1]. В течение последних двух десятилетий структура цеолитов интенсивно исследовалась, и в настоящее время многие свойства этих соединений можно объяснить особенностями их структур. В основу классификации цеолитов может быть положено строение их каркасов.

Главным источником информации о структурах является рентгеноструктурный анализ. Кроме того, ценные сведения получены при использовании методов инфракрасной спектроскопии (ИК), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (см. гл. 5).

В цеолитах встречаются дефекты необычного типа, они обсуждаются главным образом в гл. 6. Эта глава посвящена наиболее существенным особенностям структуры цеолитов.

Б. ОБЗОР СИЛИКАТНЫХ СТРУКТУР

Общие сведения

Современные представления о силикатных структурах основаны на развитых Полингом [2] принципах, определяющих структуры сложных ионных кристаллов. Первичной единицей в таких кристаллах является тетраэдрический комплекс, состоящий из небольшого катиона, такого, как Si^{4+}, тетраэдрически координированного с четырьмя ионами кислорода (первое правило Полинга) (рис. 2.1). Ион Al^{3+} в силикатах обычно координируется с кислородом как тетраэдрически, так и октаэдрически. Это очень важно для состава и строения алюмосиликатов. В тетраэдрической координации могут также находиться ионы P^{5+}, Ga^{3+} и Ge^{4+}.

Тетраэдрические группы могут через общие ионы кислорода связываться в различные многоядерные комплексы, в результате

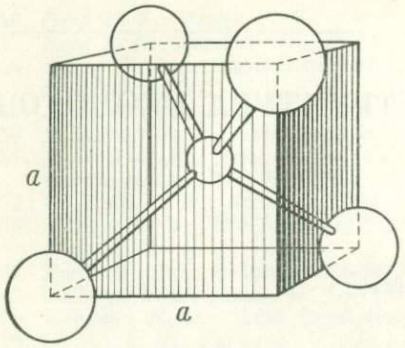


Рис. 2.1. Тетраэдр, образованный 4 атомами кислорода, расположенными вокруг атома кремния.

Общий заряд такого изолированного комплексного иона равен 4—. При замене кремния на ион Al^{3+} общий заряд становится равным 5—. O—O = $a\sqrt{2}$ = 2,62 Å; Si—O = = $a\sqrt{3}/2$ = 1,61 Å; угол O—Si—O = 109° 28′.

чего образуются сложные силикатные структуры. Разнообразие химического состава этих структур является следствием замещения катионов в тетраэдрических и октаэдрических положениях, которое происходит в соответствии с правилом электровалентности Полинга (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Координация катионов с кислородом в силикатных структурах [1]

Ион	Радиус, Å	Отношение радиусов	Координационное число [a]	Относительная прочность связей
B^{3+}	0,20	0,20	3, 4	1 или 3/4
Be^{2+}	0,31	0,25	4	1/2
Li^{+}	0,60	0,34	4	1/4
Si^{4+}	0,41	0,37	*4*, 6	1
P^{5+}	0,34	0,34	4, 6	5/4 или 5/6
Al^{3+}	0,50	0,41	*4*, 5, *6*	3/4 или 1/2
Ge^{4+}	0,44	0,43	4, 6	1 или 2/3
Ga^{3+}	0,62	0,46	4, 6	3/4 или 1/2
Mg^{2+}	0,65	0,47	6	1/3
Na^{+}	0,95	0,54	*6*, 8	1/6 или 1/8
Ca^{2+}	0,99	0,67	7, *8*, 9	1/4
K^{+}	1,33	0,75	6, 7, 8, *9*, 10, 12	1/9
NH_4^{+}	1,50	0,85	*9*, 12	1/9 или 1/12

[a] Курсивом дана чаще встречающаяся координация.

Замещение кремния на алюминий приводит к появлению избыточного отрицательного заряда, который должен быть нейтрализован дополнительным положительным ионом (обычно ионом щелочного или щелочноземельного металла), расположенным в пусто-

тах структуры. Разные типы алюмосиликатов образуются как в результате различного способа соединения тетраэдров в одномерные, двумерные или трехмерные структуры, так и в результате замещения дополнительных катионов.

В некоторых структурах тетраэдры соединяются в длинные цепи, из которых образуются волокнистые или игольчатые кристаллы. В других структурах тетраэдры образуют слои, как в природных слюдах. Аналогичное строение имеют и глинистые минералы, в которых наряду со слоями кремнекислородных тетраэдров имеются слои, образованные ионами алюминия, железа или магния, окруженными 6 ионами кислорода. Такие слоистые структуры имеют разную стабильность в 3 направлениях и могут набухать под действием воды или других молекул и ионов.

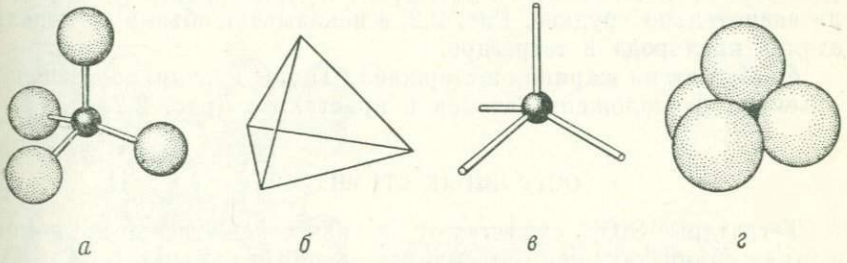
Если тетраэдры SiO_4 или AlO_4 соединяются общими ионами кислорода в трехмерную решетку, образуются каркасные структуры.

Классы силикатных структур

Чтобы лучше понять кристаллохимию цеолитов, рассмотрим кратко следующие 5 основных типов силикатов и алюмосиликатов: островные структуры, структуры с изолированными группами, цепочечные структуры, слоистые структуры и каркасные структуры [1].

Для изображения кристаллической структуры силикатов используются 4 вида моделей:

1. Многогранники. Группы MO_4 и MO_6 можно представить в виде правильных тетраэдров и октаэдров (рис. 2.2, *б*). Для изображения более сложных структур используются куб, шестигранная призма и такие архимедовы многогранники, как усеченный октаэдр и кубооктаэдр (см. рис. 2.21, *б*). Некоторые геометрические характеристики этих многогранников приведены в табл. 2.2.



а *б* *в* *г*

Рис. 2.2. Способы изображения тетраэдрической координации кислорода вокруг кремния или алюминия.

а — модель из шариков и стержней, *б* — сплошной тетраэдр, *в* — каркас тетраэдра, *г* — объемная модель.

Таблица 2.2

Некоторые многогранники, входящие в структуры силикатов [a]

Полиэдр	Число граней каждого типа					Число вершин	Число ребер	Отношение ребра к ребру куба	Номер рисунка
	3	4	5	6	8				
Тетраэдр	4	—	—	—	—	4	6	—	2.2,*б*
Куб	—	6	—	—	—	8	12	—	2.21,*а*
Октаэдр	8	—	—	—	—	6	12	—	—
Додекаэдр	—	—	12	—	—	20	30	—	—
Кубооктаэдр	8	6	—	—	—	12	24	0,707	—
Усеченный октаэдр	—	6	—	8	—	24	36	0,354	2.16 2.21,*б*
Усеченный кубооктаэдр	—	12	—	8	6	48	72	0,261	2.21,*б*

[a] Подробное описание многогранников см. в книгах: *Cundy H. M., Rollett A. P.*, Mahematical Models, 2nd Ed., Oxford University Press, 1960; *Wells A. F.*, The Third Dimension in Chemistry, Oxford University Press, 1956; *Веннинджер М.*, Модели многогранников, «Мир», М., 1974.

2. Каркасные модели. Если расположить 4 проволочки так, чтобы они соответствовали 4 связям M—O тетраэдра MO_4, то место переплетения проволочек покажет положение атома кремния (рис. 2.2, *в*). Мейер [3] модифицировал указанный метод, и далее мы будем пользоваться им для изображения каркасных структур алюмосиликатов и цеолитов.

3. Объемные модели. Такие модели отражают расположение атомов кислорода в структуре. Они позволяют получить более реальное представление о структурах, однако строить такие модели значительно труднее. Рис. 2.2, *г* показывает объемную модель атомов кислорода в тетраэдре.

4. Модели из шариков и стержней. Такие модели показывают объемное расположение атомов в кристаллах (рис. 2.2, *а*).

ОСТРОВНЫЕ СТРУКТУРЫ

Тетраэдры SiO_4^{4-} существуют в качестве отдельных ионов в таких силикатах, как ортосиликат натрия и кальция Na_2CaSiO_4 и в $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ [4] (рис. 2.3). Четыре атома кислорода, окружающие кремний, не связаны с другими атомами кремния. Структура построена из групп SiO_4^{4-} и ионов натрия и кальция,

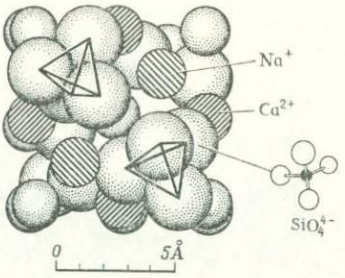


Рис. 2.3. Объемная модель структуры Na_2CaSiO_4 [5], на которой показано также расположение ионов Na^+ и Ca^{2+} между отдельными ионами SiO_4^{4-}.

расположенных между ними в октаэдрических положениях. В $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ к каждому иону SiO_4^{4-}, по-видимому, присоединены 2 атома водорода.

СТРУКТУРЫ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ГРУППАМИ ИЛИ КОМПЛЕКСАМИ

Две или больше SiO_4-группы могут иметь общие атомы кислорода в вершинах тетраэдров и соединяться таким образом в полианионные группы (рис. 2.4). Если тетраэдры соединяются через два общих кислорода, т. е. если у них общее ребро, стабильность структуры сильно снижается вследствие кулоновского отталкивания катионов. На этом основано третье правило Полинга. Расстояние между центральными катионами двух тетраэдров, имеющих общее ребро, составляет 58% расстояния между центрами тетраэдров, имеющих одну общую вершину. Тетраэдры с общими ребрами обнаружены в стишовите — недавно открытой модификации SiO_2, устойчивой при высоком давлении [7]. На рис. 2.5 и 2.6 изображены структуры, основу которых составляют группы Si_3O_9

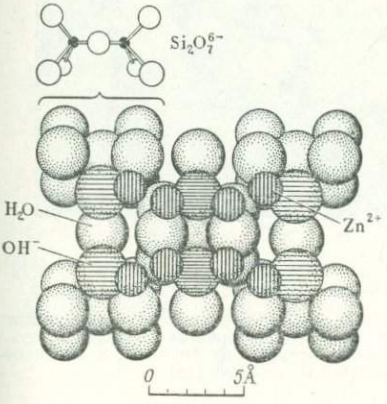


Рис. 2.4. При соединении двух тетраэдров образуется ион $(Si_2O_7)^{6-}$, который является структурной единицей в гемиморфите.

Атомы цинка расположены в тетраэдрической координации между 3 ионами кислорода и 1 гидроксильной группой [6].

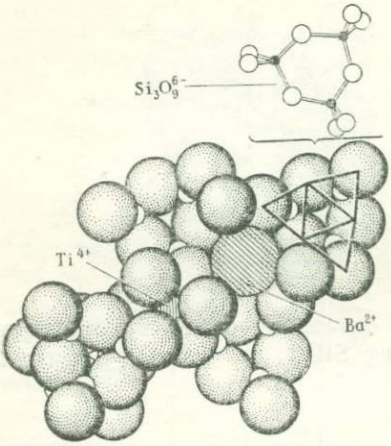


Рис. 2.5. В бенитоите $BaTiSi_3O_9$ 3 тетраэдра образуют циклическую структуру. Ионы Ba^{2+} и Ti^{4+} окружены 6 ионами кислорода [9].

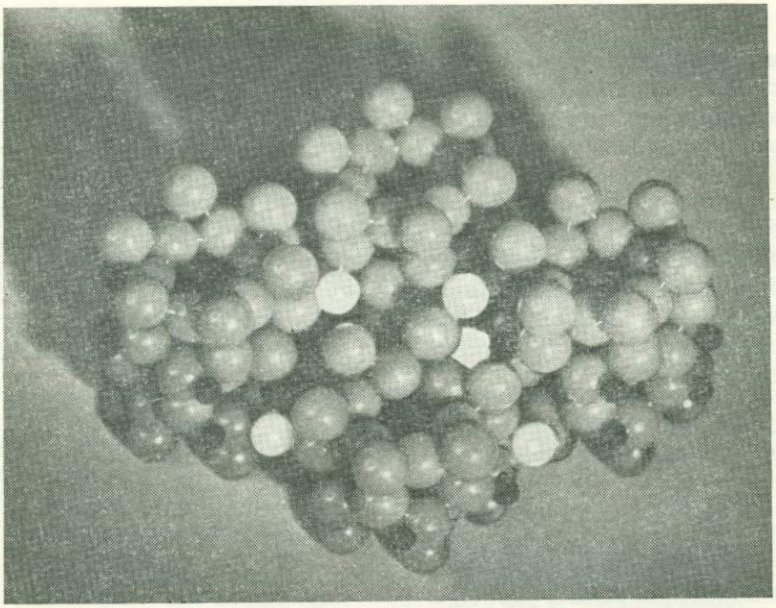


Рис. 2.6. Структура берилла $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ построена из групп $Si_6O_{18}^{12-}$, в которых по 6 тетраэдров SiO_4 соединены в гексагональные кольца.

Такие кольца соединяются между собой ионами Be^{2+} и Al^{3+}, находящимися в тетраэдрической и октаэдрической координации соответственно. Шестичленные кольца образуют длинные параллельные каналы, которые пронизывают структуру берилла, в них часто находятся молекулы воды и такие ионы, как Cs^+ [10].

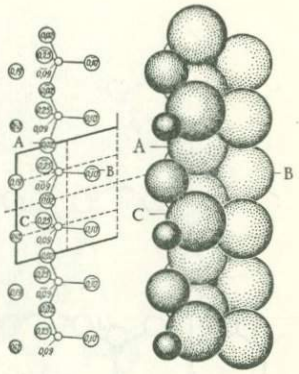


Рис. 2.7. Упаковка силикатной цепочки в жадеите $NaAl(SiO_3)_2$ [5]. Показаны ионы Al^{3+} (малые шары) и Na^+ (шары среднего размера).

и Si_6O_{18}. В зуньите обнаружены группы из пяти соединенных тетраэдров [8]. В этих структурах катионы металлов не располагаются рядом с кислородом, связывающим два атома кремния.

ЦЕПОЧЕЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

Тетраэдры SiO_4 могут последовательно соединяться друг с другом в бесконечные цепи. В каждом тетраэдре два кислорода входят в цепь и два остаются со свободной валентностью. Одинарные цепочки общей формулы $(SiO_3)_n$ характерны для таких пироксенов, как энстатит $MgSiO_3$ и жадеит $[NaAl(SiO_3)_2]$ [11]. В структуре жадеита, показанной на рис. 2.7, ионы Al^{3+} имеют шестерную координацию.

Структура амфиболовых минералов построена из двойных лент с инкрементом $(Si_4O_{11})^{6-}$ и 6-членными кольцами (рис. 2.8). Одним из таких минералов является тремолит $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, в ко-

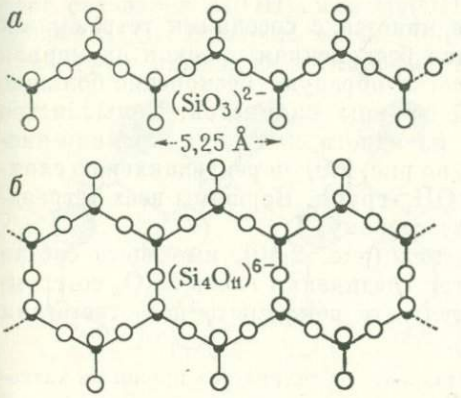


Рис. 2.8. Расположение тетраэдров в цепях жадеита (*а*) и тремолита (*б*) [1].

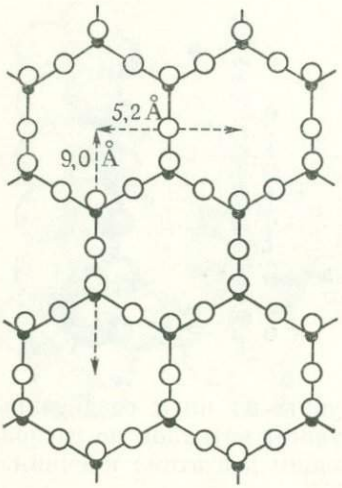


Рис. 2.9. Гексагональное расположение тетраэдров SiO_4 в бесконечном кремний-кислородном слое состава Si_2O_5 [1].

тором каждый ион магния окружен 6 атомами кислорода. Элементарная ячейка, в которую входят 2 формульные единицы, содержит 4 OH-группы, каждая из которых соединяется с 3 ионами магния, электростатическая сила такой связи равна 1. В результате изоморфного замещения образуется большое число соединений различного состава. Натриевый тремолит $Na_2CaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ образуется при замещении 1 иона кальция на 2 иона натрия; в роговой обманке до 25% ионов кремния в тетраэдрических положениях замещается на ионы алюминия [12]. Другие типы структур с двойными цепями описаны в [13] *.

СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

Если каждый тетраэдр соединяется с соседними тетраэдрами тремя вершинами, то образуется бесконечная плоская двумерная сетка состава $(Si_2O_5)^{2-}_{\infty}$. Такие сетки образуют бесконечно большие анионы в структурах большой группы силикатов. Большинство слоистых структур построено из одного или двух кремний-кислородных слоев (как показано на рис. 2.9), чередующихся со слоями из ионов Mg^{2+} или Al^{3+} и OH^--групп. Вершины всех тетраэдров в слоях направлены в одну сторону.

Структура минерала хризотила (рис. 2.10), имеющего состав $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, образуется путем соединения слоев Si_2O_5 со слоями октаэдров $Mg(OH)_2$. В результате некоторого несоответствия

* См. также *Белов Н. В.*, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, М., 1961. — *Прим. перев.*

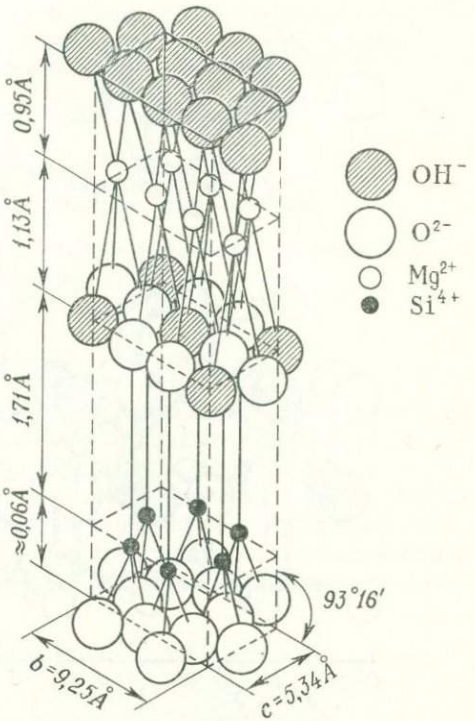


Рис. 2.10. Структура хризотила [14].

параметров слоев Mg—OH и Si_2O_5 образуются трубчатые структуры [14]. Глинистый минерал каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ имеет аналогичную структуру, но октаэдрические позиции занимают ионы Al^{3+} (рис. 2.11).

В другом распространенном типе сложных слоистых структур слой октаэдров $Al(OH)_3$ или $Mg(OH)_2$ располагается между двумя слоями Si_2O_5. В случае магния образуется тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, а в случае алюминия — пирофиллит $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. Когда Al^{3+}

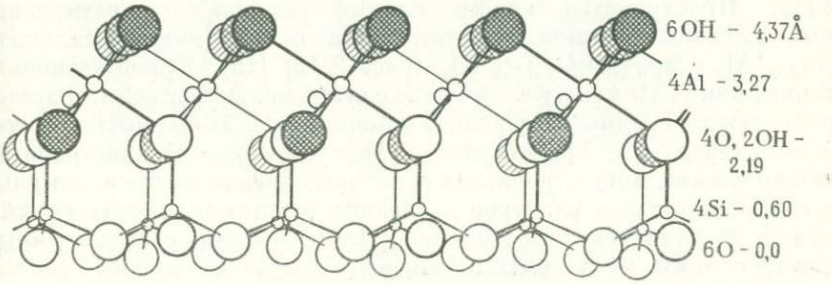


Рис. 2.11. Расположение атомов и гидроксильных групп в единичном слое структуры каолинита [15].

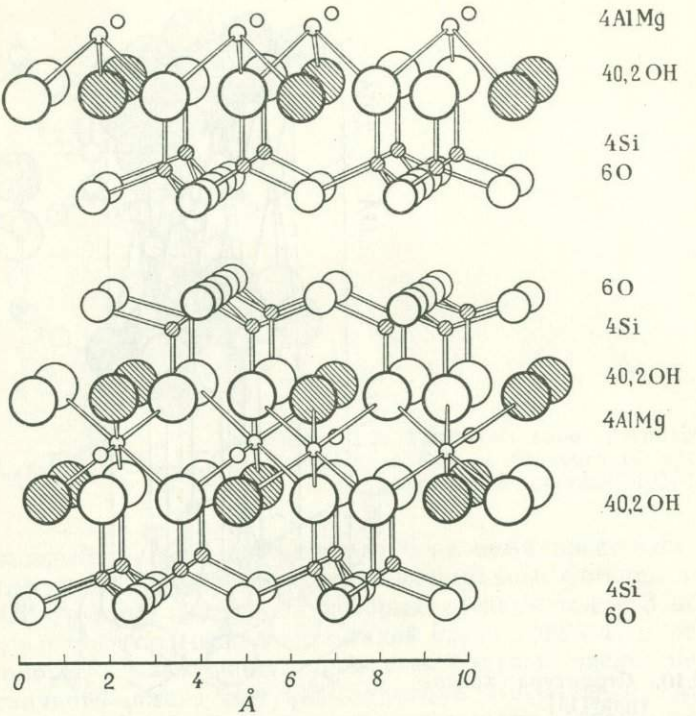


Рис. 2.12. Структура монтмориллонита [15].

В обычных условиях между слоями расположен мономолекулярный слой воды и параметр решетки по оси с равен 12,5 Å. При дегидратации этот параметр уменьшается до 9,6 Å.

замещает Si^{4+} в тетраэдрических положениях, получаются заряженные слои.

Глинистый минерал монтмориллонит образуется при замене части ионов Al^{3+} в октаэдрических положениях пирофиллита на Mg^{2+}, сопровождающейся возникновением заряженного слоя. Пространство между слоями занимают гидратированные катионы. Типичный химический состав монтмориллонита $Na_{0,66}[Al_{3,34}Mg_{0,66}Si_8O_{20}]\cdot(OH)_4$ (рис. 2.12) [15]. Кроме катионов, таких, как Na^+, между слоями находятся молекулы воды. Расстояние между слоями вдоль оси *c* изменяется в зависимости от степени гидратации, причем этот эффект обратим. В пространство между слоями могут проникать некоторые органические молекулы, и в зависимости от размеров последних расстояние между слоями может увеличиваться еще больше. Ионы натрия, расположенные между слоями, могут быть замещены в результате ионного обмена на другие катионы, в том числе на большие органические катионы [16], при этом расстояние между слоями может увеличиться

до 5,6 Å. Если в слое тетраэдров часть кремния замещается на алюминий, алюмосиликаты имеют более сложный химический состав; примером тому служит минерал сапонит:

$$Na_{0,66}(Mg_{5,34}Al_{0,66})(Al_{1,34}Si_{6,66}O_{20})(OH)_4 \cdot nH_2O$$

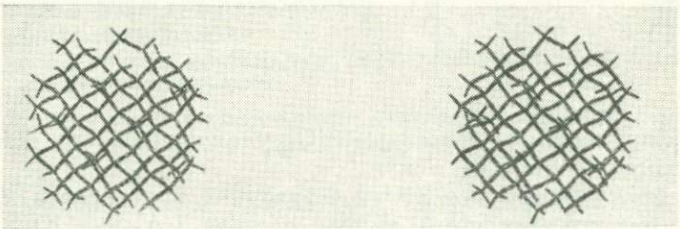
между слоями — октаэдрические позиции — тетраэдрические позиции — между слоями

Изоморфное замещение и катионный обмен могут приводить и ко многим другим вариантам слоистых структур.

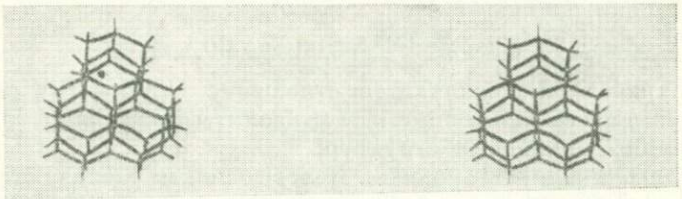
КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ

Когда каждый атом кислорода принадлежит двум соседним кремний-кислородным или алюмо-кислородным тетраэдрам, образуется трехмерная бесконечная каркасная структура.

Кремнезем SiO_2. Кремнезем образует 17 кристаллических модификаций, которые различаются расположением тетраэдров SiO_4 [17]. Расположение тетраэдров в гексагональном β-кристобалите показано на рис. 2.13. В коэсите — устойчивой при высоком дав-



а



б

Рис. 2.13. Стереоскопическое изображение каркасов структур β-кристобалита (*а*) и β-тридимита (*б*).

По сравнению с кварцем, плотность которого равна 2,655 г/см³, тридимит и кристобалит являются относительно открытыми структурами с плотностями 2,30 и 2,27 г/см³.

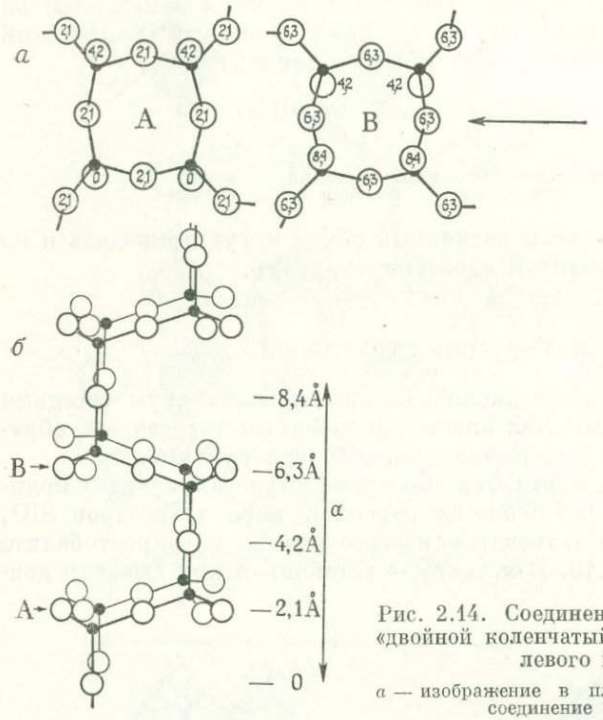


Рис. 2.14. Соединение тетраэдров в цепь «двойной коленчатый вал» в структуре полевого шпата [1].

а — изображение в плане колец А и В, *б* — соединение колец в цепь.

лении форме SiO_2 — тетраэдры SiO_4 упакованы очень компактно и плотность равна 3,01 г/см^3.

Когда Al^{3+} замещает Si^{4+} в тетраэдрах трехмерного каркаса, образуется полианионный каркас состава $[(Al_xSi_{1-x})O_2]^{x-}$. Для компенсации электростатического заряда требуется присутствие положительных ионов. Состав получаемого соединения можно выразить следующей формулой:

$$(SiO_2)_n \xrightarrow{x\text{NaAl}} Na_x(AlO_2)_x(SiO_2)_{n-x}.$$

В каркасе алюмосиликатов отношение O/(Al + Si) равно 2. Полевые шпаты, фельдшпатоиды и цеолиты составляют три главные группы каркасных структур.

Структура полевых шпатов. Полевые шпаты различаются некоторыми деталями структуры, но характер построения каркаса у них одинаков. Структура полевого шпата состоит из связанных между собой цепей тетраэдров (Al, Si)O_4 типа «двойной коленчатый вал». Каждая цепь построена из параллельных 4-членных колец, причем в кольце 2 тетраэдра направлены вершинами в одну сторону и 2 — в другую (рис. 2.14). Кратко это обозначается так:

UUDD. Атомы кислорода, являющиеся вершинами тетраэдров, направленных вверх от одного кольца, одновременно служат вершинами тетраэдров, направленных вниз от следующего кольца, и таким образом кольца соединяются в цепь. Цепи соединяются в каркас, и при этом образуются параллельные 8-членные кольца. В работе [18] рассматриваются каркасные структуры, которые могут образоваться из параллельных 4-членных колец. Цепи могут соединяться между собой двумя основными способами. Один способ приводит к гибкому каркасу, в котором могут образовываться большие или малые полости, при другом способе соединения цепей — жесткий каркас с малыми полостями. В структурах полевых шпатов цепи соединяются вторым способом [19] (рис. 2.15). В полостях каркаса располагаются катионы: Na^+ в альбите $NaAlSi_3O_8$, Ca^{2+} в анортите $CaAl_2Si_2O_8$ и K^+ в ортоклазе $KAlSi_3O_8$. Ионы K^+ неупорядоченно координируются с 9 атомами кислорода, а ионы Na^+ в альбите — с 6. Основу структур некоторых цеолитов составляют цепи из 4-членных колец, соединенные в гибкие каркасы.

Фельдшпатоиды. Структуры фельдшпатоидов более открытые, чем у полевых шпатов. В каркасах фельдшпатоидов имеются большие полости, содержащие дополнительные катионы, а в ряде случаев также и анионы. В некоторых синтетических формах присутствует вода; такие алюмосиликаты в какой-то степени соответствуют нашему определению цеолитов, так как они могут обладать ионообменными свойствами и в небольших пределах адсорбировать пары воды.

Типичными фельдшпатоидами являются содалит, нефелин, скаполит, канкринит и некоторые синтетические соединения (табл. 2.3).

Все фельдшпатоиды с кубической структурой (содалит, нозеан, ультрамарин) имеют одинаковый алюмосиликатный каркас, строе-

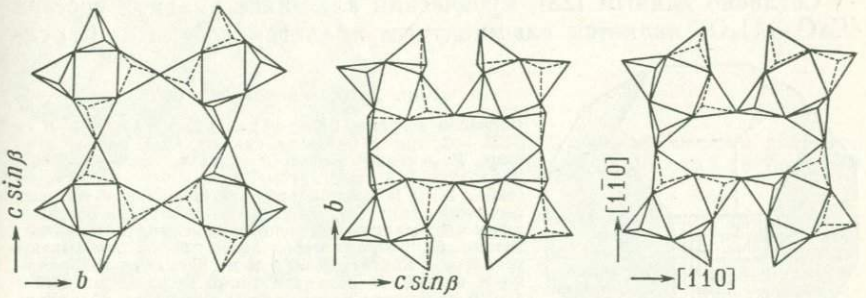


Рис. 2.15. Изображение при помощи проекций тетраэдров структур: *а*) гармотома (вид вдоль цепей UUDD), *б*) полевого шпата, *в*) парацельзиана [18].

Таблица 2.3

Фельдшпатоиды

Минерал	Состав элементарной ячейки	Кристаллографические данные
Содалит	$Na_8[AlO_2)_6(SiO_2)_6]Cl_2$	Кубическая ячейка, $a=8{,}87$ Å
Ультрамарин	$Na_8[(AlO_2)_6(SiO_2)_6]S_4$	Кубическая ячейка, $a=9{,}16$ Å
Нозеан	$Na_8[(AlO_2)_6(SiO_2)_6]SO_4$	Кубическая ячейка, $a=9{,}03$ Å
Нефелин	$Na_6K_2[(AlO_2)_8(SiO_2)_8]$	Гексагональная ячейка, $a=10{,}0$, $c=8{,}4$ Å
Канкринит	$(Na, Ca, K)_{6-8}[(AlO_2)_6(SiO_2)_6]\cdot(CO_3, SO_4, Cl)_{1-2}$	Гексагональная ячейка, $a=12{,}6$, $c=5{,}18$ Å
Скаполит (мариалит)	$Na_8[(AlO_2)(SiO_2)_{18}]Cl_2$	Тетрагональная ячейка, $a=12{,}06$, $c=7{,}57$ Å

ние которого было впервые изучено для ультрамарина [20]. Этот каркас можно построить из 4- или 6-членных колец ($Al_2Si_2O_8$ или $Al_3Si_3O_{12}$). Тетраэдрические атомы в нем расположены в вершинах правильного усеченного октаэдра (рис. 2.16 и табл. 2.2). Анионы (Cl^-, SO_4^{2-}) занимают положения в центрах полостей [21]. В содалите ионы Cl^- тетраэдрически окружены ионами Na^+, которые расположены на осях третьего порядка. Синтетический аналог содалита (см. гл. 4) содержит дополнительные ионы Na^+ и OH^- и молекулы воды, его называют гидросодалитом или основным содалитом. Каркас содалита пронизан пересекающимися каналами, идущими параллельно направлению [111], диаметр которых ограничен размерами 6-членных колец (рис. 2.17 и 2.18).

Согласно данным [22], кубический алюминат кальция состава $4CaO\cdot3Al_2O_3$ является алюминатным аналогом содалита. Струк-

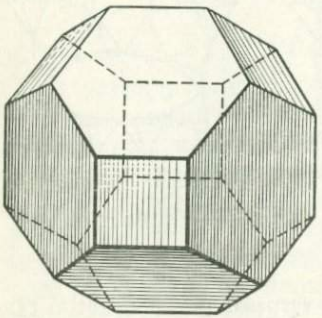


Рис. 2.16. Усеченный октаэдр.

Согласно теореме Эйлера для полиэдров, $Г + В = Р + 2$, где $Г$ — число граней, $В$ — число вершин, $Р$ — число ребер, в данном случае $Г = 6$ квадратов + 8 шестиугольников, $В = 24$, $Р = 36$ (табл. 2.2). В каждой вершине расположен тетраэдрический атом (Si, Al). Атомы кислорода расположены между тетраэдрическими атомами, но не обязательно на ребрах. Ребра здесь просто показывают геометрию многогранника и не являются изображением связей. В содалите такой полиэдр искажен и атомы кислорода расположены несколько разупорядоченно. В структуре содалитового типа весь объем заполнен плотноупакованными полиэдрами, так что каждая грань принадлежит двум соседним многогранникам. В центральной полости (β-полости) расположены анионы и катионы.

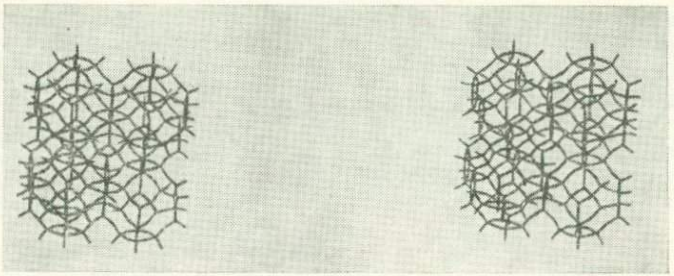


Рис. 2.17. Стереоскопическое изображение алюмосиликатного каркаса фельдшпатоидов содалитового типа.

При рассмотрении структуры вдоль оси 4-го порядка видно, что каждый усеченный октаэдр окружен 8 такими же октаэдрами, так что каждое 6-членное кольцо принадлежит 2 соседним полостям.

тура его каркаса подобна содалитовой, и элементарная ячейка имеет состав $Ca_8[(AlO_2)_{12}]O_2$. Центры усеченных октаэдров заняты отдельными ионами кислорода, так же как в содалите они заняты ионами хлора. Если такая структура действительно существует, то это является серьезным нарушением правила Ловенштейна, согласно которому два атома алюминия в тетраэдрической координации не должны соединяться с одним атомом кислорода [23].

Получен синтетический содалит, содержащий в центрах полостей ионы тетраметиламмония (ТМА). Ввиду большого размера иона ТМА каждая полость вмещает только один катион, и чтобы электронейтральность при этом сохранялась, каркас должен содержать больше кремния. Поэтому элементарная ячейка такого содалита имеет следующий состав [24]: $[(CH_3)_4N]_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_{10}]$.

Каркас структуры канкринита построен из ячеек другого типа, содержащих 18 тетраэдров [25, 26]. Получены синтетические анало-

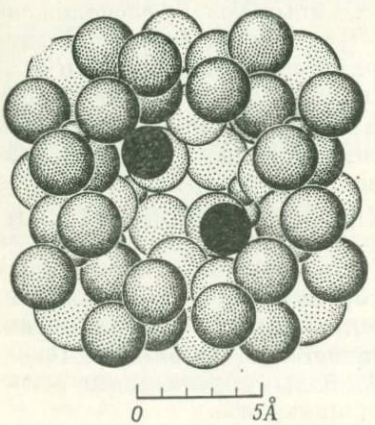


Рис. 2.18. Объемная модель содалита (вид на полость вдоль оси 4-го порядка) [5].

Ионы Na^+ показаны черными шарами, ионы Al^{3+} — малыми шарами в центрах тетраэдров, которые почти не видны. Центральный большой анион из этой модели удален. Свободный диаметр центральной полости равен 6,2 Å. При полной гидратации в полости синтетического гидросодалита содержится около 4 молекул H_2O и 4 ионов Na^+, которые локализованы внутри полости на осях 3-го порядка ($x = 0{,}140$) на расстоянии 2 Å от плоскости 6-членного кольца.

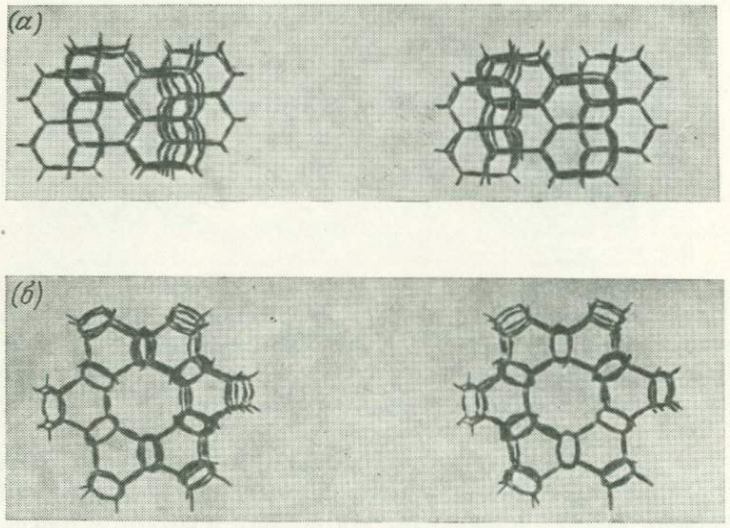


Рис. 2.19. Стереоскопическое изображение структуры канкринита.

а — вид вдоль оси *а* показывает упаковку канкринитовых *ε*-ячеек в последовательности АВАВ; *б* — вид вдоль оси *с* показывает каналы, образованные 12-членными кольцами.

ги канкринита, содержащие дополнительные группы OH (в виде NaOH) и воду и обладающие ионообменными свойствами [27]. Катионы локализуются как в больших, так и в малых каналах, а анионы (CO_3^{2-}, OH^-) только в больших каналах (рис. 2.19).

Структуру содалита можно также рассматривать как сочетание параллельных 6-членных колец, упакованных аналогично плотнейшей упаковке шаров (см. разд. Г). В содалите последовательность колец соответствует ABCABC..., в то время как канкринит построен из параллельных 6-членных колец, расположенных в последовательности АВАВ.... Внутренний свободный диаметр канкринитовой ячейки в канкрините составляет около 5 Å.

Основу структуры нефелина составляет каркас тридимитового типа (рис. 2.13), содержащий 16 тетраэдров на элементарную ячейку [28]. В работе [27] сообщается о синтезе гидратированных разновидностей нефелина следующего состава: $Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_8] \times$ $\times 4—8H_2O$.

Тетраэдры, вершины которых направлены в одну сторону вдоль оси *с*, заняты ионами кремния, а те тетраэдры, вершины которых направлены в противоположную сторону, заняты алюминием. Отрицательный заряд компенсируется ионами натрия и калия. Реальная структура искажена и отличается от идеального гексагонального тридимитового каркаса. Каналы, параллельные оси *с*, образованы искаженными 6-членными кольцами.

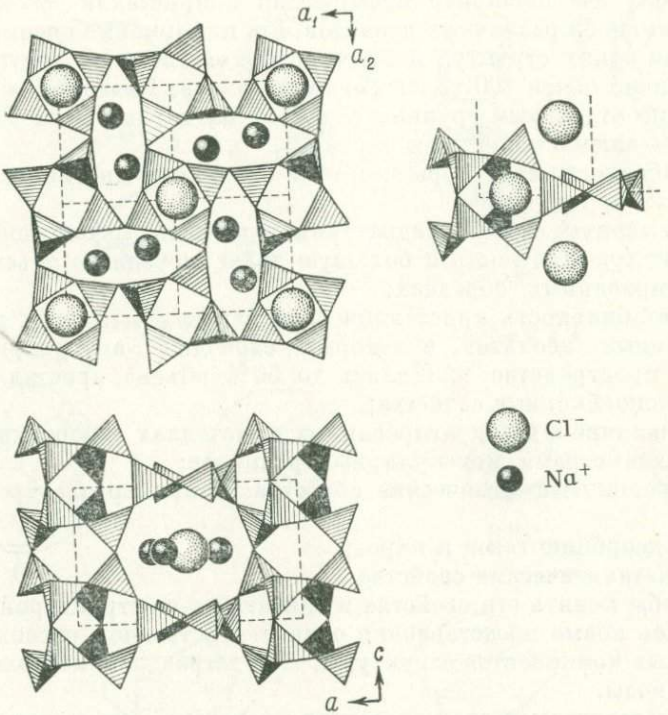


Рис. 2.20. Структура скаполита (мариалита) [25].

Показано расположение тетраэдров в каркасе. Сферическая полость в центре окружена четырьмя каналами эллиптического сечения, идущими параллельно оси с. В большой центральной полости помещается анион (например, Cl^-), а в вертикальных каналах — щелочные или щелочноземельные катионы.

Типичными представителями группы скаполитов являются минералы мариалит $Na_8[(AlO_2)_6(SiO_2)_{18}]Cl_2$ и меионит $Ca_4[(AlO_2)_6(SiO_2)_{18}]CO_3$ [29]. Тетрагональная элементарная ячейка минералов этой группы построена из 24 тетраэдров (рис. 2.20). В литературе есть сообщения о синтезе водных скаполитов, содержащих в полостях ионы OH^-.

В. КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕОЛИТНЫХ СТРУКТУР

Цеолиты составляют самую большую группу алюмосиликатов с каркасными структурами; известно более 35 каркасов с разной топологией, а число возможных структур бесконечно.

Первоначально объяснение физических и химических свойств цеолитов основывалось на отрывочных сведениях об их структуре. В результате исследований, проведенных за последнее десятиле-

тие, получена обширная информация о кристаллической структуре свыше 35 различных цеолитов, эта информация очень подробная для одних структур и более поверхностная для других. Синтезировано почти 100 типов новых цеолитов. Классификация цеолитов по отдельным группам основана на характерных особенностях их алюмосиликатных каркасов.

Особенности структуры цеолитов объясняют многие их важные свойства, в том числе:

1) высокую степень гидратации и наличие «цеолитной» воды;
2) малую плотность и большую долю свободного объема в дегидратированных образцах;
3) стабильность кристаллической структуры многих дегидратированных цеолитов, в которых свободное внутрикристаллическое пространство составляет до 50% объема кристаллов;
4) ионообменные свойства;
5) наличие в дегидратированных кристаллах однородных каналов с диаметрами молекулярных размеров;
6) различные физические свойства, например электропроводность;
7) адсорбцию газов и паров;
8) каталитические свойства.

Чтобы понять эти свойства и связать их со структурой, потребовались новые представления о пространственном расположении основных компонентов структуры, т. е. тетраэдров, катионов и молекул воды.

Существует несколько вариантов классификации цеолитов, предложенных Смитом [30], Фишером и Мейером [31, 32] и Бреком [33]. Вначале при классификации цеолитов исходили из их морфологических свойств (см. гл. 1, разд. Ж). В данной книге используется классификация, основанная на топологии каркаса цеолитов с известной структурой. Все цеолиты разделены на 7 групп, в каждую из которых входят структуры с одинаковым характером сочленения тетраэдров $(Al, Si)O_4$ в структурные элементы. Распределение Si—Al при этом не принимается во внимание. Примером двух простейших структурных элементов служат кольца из 4 и 6 тетраэдров, характерные для многих каркасных алюмосиликатов. Такие элементы структуры Мейер [32] назвал вторичными структурными единицами. (Первичными единицами, конечно, являются SiO_4 и AlO_4 тетраэдры.) Некоторые из этих единиц, вероятно, целиком включаются в кристалл в процессе его роста. Вторичные структурные единицы, предложенные Мейером (рис. 2.21, *а*), представляют собой характерные конфигурации из тетраэдров. Из таких многогранников, как, например, усеченный октаэдр, можно составить каркасы некоторых цеолитов. Несколько таких многогранников, входящих в цеолитные структуры, представлены на рис. 2.21, *б*. Эти структурные единицы похожи на фонарики с полостями внут-

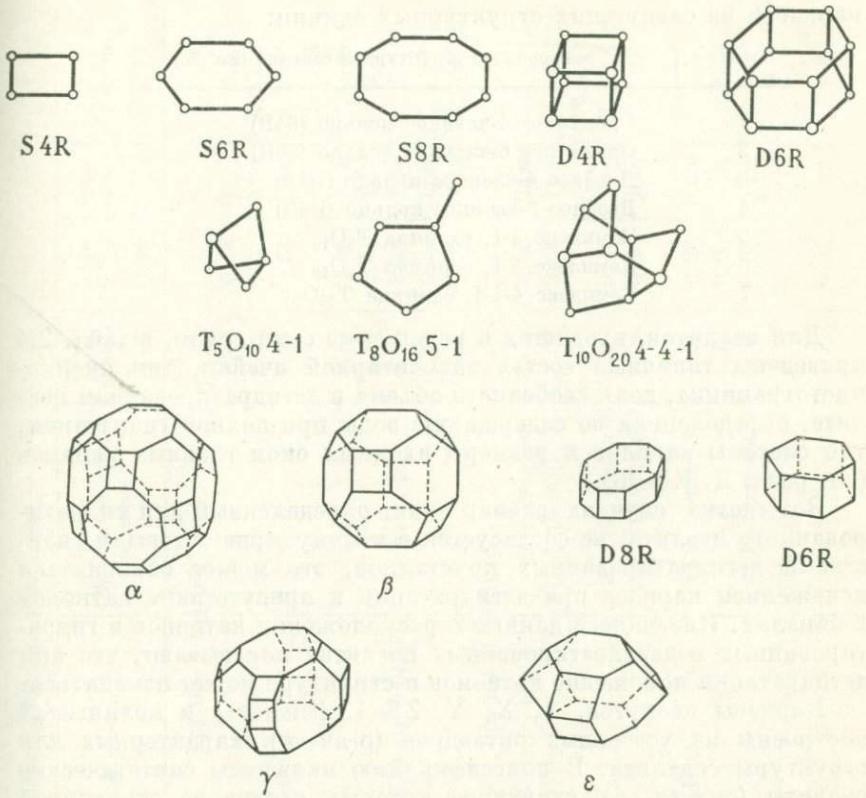


Рис. 2.21. *а*) Вторичные структурные единицы в цеолитных структурах, предложенные Мейером [32].

Показано только положение тетраэдрических (Т) атомов кремния и алюминия. Атомы кислорода лежат вблизи линий, соединяющих точки, но эти линии не изображают химические связи. Единица 4-1 основана на конфигурации из 5 тетраэдров, которая имеется в структурах цеолитов группы 5 (рис. 2.68). Единица 5-1 основана на конфигурации пятичленных колец, найденной в цеолитах группы 6 (рис. 2.72). Единица 4-4-1 основана на конфигурации тетраэдров, встречающейся в цеолитах группы 7 (рис. 2.81).

б) Некоторые многогранники, входящие в каркасы цеолитов.

α — 26-гранник I типа, или усеченный кубооктаэдр; β — 14-гранник I типа (табл. 2.2), или усеченный октаэдр; δ — двойное 8-членное кольцо; D6R — двойное 6-членное кольцо, или гексагональная призма; γ — 18-гранник, ε — 11-гранник [34].

ри и обозначаются греческими буквами α, β, γ и т. д. α-Полостью называется самая большая единица — усеченный кубооктаэдр.

Согласно используемой в данной книге классификации, все цеолиты делятся на 7 групп. До сих пор каждой группе давалось название по одному из входящих в нее минералов, однако лучше называть группы просто по номерам, так как нельзя признать один из входящих в группу минералов более типичным, чем другие. Распределение цеолитов по группам основано на построении их

каркасов из следующих структурных единиц:

Группа	Вторичная структурная единица (В.С.Е.)
1	Одинарное 4-членное кольцо (S4R)
2	Одинарное 6-членное кольцо (S6R)
3	Двойное 4-членное кольцо (D4R)
4	Двойное 6-членное кольцо (D6R)
5	Комплекс 4-1, единица T_5O_{10}
6	Комплекс 5-1, единица T_8O_{16}
7	Комплекс 4-4-1, единица $T_{10}O_{20}$

Для цеолитов, входящих в каждую из семи групп, в табл. 2.4 приведены типичный состав элементарной ячейки, тип ячейки-многогранника, доля свободного объема в дегидратированном цеолите, определенная по содержанию воды при полной гидратации, тип системы каналов и размеры входных окон главных каналов (см. разд. Д, Е и Ж).

Во многих случаях размер окон, определенный для гидратированного цеолита, не согласуется с молекулярно-ситовыми свойствами дегидратированных кристаллов; это может объясняться искажением каркаса при дегидратации и присутствием катионов в каналах. Имеющиеся данные о расположении катионов в гидратированных и дегидратированных цеолитах показывают, что при дегидратации положение катионов в структуре может изменяться.

Каркасы цеолитов, A, X, Y, ZK-4, фожазита и полингита* построены из усеченных октаэдров (β-ячеек), характерных для структуры содалита. В классификацию включены синтетические цеолиты (см. гл. 4), структура которых сходна со структурой известных минералов. Однако для большинства синтетических цеолитов структура неизвестна (табл. 2.4б).

Г. ТЕОРЕТИЧЕСКИ ВОЗМОЖНЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ СТРУКТУРЫ

Каркасные структуры цеолитов построены из тетраэдров, соединенных в различные структурные единицы, от простых 4-членных колец до больших многогранников. Совершенно очевидно, что из этих же единиц можно построить структуры, не обнаруженные среди известных цеолитов. В этом разделе дается краткий обзор простейших теоретически возможных структур. Когда будет завершен структурный анализ всех известных цеолитов, возможно, окажется, что у некоторых из них топология каркаса соответствует описанным здесь структурам.

* Как следует из приведенных в табл. 2.39 данных, в структуре полингита β-полости отсутствуют. См. также [81]. — *Прим. перев.*

Таблица 2.4а

Классификация цеолитов

Название	Типичный состав элементарной ячейки	Тип многогранной полости [а]	Плотность каркаса [б] г/см³	Доля свободного объема [в]	Тип каналов [г]	Размер окон главных каналов [д]
		Группа 1 (S4R) [е]				
Анальцим	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}]\cdot 16H_2O$		1,85	0,18	Один	2,6
Гармотом	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}]\cdot 12H_2O$		1,59	0,31	Три	$4,2\times 4,4$
Филлипсит	$(K, Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}]\cdot 20H_2O$		1,58	0,31	Три	$4,2\times 4,4$; $2,8\times 4,8$
Жисмондин	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_8]\cdot 16H_2O$		1,52	0,46	Три	$3,1\times 4,4$
P	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}]\cdot 15H_2O$		1,57	0,41	Три	3,5
Полингит	$(K_2, Na_2, Ca, Ba)_{76}[(AlO_2)_{152}(SiO_2)_{520}]\cdot 700H_2O$	α, γ, δ	1,54	0,49	Три	3,9
Ломонтит	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}]\cdot 16H_2O$		1,77	0,34	Один	$4,6\times 6,3$
Югаваралит	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}]\cdot 8H_2O$		1,81	0,27	Два	$3,6\times 2,8$
		Группа 2 (S6R)				
Эрионит [ж]	$(Ca, Mg, K_2, Na_2)_{4,5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}]\cdot 27H_2O$	ε, 23-гранник	1,51	0,35	Три	$3,6\times 5,2$
Оффретит [ж]	$(K_2, Ca)_{2,7}[(AlO_2)_{5,4}(SiO_2)_{12,6}]\cdot 15H_2O$	ε, 14-гранник (2)	1,55	0,40	Три	$3,6\times 5,2 \parallel a$; $6,4 \parallel c$
T	$(Na_{1,2}K_{2,8})[(AlO_2)_4(SiO_2)_{14}]\cdot 14H_2O$	ε, 23-, 14-гранники	1,50	0,40	Три	$3,6\times 4,8$
Левинит [з]	$Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{12}]\cdot 18H_2O$	Эллипсоидальный 17-гранник	1,54	0,40	Два	$3,2\times 5,1$
Омега [и]	$Na_{6,8}TMA_{1,6}[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}]\cdot 21H_2O$	14-гранник (2)	1,65	0,38	Один	7,5
Гидросодалит	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_6]\cdot 7,5H_2O$	β	1,72	0,35	Три	2,2
Лосод	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 19H_2O$	ε, 17-гранник	1,58	0,33	Три	2,2
		Группа 3 (D4R) [к]				
A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$	α, β	1,27	0,47	Три	4,2

Продолжение табл. 2.4а

Название	Типичный состав элементарной ячейки	Тип многогранной полости [а]	Плотность каркаса [б], г/см³	Доля свободного объема [в]	Тип каналов [г]	Размер окон главных каналов [д]
N-A	$Na_4TMA_3[(AlO_2)_7(SiO_2)_{17}]\cdot 21H_2O$	α, β	1,3	0,5	Три	4,2
ZK-4	$Na_8TMA[(AlO_2)_9(SiO_2)_{15}]\cdot 28H_2O$	α, β	1,3	0,47	Три	4,2
	Группа 4 (D6R)					
Фожазит	$(Na_2, K_2, Ca, Mg)_{29,5}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}]\cdot 235H_2O$	β, 26-гранник (2)	1,27	0,47	Три	7,4
X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]\cdot 264H_2O$	β, 26-гранник (2)	1,31	0,50	Три	7,4
Y	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]\cdot 250H_2O$	β, 26-гранник (2)	1,25—1,29	0,48	Три	7,4
Шабазит	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8]\cdot 13H_2O$	20-гранник	1,45	0,47	Три	3,7 × 4,2
Гмелинит	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}]\cdot 24H_2O$	14-гранник (2)	1,46	0,44	Три	3,6 × 3,9 ∥ *a* 7,0 ∥ *c*
ZK-5 [л]	$(R, Na_2)_{15}[(AlO_2)_{30}(SiO_2)_{66}]\cdot 98H_2O$	α, γ	1,46	0,44	Три	3,9
L [м]	$K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}]\cdot 22H_2O$	ε	1,61	0,32	Один	7,1
	Группа 5 (T_5O_{10}) [н]					
Натролит	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}]\cdot 16H_2O$		1,76	0,23	Два	2,6 × 3,9
Сколецит	$Ca_8[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}]\cdot 24H_2O$		1,75	0,31	Два	2,6 × 3,9
Мезолит	$Na_{16}Ca_{16}[(AlO_2)_{48}(SiO_2)_{72}]\cdot 64H_2O$		1,75	0,30	Два	2,6 × 3,9
Томсонит	$Na_4Ca_8[(AlO_2)_{20}(SiO_2)_{20}]\cdot 24H_2O$		1,76	0,32	Два	2,6 × 3,9
Гоннардит	$Na_4Ca_2[(AlO_2)_8(SiO_2)_{12}]\cdot 14H_2O$		1,74	0,31	Два	2,6 × 3,9
Эдингтонит	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_6]\cdot 8H_2O$		1,68	0,36	Два	3,5 × 3,9
	Группа 6 (T_8O_{16}) [н]					
Морденит	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]\cdot 24H_2O$		1,70	0,28	Два	6,7 × 7,0 ∥ *c* 2,9 × 5,7 ∥ *b*
Дакиардит	$Na_5[(AlO_2)_5(Si_2O)_{19}]\cdot 12H_2O$		1,72	0,32	Два	3,7 × 6,7 ∥ *b* 3,6 × 4,8 ∥ *c*
Феррьерит	$Na_{1,5}Mg_2[(AlO_2)_{5,5}(SiO_2)_{30,5}]\cdot 18H_2O$		1,76	0,28	Два	4,3 × 5,5 ∥ *c* 3,4 × 4,8 ∥ *b*
Эпистильбит	$Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{18}]\cdot 18H_2O$		1,76	0,25	Два	3,2 × 5,3 ∥ *a* 3,7 × 4,4 ∥ *c*
Бикитаит	$Li_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_4]\cdot 2H_2O$		2,02	0,23	Один	3,2 × 4,9
	Группа 7 $(T_{10}O_{20})$ [н]					
Гейландит	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}]\cdot 24H_2O$		1,69	0,39	Два	4,0 × 5,5 ∥ *a* 4,0 × 7,2 ∥ *c*
Клиноптилолит	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}]\cdot 24H_2O$		1,71	0,34	?	?
Стильбит	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}]\cdot 28H_2O$		1,64	0,39	Два	4,1 × 6,2 ∥ *a* 2,7 × 5,7 ∥ *c*
Брюстерит	$(Sr, Ba, Ca)_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}]\cdot 10H_2O$		1,77	0,26	Два	2,7 × 4,1 ∥ *c* 2,3 × 5,0 ∥ *a*

[а] Из пяти федоровских многогранников, заполняющих пространство, три (куб, гексагональная призма и усеченный октаэдр) входят в качестве структурных единиц в каркасы цеолитов. Изображения этих и некоторых других многогранников даны на рис. 2.21. Остальные многогранники даны по работе Баррера [34].

[б] Плотность каркаса определена исходя из состава каркаса и объема элементарной ячейки. Умножив эту величину на 10, можно определить число тетраэдров в 1000 Å³.

[в] Доля свободного объема определена по содержанию воды в гидратированном цеолите.

[г] Система каналов в гидратированном цеолите: один — одномерная, два — двумерная, три — трехмерная. При дегидратации цеолитов 5 и 7 групп возможны значительные искажения структуры.

[д] Данные относятся к гидратированным цеолитам.

[е] К группе 1 можно также отнести цеолиты ZK-19 [35], W [36] и P-W [37], структуры которых близки к структуре филлипсита, и различные синтетические фазы со структурой анальцима (см. гл. 4).

[ж] Эрионит и оффретит можно рассматривать также как структуры, состоящие из двойных 6-членных колец, соединенных одинарными 6-членными кольцами.

[з] Получен синтетический цеолит ZK-20 со структурой левинита [38].

[и] Можно считать, что цеолит омега построен из одинарных 6-членных колец, соединенных двойными 12-членными кольцами. ТМА — тетраметиламмоний.

[к] Структуру цеолита типа А имеют также цеолиты α [39], ZK-21 и ZK-22 [40].

[л] R — [1,4-Диметил-1,4-диазабицикло (2,2,2) октан]$^{2+}$.

[м] Цеолит L построен из двойных 6-членных колец, соединенных одинарными 12-членными кольцами.

[н] Структурные единицы T_5O_{10}, T_8O_{16} и $T_{10}O_{20}$, предложенные в работе [32], показаны на рис. 2.68, 2.72, 2.81 и 2.21.

Таблица 2.4б

Некоторые синтетические цеолиты с неизвестной структурой

Название	Формула или состав элементарной ячейки	Кристаллографические данные [а]	Плотность [б], г/см³	Свободный объем, см³/г	Приблизительный диаметр пор [в], Å	Литература
Li-A	$Li_2Al_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$ [г]	Ромбическая ячейка		0,15	2,6	36
F	$K_{11}[(AlO_2)_{11}(SiO_2)_{11}] \cdot 16H_2O$	Тетрагональная ячейка, $a=10,4$, $c=13,9$,	2,28	0,16	2,6+	41
Z	$K_2Al_2Si_2O_8 \cdot 3H_2O$ [г]			0,14	2,6	42
H	$K_{14}[(AlO_2)_{14}(SiO_2)_{14}] \cdot 28H_2O$	Гексагональная ячейка, $a=13,4$, $c=13,2$	2,18	0,22	2,6	43
Li-H	$Li_2Al_2Si_8O_{20} \cdot 5H_2O$	Тетрагональная ячейка		0,16	2,6	36
J	$K_7[(AlO_2)_7(SiO_2)_7] \cdot 4H_2O$	Тетрагональная ячейка, $a=9,45$, $c=9,92$	2,22	0,08	2,6	44
E	$(K, Na)_2Al_2Si_2O_8 \cdot 3,3H_2O$			0,21	2,6+	45
M	$K_{14}[(AlO_2)_{14}(SiO_2)_{14}] \cdot 12H_2O$	Тетрагональная ячейка, $a=13,1$, $c=10,5$	2,37	0,10	2,6	46
Q	$K_{40}[(AlO_2)_{40}(SiO_2)_{44}] \cdot 86H_2O$	Тетрагональная ячейка, $a=13,5$, $c=35,2$	2,11	0,23	2,6	47
W	$K_{42}[(AlO_2)_{42}(SiO_2)_{76}] \cdot 107H_2O$	Кубическая ячейка, $a=20,1$	2,18	0,22	3,6	36
N [д]	$(Na, TMA)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,8-2,2SiO_2 \cdot xH_2O$	Кубическая ячейка, $a=37,2$	—	0,16	2,6	48
ZSM-2	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3,3-4,0SiO_2 \cdot xH_2O$	Тетрагональная ячейка, $a=27,4$, $c=28,1$	—	0,22	6+	49
ZSM-3	$(Na, Li)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,8-4,5\ SiO_2 \cdot 9H_2O$	Гексагональная ячейка, $a=17,5$	—	0,30	6+	50
ZSM-4	$(TMA, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6-15SiO_2 \cdot 5H_2O$	Кубическая ячейка, $a=22,2$	—	0,14	6+	51
ZSM-5 [е]	$(TPA, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5-100SiO_2 \cdot xH_2O$	Тетрагональная ячейка, $a=23,2$, $c=19,9$	—	0,10	6	52
ZSM-10 [ж]	$(R, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5-7SiO_2 \cdot 9H_2O$		—	0,14	6+	53
БЭТА [з]	$(TEA, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5-100SiO_2 \cdot 4H_2O$	Кубическая ячейка, $a=12,04$	—	0,20	6+	54
Z-21	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,7-2,1SiO_2 \cdot 9H_2O$	Кубическая ячейка, $a=36,7$	—	0,14	2,6	55

[а] Параметры элементарных ячеек определены по порошковым рентгенограммам недостаточно точно.

[б] Для полностью гидратированных цеолитов.

[в] Определен по адсорбции. Например, величина 2,6 Å показывает, что дегидратированный цеолит адсорбирует только воду и аммиак.

[г] Параметры элементарной ячейки не определены.

[д] TMA — тетраметиламмоний.

[е] TPA — тетрапропиламмоний.

[ж] R — [1,4-диметил-1,4-диазабицикло (2,2,2) октан]$^{2+}$.

[з] TEA — тетраэтиламмоний.

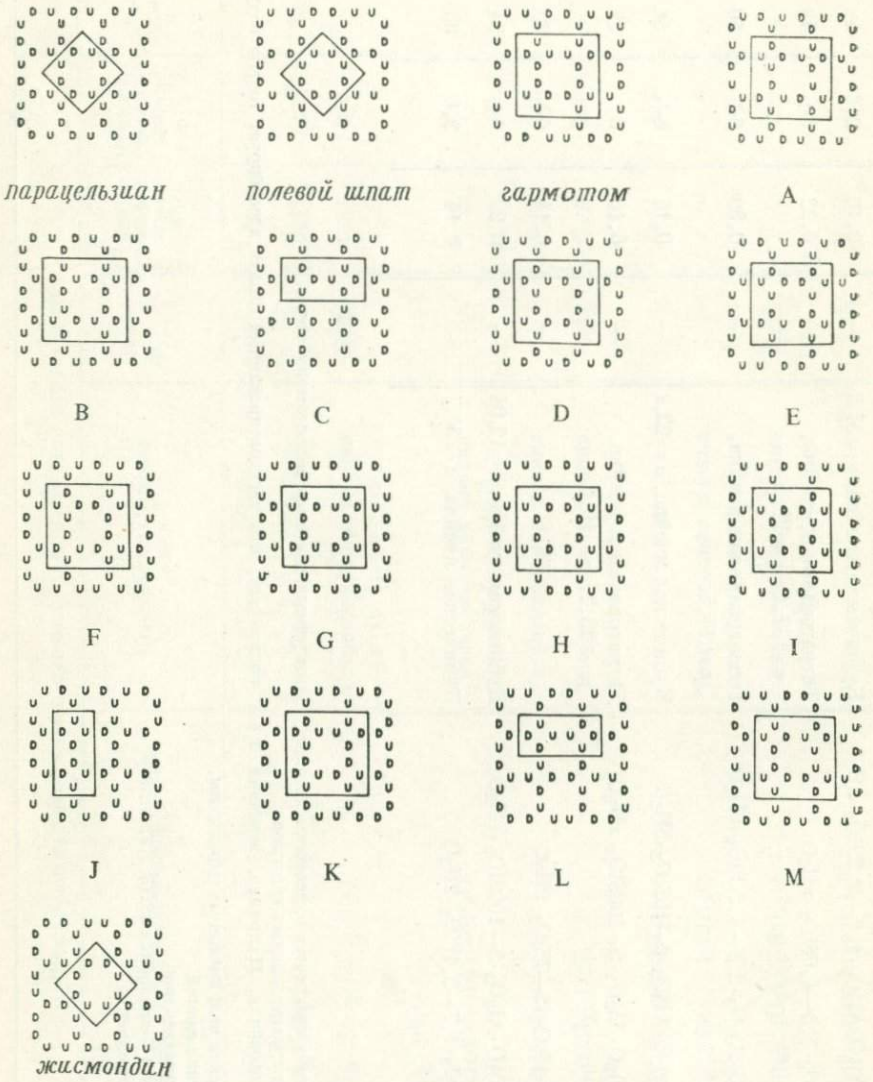


Рис. 2.22. 17 простых способов соединения цепей, состоящих из 4-членных циклов, в конфигурации UUDD.

В каждом случае наименьшая элементарная ячейка идеализированной структуры выделена прямоугольником. Показана конфигурация тетраэдров в 8-членных кольцах, которые образуются при соединении двойных коленчатых цепей. Из приведенных здесь 17 структур 4 принадлежат каркасам известных алюмосиликатов, в том числе гармотома, филлипсита и жисмондина [18].

Структуры, построенные из параллельных 4- и 8-членных колец

Классификация и описание каркасных структур, которые можно составить из параллельных 4- и 8-членных колец, подробно рассматриваются в работе [18]. Положение тетраэдров обычно обозначают начальными буквами слов «вверх» (up) и «вниз» (down) — U и D. Если тетраэдры в 4-членных кольцах образуют конфигурацию UUDD, то двойные коленчатые цепи могут образовываться 17 простыми способами (рис. 2.22).

Из колец UUDD в результате образования связей между слоями тетраэдров могут быть построены каркасы двух типов [19]. Каждый слой состоит из чередующихся 4- и 8-членных колец. Один тип каркаса, называемый гибким, может расширяться и сжиматься при вращении чередующихся колец UUDD. В другом типе, назы-

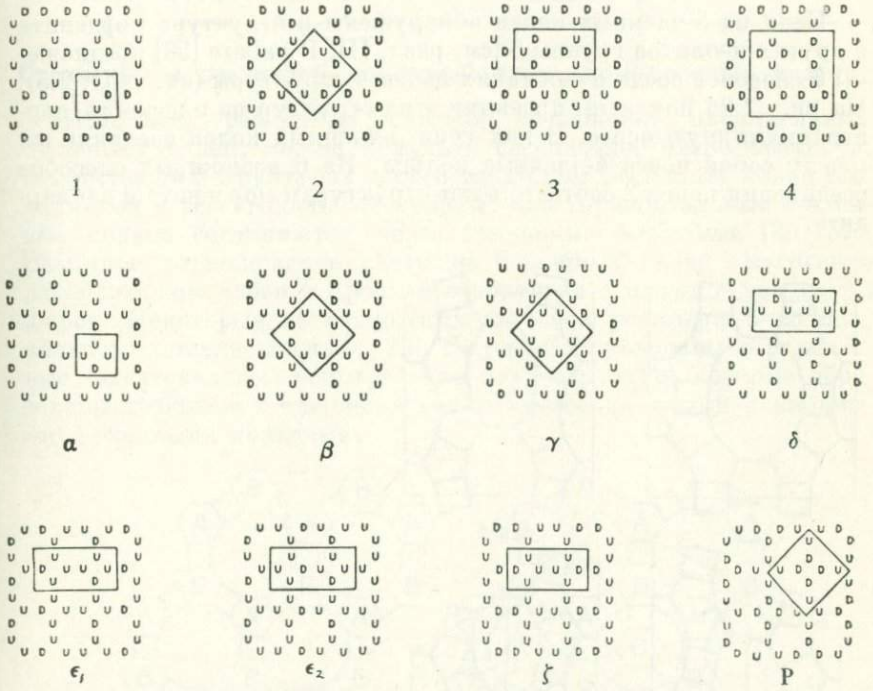


Рис. 2.23. Структуры 1—4 показывают 4 способа соединения цепей с последовательностью тетраэдров в кольцах UDUD.

На остальных рисунках показано 7 способов соединения цепей UUUD и структура, предполагавшаяся ранее для цеолита P, с кольцами UUUU. Если все тетраэдры кольца направлены в одну сторону (UUUU), то цепи не могут образоваться и каркасная структура образуется в результате соединения колец через угловые атомы кислорода, как это описано в работе [18] (см. также разд. 3).

ваемом жестким, расширение и сжатие затруднены. На рис. 2.22 показаны структуры гибкого типа. Полевой шпат имеет структуру жесткого типа. Всего возможно только 13 способов соединения цепей с кольцами UUDD в жесткие структуры.

Кольца конфигурации UDUD могут образовать 4 структуры (рис. 2.23). Из колец с третьей последовательностью тетраэдров UUUD также могут образовываться цепи, соединяющиеся в каркасные структуры, изображенные на рис. 2.23. Искажения таких идеализированных каркасов, которые известны, например, в случае гармотома, могут изменить действительные размеры элементарной ячейки на величину до 10%.

Структуры, образованные соединением цепей из 5-членных колец

Цепи из 5-членных колец обнаружены в структуре морденита и других цеолитов группы 6 (см. разд. Н). В работе [56] предложены 6 способов соединения таких цепей в структуры (см. табл. 2.5). На рис. 2.24 показаны проекции этих структур на плоскость, перпендикулярную оси *c*. В них цепи 5-членных колец соединяются между собой через 4-членные кольца. Из 6 возможных способов соединения цепей 2 соответствуют структурам морденита и дакиардита.

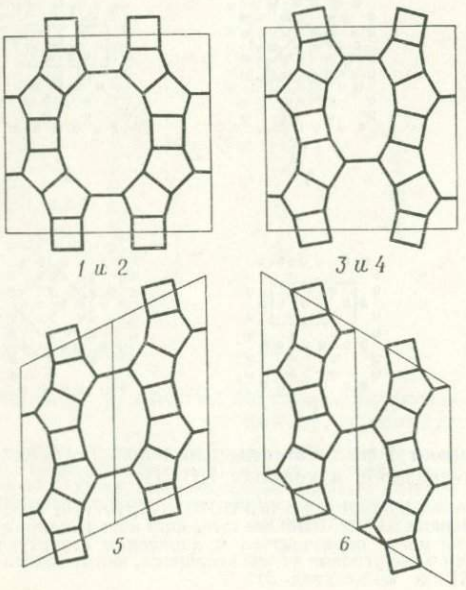


Рис. 2.24. 6 простых структур, образованных соединением цепей из 5-членных колец.

Номера под рисунками соответствуют номерам структур в табл. 2.5. Структура 1 отличается от 2, а структура 3 от 4 различным смещением цепей вдоль оси *c* [56].

Таблица 2.5

Возможные структуры цеолитов группы 6 [56] [a]

№ п/п	Структура	Симметрия	Параметры элементарной ячейки		
			a, Å	b, Å	γ
1	Морденит	*Cmcm*	18,13	20,5	—
2	Неизвестна	*Immm*	18,13	20,5	—
3	Неизвестна	*Bmma*	18,7	19,6	—
4	Неизвестна	*Bmmm*	18,7	19,6	—
5	Дакиардит	*B2/m*	18,7	10,3	106°45′
6	Неизвестна	*B2/m*	18,7	11,7	123°

[a] В работе *Sherman J. D., Bennet J. M.*, Adv. Chem. Ser., **121**, 52 (1973) обсуждаются еще две структуры такого типа (*Cmmm* и *Imcm*). *Прим. перев.*

Структуры с различной упаковкой слоев из 6-членных колец

Используя различные способы сочленения параллельных 6-членных колец, можно получить бесконечное число структур. В простейших структурах такого типа пары 6-членных колец соединяются в гексагональные призмы, или горизонтальные 6-членные кольца соединяются через наклонные 4-членные [30, 57]. Взаимное расположение слоев из 6-членных колец аналогично расположению слоев в простых структурах с плотной упаковкой шаров. Некоторые из возможных способов упаковки 6-членных колец представлены в табл. 2.6. На рис. 2.25 показаны параллельные гексагональной оси проекции двух структур, которые образованы двойными 6-членными кольцами, соединенными наклонными 4-членными кольцами.

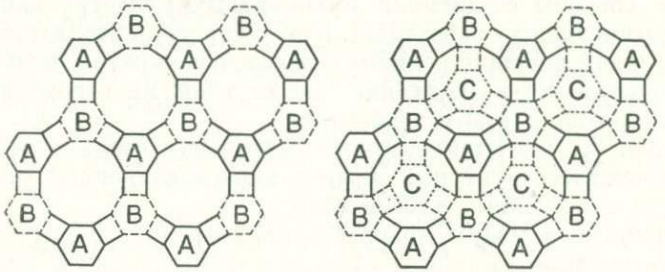


Рис. 2.25. Последовательность расположения 6-членных колец, характерная для гмелинита AABB (*а*) и для шабазита AABBCC (*б*).

Таблица 2.6

Некоторые возможные структуры цеолитов, образованные 6-членными кольцами [32, 57]

Последовательность слоев	Число слоев	Размер ячейки вдоль оси c	Название
AB	2	5	Канкринит
ABC	3	7,5	Содалит
AAB	3	7,5	Оффретит
AABB	4	10,0	Гмелинит
ABAC	4	10,5	Лосод
AABBCC	6	15,0	Шабазит
AABAAC	6	15,1	Эрионит
AABBCCBB	8	20	I [a]
AABCCABBC	9	22,5	Левинит
AABBCCAACCBB и т. д.	12	30	II [a]

[a] Неизвестные структуры I и II, построенные из двойных 6-членных колец [57]. В структуре I полости должны быть ориентированы в гексагональных ячейках вдоль оси c таким образом, чтобы они располагались одна над другой и соединялись через двойные 6-членные кольца. Каждая полость должна иметь 9 искривленных 8-членных окон. Шесть из этих окон выходят в аналогичные соседние полости, смещенные на половину периода в направлении c, а три центральных 8-членных окна соединяют полость с ячейкой гмелинитового типа. Элементарная ячейка структуры II, высота которой по оси c равна 30 Å, содержит наряду с двумя типами полостей, характерных для структуры I, еще и полости шабазитового типа.

Структуры, образованные архимедовыми многогранниками

Каркасные структуры некоторых цеолитов группы 4 можно рассматривать в виде взаимного соединения многогранников, в частности усеченных октаэдров и усеченных кубооктаэдров. Возможные способы соединения архимедовых многогранников подробно рассмотрены в работе [58]. При построении цеолитных структур в каждой вершине должны соединяться 4 ребра, поэтому для таких построений не подходят многие типы многогранников, не удовлетворяющих этому требованию.

В табл. 2.7 представлены некоторые известные или теоретически возможные структуры, образованные соединением усеченных октаэдров и усеченных кубооктаэдров.

Усеченные октаэдры могут соединяться друг с другом через квадратные грани S, кубы S', гексагональные грани H или гексагональные призмы H'. Усеченные кубооктаэдры могут соединяться через восьмиугольные грани O или восьмигранные призмы O'. Многие комбинации не приводят к построению структур из-за несовпадения углов. Структура 6, предложенная сначала в каче-

Таблица 2.7

Теоретически возможные структуры [58]

№ п/п	Способ упаковки	Пространственная группа	Размеры элементарной ячейки, Å		Число тетраэдров	Известные структуры
			a	*c*		
	А. Каркасы из усеченных октаэдров					
1	$S(H-H)$	$Pm3m$	8,8		12	Содалит
2	$S'(H-H)$	$Pm3m$	12,3		24	Цеолит А
3	$H(H-S)$	$Fd3m$	17,5		96	
4	$H'(H-S)$	$Fd3m$	24,7		192	Цеолит Х
5	$H(H-S)$, $(H-H)$	$P6_3/mmC$	12,4	20,5	64	
6	$H'(H-S)$, $(H-H)$	$P6_3/mmC$	17,5	28,5	96	
	Б. Каркасы из усеченных кубооктаэдров					
7	$O(S-S) \equiv S'(H-H)$	$Pm3m$	12,3		24	Цеолит А
8	$O'(S-S) \equiv H(O-S)$	$Im3m$	15,1		48	
9	$H'(O-S)$	$Im3m$	18,7		96	ZK-5
	В. Усеченные октаэдры и усеченные кубооктаэдры					
10	$H'(S-S)$	$Fm3m$	31,1		384	

стве структуры каркаса цеолита *L* [59], образуется из усеченных октаэдров, если их соединить так же, как тетраэдры SiO_4 в β-тридимите. В цеолите *X* (см. рис. 2.56) два усеченных октаэдра соединяются через шестигранную призму таким образом, что напротив 6-членных колец одного оказываются 4-членные кольца второго. В гипотетической структуре 6 (табл. 2.7) в каждом слое усеченные октаэдры ориентируются так же, как в цеолите Х, но к призмам, соединяющим слои в направлении *c*, усеченные октаэдры примыкают симметрично, т. е. 6-членное кольцо располагается против 6-членного кольца (рис. 2.26).

В расшифрованной кристаллической структуре зуньита $Al_{13}Si_5O_{20}F_2(OH, F)_{16}Cl$ тетраэдры образуют каркас, состоящий из усеченных ромбододекаэдров, соединенных через двойные 4-членные кольца. Строение каркаса выражается формулой $XY_5\square_4O_{20}$, где X=Al, Y=Si. Тетраэдр AlO_4 отделен от группы Si_5O_{16} вакантным тетраэдром $\square O_4$ (рис. 2.27) [60]. На первый взгляд эта структурная единица напоминает содалитовую ячейку — усеченный октаэдр. По-видимому, такие единицы можно соединить в бесконечный трехмерный каркас единственным способом. Цеолит с таким каркасом пока не обнаружен. Он должен был бы иметь кубическую структуру с параметром элементарной ячейки $a = 13{,}86$ Å.

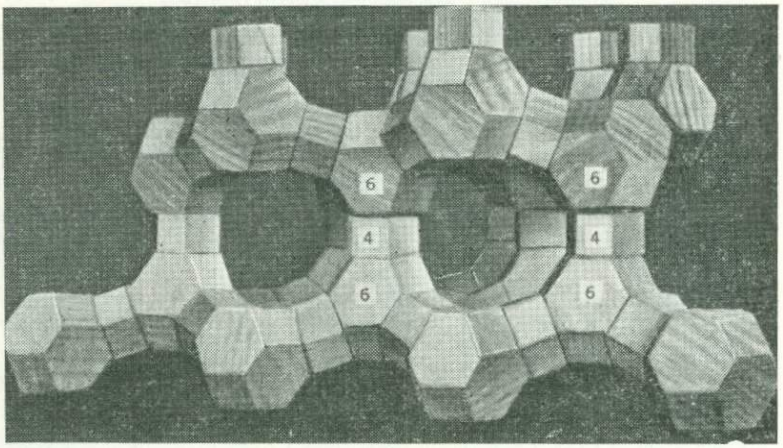


Рис. 2.26. Гипотетическая структура 6 из табл. 2.7, построенная из 6-гранных призм и β-ячеек.

Эта гексагональная структура получается в результате чередования слоев из усеченных октаэдров (β-ячеек), таких, как слои (111) в цеолите X, если каждый слой повернуть на 60 градусов, прежде, чем присоединить его к предыдущему слою.

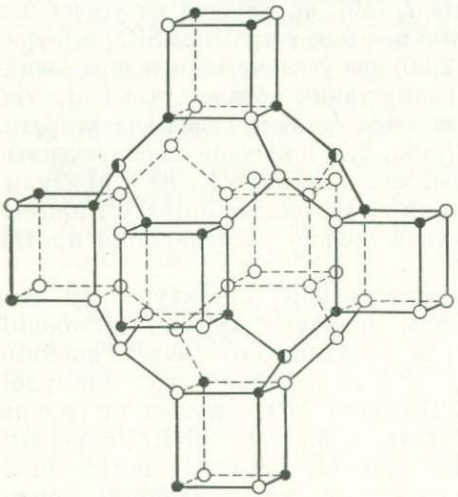


Рис. 2.27. Кубододекаэдрическая ячейка (усеченный ромбододекаэдр) и кубические ячейки в каркасе структуры зуньита.

○ кремний, ◐ алюминий, ● вакансии

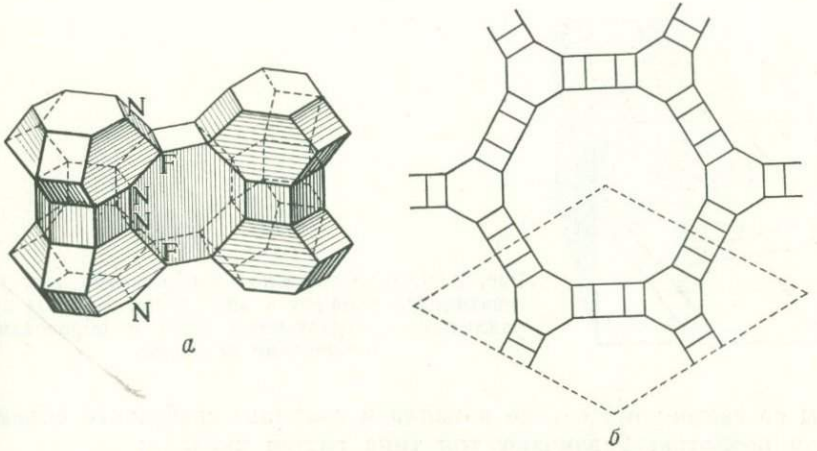


Рис. 2.28.

а — теоретически возможная структура, состоящая из ε-ячеек и *NNF*-цепей; *б* — проекция вдоль оси *c* каркаса такой гексагональной структуры, сходной с цеолитом L; виден большой канал, образованный 18-членными кольцами [61].

Структуры, построенные из ε-ячеек

Структуру цеолита L (разд. Л) можно построить из цепей 4-членных колец, расположив их параллельно оси *c* [61]. Составляющие цепь пары тетраэдров могут размещаться 2 различными способами: ближе (*N*) или дальше (*F*) от оси, вдоль которой проходит цепь. Из различных комбинаций таких цепей могут быть построены серии теоретически возможных структур, родственных цеолиту *L*. Например, каркас фельдшпатоида канкринита состоит из цепей с последовательностью элементов *NF*, а цеолита L — из цепей с последовательностью *NNF*. Хотя теоретически можно построить большое число гексагональных цеолитных структур, лишь немногие из них обнаружены в цеолитах. Одна серия состоит из структур, проекции которых выглядят так, как это показано на рис. 2.28. Все они имеют параметр элементарной ячейки $a = 22$ Å. Структура такого типа имела бы большие каналы, параллельные оси *c* и образованные 18-членными кольцами со свободным диаметром около 15 Å. Кроме того, установлено, что такой цеолит имел бы свободный объем, равный приблизительно 0,55 $см^3/см^3$ (см. гл. 5).

Д. СТРУКТУРА ВНУТРЕННИХ КАНАЛОВ В ЦЕОЛИТАХ

Физические и химические свойства дегидратированных цеолитов в очень большой степени зависят от характера свободных полостей и пересекающихся каналов. В конце главы приведены табли-

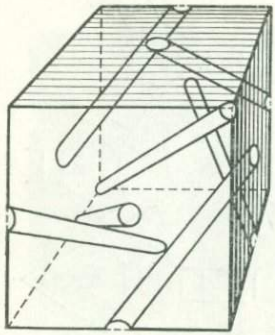


Рис. 2.29. Схематическое изображение непересекающихся каналов в анальциме. Каналы параллельны направлениям [111] и образованы 6-членными кольцами.

цы со сведениями о типе каналов и величине свободного объема для цеолитов. Различают три типа систем каналов:

1. Система одномерных непересекающихся каналов, как, например, в анальциме (рис. 2.29).

2. Двумерная система каналов, как в цеолитах 5, 6 и 7 групп (рис. 2.30).

3. Два варианта трехмерных систем пересекающихся каналов. В одном варианте все каналы эквивалентны и свободные диаметры

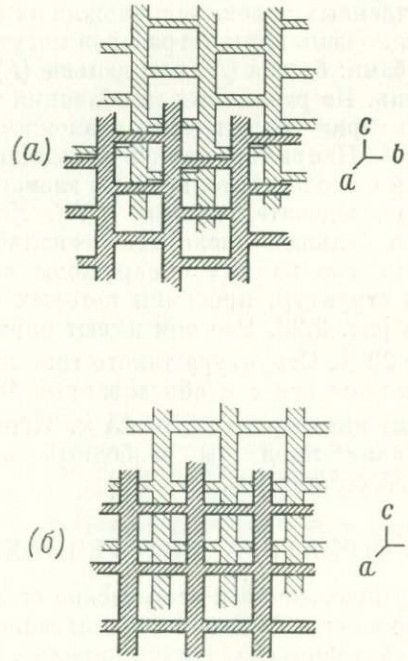


Рис. 2.30. Схематическое изображение систем двумерных каналов в мордените (*а*) и в натролите (*б*).

Большие каналы параллельны оси *c* и соединяются малыми каналами, параллельными оси *b*.

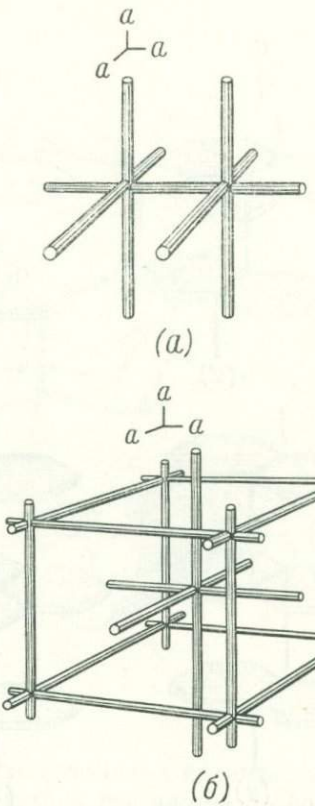


Рис. 2.31. *а*) Схематическое изображение трехмерной системы внутрикристаллических каналов в цеолите А.

Каналы образованы последовательным соединением α-полостей в направлениях [100]. Вторая система каналов, соединяющих α- и β-полости, не показана, так как эти каналы имеют значение только для ионного обмена и не влияют на диффузию молекул.

б) Две независимые системы каналов в полингите и цеолите ZK-5.

Каналы обеих систем параллельны [100], имеют одинаковые размеры и не пересекаются.

одинаковы для всех каналов независимо от их направления, во втором — каналы не эквивалентны и их диаметр зависит от кристаллографического направления. Первый вариант системы каналов наблюдается в шабазите (рис. 2.32, *а*), фожазите (рис. 2.33), эрионите (рис. 2.32, *в*) и синтетических цеолитах типа *X*, Y (рис. 2.33), ZK-5 (рис. 2.31, *б*) и А (рис. 2.31, *а*). Во всех этих цеолитах в каждой полости соединяются по крайней мере 4 или 6 одинаковых каналов.

В эрионите (рис. 2.32, *в*) молекулы должны диффундировать по зигзагообразному пути, так как главные каналы в направлении *с* перекрыты. В системах трехмерных каналов второго варианта одинаковые каналы, идущие в одном направлении, пересекаются более узкими каналами.

В гмелините и оффретите (рис. 2.32, *б*) главные каналы направлены параллельно оси *с* и пересекаются меньшими каналами, параллельными оси *а*. В идеальном кристалле в больших каналах,

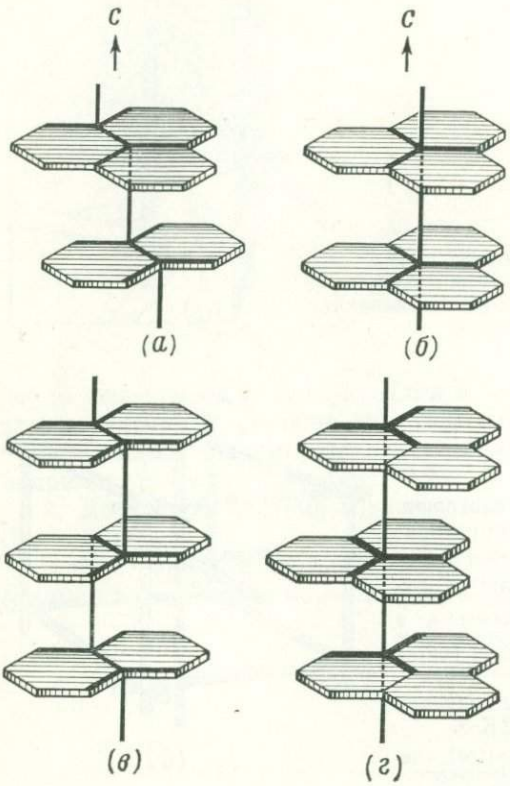


Рис. 2.32. Схематическое изображение внутрикристаллических каналов в цеолитах, каркасы которых построены из 6-членных колец.

а — шабазит, *б* — гмелинит, *в* — эрионит, *г* — левинит.

идущих вдоль оси *c*, могла бы происходить очень быстрая диффузия, но в реальном кристалле эти каналы часто прерываются из-за сдвигов кристаллической решетки. Поэтому адсорбционные свойства гмелинита определяются главным образом двумерной системой каналов.

В левините (рис. 2.32, *г*) двумерные сетки каналов располагаются слоями, перпендикулярными оси *c*, на расстоянии 7,5 Å друг от друга. Чтобы попасть из одного двумерного слоя каналов в другой, молекула должна пройти по узкому каналу со свободным диаметром 2,7 Å.

Систему каналов в цеолитах со структурой фожазита можно изобразить как плотную упаковку пересекающихся труб (рис. 2.33). Эти трубы или каналы проходят в направлении [110]. В приведенных в конце этой главы таблицах указаны размеры и форма полостей в цеолитах и размеры окон, ведущих в эти полости (см. гл. 5).

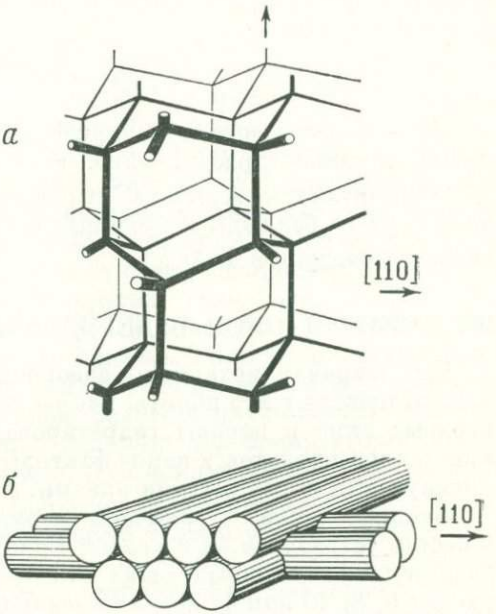


Рис. 2.33. Изображение системы каналов в фожазите и цеолитах X и Y.

а — сетка каналов, *б* — каналы как упаковка пересекающихся труб.

Е. ПЛОТНОСТЬ КАРКАСА

Состояние воды в гидратированных кристаллах цеолитов изменяется в широких пределах от близкого к состоянию свободной жидкости до кластеров или отдельных молекул, координированных с катионами и кислородом каркаса. И это в значительной степени зависит от величины свободного объема и размеров полостей. Более подробно данный вопрос обсуждается в гл. 5.

Внутрикристаллический объем, заполняемый водой, может составлять до 50% объема кристалла. После дегидратации цеолита, если он стабилен и не разрушается при дегидратации, указанный свободный объем может заполняться молекулами других веществ. Адсорбционная емкость цеолита обычно зависит от свободного объема, определяемого количеством воды, содержащейся в полностью гидратированных кристаллах. Величины свободных объемов цеолитов приведены в таблицах в конце главы. Плотность цеолитов, использованная при проведении таких расчетов, зависит от состава, поэтому полученные величины свободных объемов не очень точны.

В каждой таблице приведена плотность каркаса дегидратированного цеолита. Для расчета этой величины используются измеренная плотность гидратированного цеолита и состав алюмосили-

катного каркаса кристалла. Плотность каркаса (г/см^3) определяется по уравнению

$$d_f = \frac{1{,}66\,[M]}{V} = \frac{1{,}66\,[59x + 60y]}{V},$$

где M — формульный вес каркаса, x и y — число единиц AlO_2 и SiO_2 в элементарной ячейке, V — объем элементарной ячейки, Å^3. Рассчитанная величина выражает плотность алюмосиликатного каркаса без воды и обменных катионов. Она в 10 раз меньше числа тетраэдров в 1000 Å^3.

Ж. РАЗМЕРЫ ОКОН В ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Рассматривая механизмы адсорбции и ионного обмена, необходимо прежде всего понять, какую роль в этих процессах играют входные окна в каналы гидратированных и дегидратированных кристаллов цеолитов и какие факторы определяют взаимодействие молекул или ионов с этими окнами.

Входные окна ограничены атомами кислорода, входящими в состав тетраэдров, и в первом приближении размер окна определяется числом образующих его тетраэдров. Обычно в кольцо входят 6, 8, 10 или 12 атомов кислорода, и максимальный свободный диаметр имеют окна правильной формы (табл. 2.8). Кольца

Таблица 2.8

Размеры окон, образованных кольцами из тетраэдров в цеолитах [34]

Число тетраэдров в кольце	Максимальный свободный диаметр, Å
4	1,6
5	1,5
6	2,8
8	4,3
10	6,3
12	8,0
18 (гипотетические)	15

могут быть искривлены в разной степени. Например, в структуре цеолита А большие окна образованы 8-членными кольцами совершенно правильной формы. Свободный диаметр таких колец, равный 4,2—4,3 Å, определяется как расстояние между ионами кислорода, стоящими в кольце друг против друга, в предположении,

что эти ионы являются жесткими сферами. Диаметр иона кислорода в кристаллах силикатов принимается равным 2,7 Å. Такое рассмотрение слишком упрощает реальное состояние, так как распределение электронной плотности не имеет четкой границы и ионный радиус — недостаточно точная величина.

Рассматривать атомы как жесткие сферы целесообразно только при описании прочных связей, как Si — O; для более слабых связей типа Na—O и K—O такое приближение явно непригодно. Оно также не позволяет правильно описать взаимодействие молекул с атомами кислорода кольца во время адсорбции, так как при этом не учитывается влияние других очень важных факторов. Например, проникновение молекулы в кристалл через потенциальный энергетический барьер, создаваемый окном, в значительной степени зависит от кинетической энергии движения диффундирующей молекулы. При определении размеров окна большое значение имеет влияние температуры и тепловых колебаний атомов кислорода кольца, образующего окно. При комнатной температуре среднеквадратичное смещение атомов может достигать 0,1—0,2 Å; с повышением температуры эффективный размер увеличивается, с понижением температуры — уменьшается. Это подтверждается при изучении адсорбции молекул с критическими размерами (гл. 8). Обычно наблюдается хорошая корреляция между размерами диффундирующих молекул и размерами окон, полученными на модели с жесткими сферами.

Другим фактором, который следует учитывать, является изменение размера окна во время адсорбции. При адсорбции на шабазите катионы могут координироваться с адсорбированными молекулами и смещаться относительно своего первоначального положения, в результате чего будет изменяться каркас, а следовательно, и размер, и форма окон. Абсолютную величину размера окон нельзя определить исходя из структуры гидратированного цеолита: при дегидратации каркас искажается и катионы смещаются. Влияние гидратации на локализацию катионов четко установлено для цеолитов A, X, Y, фожазита и шабазита. Детально изучено блокирующее действие катионов в цеолитах A, X, Y, шабазите и мордените.

Данные о составе и структуре цеолитов сведены в табл. 2.18—2.67, помещенных в конце главы. В каждой таблице приводятся химический состав, кристаллографические данные и структурные свойства цеолита. Окисная формула дает типичный химический состав.

Рентгеноструктурные данные помещены в таблицах гл. 3 (минералы) и гл. 4 (синтетические цеолиты). Плотность каркаса и доля свободного объема обсуждаются в гл. 5, кинетический диаметр описан в гл. 8.

3. ЦЕОЛИТЫ ГРУППЫ 1

Анальцим (табл. 2.18, рис. 2.34)

Анальцим встречается в природе очень часто и в больших количествах; за последние несколько десятилетий опубликовано много сообщений о получении синтетических аналогов этого минерала. Анальцим был одним из первых цеолитов, для которого удалось определить структуру кристаллов [62]. Минералы анальцим, вайракит, визеит и кехоит имеют в основном одинаковую структуру каркаса. Хотя в последнее время ведется большая работа по уточнению структур цеолитов вообще и анальцима в частности, до сих пор неизвестны такие важные детали, как положение катионов и молекул воды, упорядоченность структуры. Анальцим не применяется в качестве молекулярно-ситового адсорбента.

Модель алюмосиликатного каркаса анальцима, изображенная на рис. 2.34, показывает сложность структуры этого цеолита. В гидратированном анальциме каждый ион натрия окружен 4 ионами кислорода решетки и 2 молекулами воды, которые образуют искаженный октаэдр. Содержание воды в анальциме линейно изменяется с изменением содержания кремнезема. С увеличением содержания кремнезема уменьшается число катионов и увеличивается число молекул воды. Ионы Na^+ при высокой температуре (225 °С) могут обмениваться на ионы щелочных металлов (Li^+, K^+), NH_4^+, Ag^+ и двухвалентные катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} [63]. Если ионы слишком велики, они занимают места молекул воды. Это происходит, например, при обмене в анальциме Na^+ на K^+ или Cs^+. Степень дегидра-

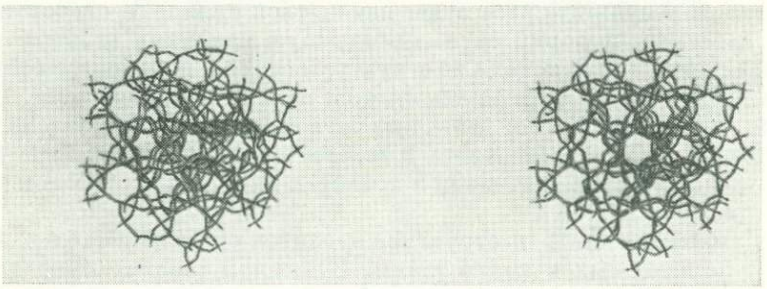


Рис. 2.34. Стереоскопическое изображение структуры каркаса анальцима, вид в направлении оси 3-го порядка.

Простейшими структурными единицами каркаса являются 4- и 6-членные кольца, которые, соединяясь, образуют дополнительно 8- и 12-членные кольца. 6-членные кольца расположены параллельно направлениям [111] или осям 3-го порядка. 4-членные кольца перпендикулярны осям 4-го порядка. 8-членные кольца сильно искажены и параллельны плоскостям (100). Каркас содержит 16 полостей, которые образуют непрерывные непересекающиеся каналы, параллельные осям 3-го порядка. Эти каналы заняты молекулами воды; вокруг каналов расположены 24 малые полости.

тации зависит от степени ионного обмена, и при полном обмене на калий получающийся «цеолит» не содержит внутрикристаллическую воду. В работе [64] сообщается также о синтезе гидратного типа калиевого анальцима, в котором ионы K^+ должны занимать обычные катионные места. Обнаружено, что после дегидратации кальциевой модификации анальцима образец при комнатной температуре окклюдирует молекулы метана и этана [65]. Однако эти наблюдения не согласуются с результатами расчетов диаметров системы каналов: кинетические диаметры указанных молекул значительно больше (~ 1 Å), чем свободный диаметр каналов. Изучение анальцима методом дифракции нейтронов показало, что водородные связи между молекулами воды отсутствуют [66].

Вайракит (табл. 3.7)

Минерал вайракит является кальциевой формой анальцима [67, 68]. Синтетические аналоги его получены прямым синтезом [69, 70]. Подробно структура вайракита не изучалась, но его алюмосиликатный каркас, по-видимому, аналогичен каркасу анальцима. Молекулы воды и ионы Ca^{2+} располагаются в каналах.

Визеит и кехоит (табл. 3.8 и 3.17)

Визеит [71] и кехоит [72] — модификации анальцима с разупорядоченной структурой. Это единственные природные цеолиты, содержащие в тетраэдрических положениях в каркасе не только ионы Si^{4+} или Al^{3+}, но также и фосфор. Как показывает состав элементарных ячеек, некоторые тетраэдрические атомы отсутствуют и, вероятно, замещены протонами. Подробное рассмотрение рентгенографических данных для визеита позволяет предположить, что визеит является смесью анальцима и крандаллита (алюмокальциевого фосфата состава $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$).

Результаты исследования кехоита как будто приводят к выводу, что это самостоятельное соединение. Структура его каркаса в основном такая же, как у анальцима, данных относительно локализации атомов фосфора или природы дефектных тетраэдров пока недостаточно.

Гармотом и филлипсит (табл. 2. 21, 2.44, рис. 2.35)

Наименьшими структурными единицами в структурах гармотома и филлипсита являются 4-членные кольца $(Al, Si)_4O_8$. Тетраэдры в 4-членном кольце могут ориентироваться несколькими способами. Одна из таких ориентаций, наблюдаемая в структурах полевых шпатов, а также в цеолитах гармотоме, филлипсите и жисмондине, показана на рис. 2.14 и 2.22.

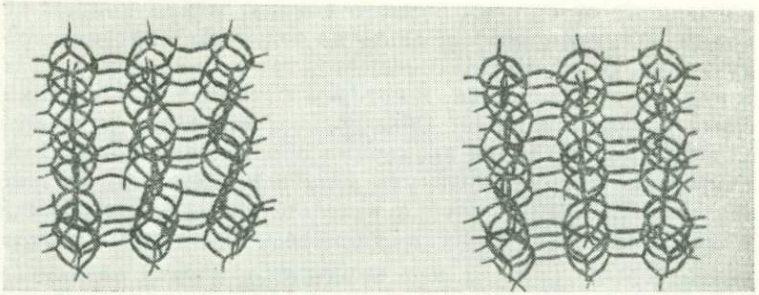


Рис. 2.35. Стереоскопическое изображение структуры каркаса филлипсита и гармотома, вид в направлении главных 8-членных каналов.

Двойные цепи с изгибами S-образной формы расположены вдоль оси *b*. Хорошо видны 4- и 8-членные кольца и каналы, параллельные осям *a* и *b*. Более широкие каналы, направленные вдоль оси *a*, ограничены 8-членными кольцами со свободным диаметром 4,2 × × 4,8 Å и пересекаются с каналами, параллельными оси *b*, свободный размер которых равен 2,8 × 4,8 Å. В местах пересечения каналов образуются полости.

Каркас данных цеолитов образуют двойные коленчатые цепи, которые соединяются между собой через атомы кислорода, ориентированные в сторону от цепей. При этом в плоскости, перпендикулярной направлению цепи, замыкаются 8-членные кольца. Хотя в принципе цепи можно соединять бесконечным числом способов, в разд. Г было показано, что, если ввести определенные ограничения, останется 17 вариантов простых гибких структур [14, 15].

Две из таких структур образуют каркасы цеолитов гармотома и филлипсита (один тип) и жисмондина (другой тип). В гармотоме и жисмондине наблюдается следующая последовательность расположения тетраэдров вокруг 8-членного кольца: UDDDDDDU и UUUUDDDD соответственно. В жесткой структуре полевого шпата цепи так искривлены, что каналы, образованные 8-членными кольцами, сжаты вокруг катионов (Na^+, K^+), которые непосредственно связаны с атомами кислорода на обеих сторонах кольца. В цеолитах цепи изогнуты таким образом, что остаются широкие каналы, заполняемые катионами и молекулами воды. Эти искажения каркаса изменяют симметрию до такой степени, что трудно найти сходство между идеальной и реальной структурами. Кроме того, дегидратация цеолита приводит к дополнительному сильному искажению каркаса, так как молекулы воды удаляются из координационной сферы катионов. При всех трансформациях каркаса атомы кислорода, соединяющие тетраэдры, действуют как шарниры.

Структура. Гармотом и филлипсит имеют в основном одинаковые каркасные структуры. Эти цеолиты различаются общей симметрией и химическим составом. На рис. 2.15 сравниваются способы соединения 4-членных колец в гармотоме и полевом шпате.

Стереоскопическое изображение скелетной модели каркаса дано на рис. 2.35.

Структура гармотома изучалась на образце, содержащем в качестве основного катиона Ba^{2+} [73]. Ионы Ba^{2+} локализуются в местах пересечения каналов и координируются с 6 кислородами решетки и 4 молекулами воды. Локализация катионов в дегидратированном цеолите неизвестна, но можно предполагать, что ионы Ba^{2+} должны сместиться в 8-членные кольца. Восемь из 12 молекул воды в элементарной ячейке координируются с ионами Ba^{2+}. Дегидратированный гармотом адсорбирует небольшие полярные молекулы (например, аммиак, у которого кинетический диаметр молекулы равен 2,6 Å), что хорошо согласуется с имеющимися данными о структуре цеолита.

Филлипсит имеет такой же алюмосиликатный каркас и двумерную систему каналов, как гармотом, но отличается химическим составом. Структурный анализ был проведен для полностью гидратированного филлипсита [74]. Положение катионов Na^+ и K^+ и молекул воды определено недостаточно точно. После дегидратации филлипсит не очень стабилен и при температурах выше 250 °С разлагается. Адсорбционные измерения показали способность дегидратированного филлипсита адсорбировать воду, что согласуется с размерами его каналов. В филлипсите и гармотоме каналы пересекаются в плоскости, перпендикулярной оси *c*, и трехмерная система каналов отсутствует. Вероятно, система каналов в дегидратированных цеолитах блокируется катионами, препятствующими диффузии. По данным [35—37], синтетические цеолиты ZK-19, W и P-W имеют структуру типа филлипсита.

Жисмондин (табл. 2.28, рис. 2.36)

Каркасная структура жисмондина также построена из 4-членных колец с конфигурацией тетраэдров UUDD, которые соединяются, образуя 8-членные кольца, окруженные тетраэдрами в последовательности UUUUDDDD. Если в гармотоме и филлипсите цепи из колец UUDD располагаются параллельно осям *a*, то в жисмондине такие цепи параллельны обеим осям *a* и *b*.

Модель каркаса жисмондина показана на рис. 2.36. Параметры решетки (~ 10 Å) и состав элементарной ячейки в жисмондине и в синтетическом цеолите P одинаковы (см. табл. 2.60). Установлено [206], что цеолит P и жисмондин имеют аналогичную структуру каркаса.

Структура жисмондина изучалась на гидратированном минерале [75, 76]. Данные о влиянии дегидратации на расположение ионов Ca^{2+} отсутствуют, но можно предположить, что они смещаются из каналов в 8-членные кольца. При полной дегидратации из жисмондина удаляется значительное количество воды, 21%

веса гидратированного цеолита. При выдерживании в парах воды при комнатной температуре дегидратированный жисмондин адсорбирует 15,6% воды от веса сухого образца, т. е. 9 из 16 молекул воды, содержавшихся в элементарной ячейке гидратированного образца. Адсорбция других молекул не наблюдается, что указывает на значительную блокировку каналов ионами Ca^{2+} и на искажение каркаса при дегидратации.

Получен синтетический жисмондин, содержащий в качестве катионов ионы $(CH_3)_4N^+$. Его элементарная ячейка имеет такой состав [77]:

$$[(CH_3)_4N]_4[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}]\cdot 4H_2O.$$

После термического разложения органических катионов и ионного обмена на натрий этот образец превратился в кубический цеолит P.

Цеолит P (табл. 2.60)

Цеолитами P [78, 79] и B [80] называют синтетические цеолитные фазы, весьма мало различающиеся между собой. Ввиду близости рентгенограмм этих синтетических цеолитов и соответствующих минералов первые часто называют филлипситоподобными, гармотомоподобными или жисмондиноподобными. Двумя наиболее общими типами являются кубический цеолит, называемый B или P_c, и тетрагональный тип P_t.

Цеолит P легко синтезируется в системе $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2\cdot H_2O$ (гл. 4). Сначала предполагалось, что его каркас образован объемноцентрированной решеткой из двойных 4-членных колец (кубов) (рис. 2.37). Однако позднее было доказано, что такая модель ошибочна и что структура цеолита P идентична структуре жисмондина [206]. По-видимому, между кубической и тетрагональной формами цеолита P существенного различия не наблюдается. При дегидратации цеолит P ведет себя подобно цеолитам группы 5.

Цеолит P имеет много общего с гарронитом. Кальциевая форма тетрагонального цеолита P и гарронит дают почти идентичные рентгенограммы, хотя их химический состав различается (минерал содержит ионы Ca^{2+} и Na^+).

Сравнение моделей структур гармотома, филлипсита и жисмондина показывает их большое сходство. Многие межплоскостные расстояния в кристаллах совпадают, что приводит к близкому подобию рентгенограмм. Число тетраэдров в единице объема одинаково (плотность каркаса), поэтому плотность и доля свободного объема также одинаковы. Изменения, наблюдаемые в различных катионных формах цеолита P при дегидратации и т. п., объясняются гибкостью каркаса.

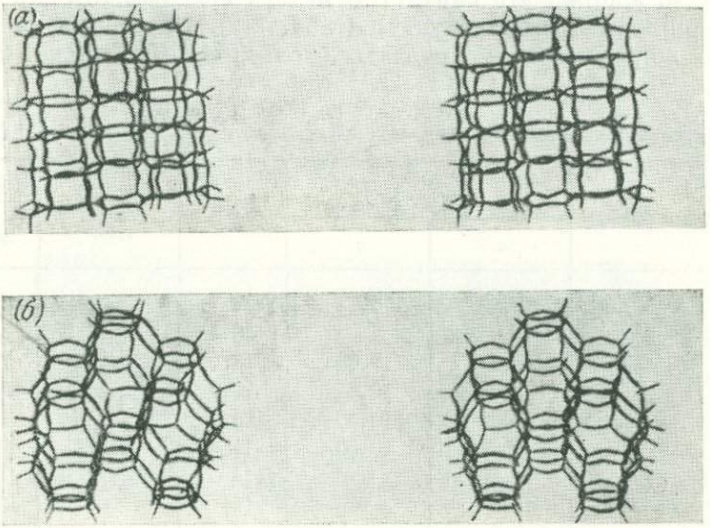


Рис. 2.36. Стереоскопическое изображение структуры жисмондина.

а — вид вдоль оси 4-го порядка, *б* — вид в направлении главных 8-членных каналов. Подобно гармотому и филлипситу, каналы в жисмондине проходят параллельно осям *a* и *b*. Большие окна в каналах образованы 8-членными кольцами и имеют свободный диаметр 3—4 Å. Каждый ион кальция в каналах окружен 4 молекулами воды и 2 ионами кислорода каркаса. Места локализации воды заняты лишь частично, так что координационное число по воде равно 4, а общее координационное число равно в среднем 6.

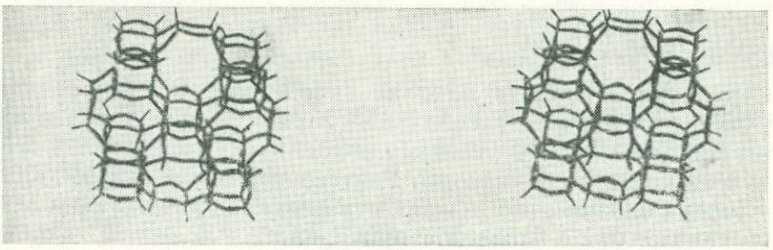


Рис. 2.37. Стереоскопическое изображение структуры, предложенной первоначально для цеолита P.

Видны объемноцентрированная решетка из двойных 4-членных единиц (D4R) и большие 8-членные каналы. Обратите внимание на большое сходство со структурой жисмондина (рис. 2.36).

Параметры решетки цеолитов P зависят от содержания и типа катионов, поэтому эти параметры нельзя использовать для идентификации отдельных структур (табл. 2.9). Некоторые из полученных образцов могут оказаться смесями. Насколько можно

Таблица 2.9

Некоторые данные о различных катионных формах цеолитов P (B)

Катионная форма	Параметры элементарной ячейки, Å		H_2O, %	Плотность, г/см³	Показатель преломления
	a	*c*			
Li^+ а	9,99	9,91	18,7	2,02	1,489
Na^+ б в	10,05		19,3	2,01—2,08	1,40
Na^+ а г	10,11	9,83	16,9	2,15	1,482
K^+ а	9,93	9,67	10,8	2,28	1,504
Ca^{2+} а	9,89	10,30	18	2,16	1,505
Ba^{2+} а	9,92	10,36	14,6	2,57	1,531
Mg^{2+} б в	10,03		14		
Zn^{2+} б в	10,04		14		

[а] Состав элементарной ячейки исходного цеолита P: $Na_{5,7}(AlO_2)_{5,7}(SiO_2)_{10,3}\cdot 12H_2O$.
[б] В исходном цеолите B отношение $Si/Al \approx 1,5$.
[в] Кубическая ячейка.
[г] Тетрагональная ячейка.

судить по опубликованным рентгенограммам и электронным микрофотографиям, ромбическая P-фаза, возможно, является смесью цеолита P и фазы, подобной шабазиту.

Гарронит (табл. 2.22)

Структура гарронита пока не определена. Однако рентгенограммы гарронита и тетрагональной формы цеолита P почти идентичны (табл. 4.75 и 3.10), поэтому можно предположить, что структуры этих цеолитов одинаковы. Рентгенограммы цеолитов данного типа весьма сложны, что может быть вызвано присутствием нерасшифрованных фаз с близкой структурой.

Полингит (табл. 2.39, рис. 2.38 и 2.39)

Полингит отличается очень сложной структурой каркаса, в который входят 45 кристаллографически неэквивалентных атомов [81]. Каркас построен из ячеек трех типов*: α-ячеек, имеющихся

* В каркасе полингита имеется еще один тип ячеек (c-ячейки), характерный только для этого цеолита (см. рис. 2.38, *а*) [81]. — *Прим. перев.*

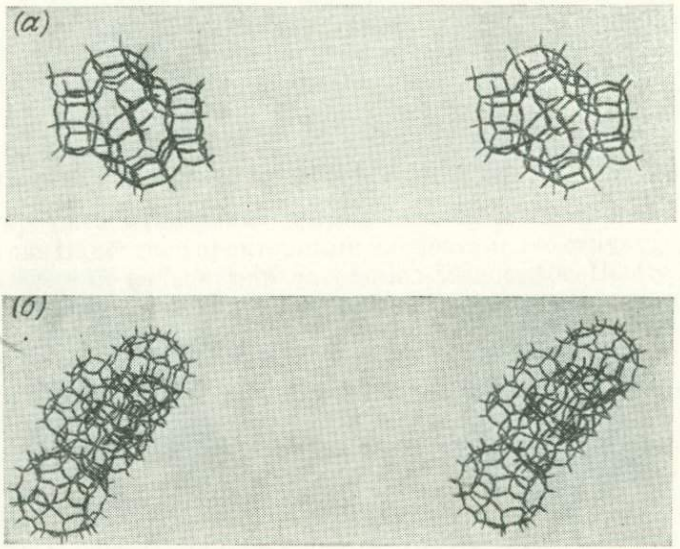


Рис. 2.38. Стереоскопическое изображение структуры каркаса полингита.

а — элемент каркаса полингита, называемый «с»-ячейкой и показанный в наклонном виде; *б* — последовательность ячеек α, δ и γ вдоль ребра элементарной ячейки или вдоль оси куба. На концах видны α-ячейки. Вдоль осей 4-го порядка ячейки расположены в псследовательности α, γ, α, γ... в цеолите ZK-5 и $\alpha,\delta,\gamma,\delta,\gamma,\delta,\alpha$... в полингите.

в структурах цеолитов A и ZK-5; δ-ячеек — двойных 8-членных колец, присутствующих в цеолите ZK-5, и γ-ячеек, состоящих из 2 плоских и 4 неплоских 8-членных колец. Расположение этих ячеек в каркасе полингита показано на рис. 2.38 и 2.39. Расчетная величина свободного диаметра каналов согласуется с результатами адсорбционных измерений. При дегидратации в кристаллической структуре, по-видимому, происходят необратимые изменения, о чем свидетельствует растрескивание кристаллов полингита при повторной гидратации. Структура дегидратированного полингита не изучалась.

Ломонтит (табл. 2.31, рис. 2.40)

Ломонтит известен с 1801 г. и широко распространен, тем не менее его структура определена лишь недавно [82, 83]. Алюмосиликатный каркас содержит 4-, 6- и 10-членные кольца. Ионы Ca^{2+} и молекулы воды локализованы в каналах, причем места локализации воды, по-видимому, заняты только частично. Дегидратация ломонтита происходит ступенчато; частично дегидратированную форму обычно называют леонгардитом. Алюмосиликатный каркас ломонтита (рис. 2.40) нельзя отнести к какой-либо известной груп-

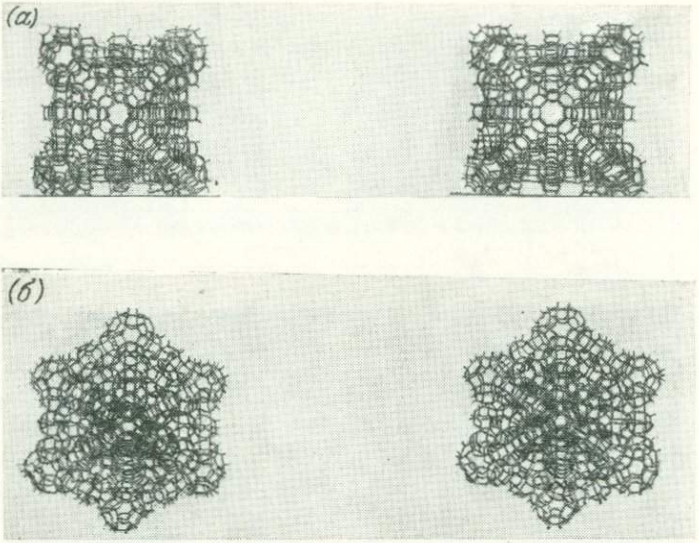


Рис. 2.39. Стереоскопическое изображение элементарной ячейки полингита.

а — вид вдоль оси 4-го порядка, *б* — вид вдоль оси 3-го порядка. Вокруг каждой 8-гранной призмы образованы тороидальные каналы. Вдоль осей 4-го порядка проходят каналы непрерывной трехмерной системы, в которой α-ячейки расположены в углах кубических элементарных ячеек. Вторая подобная система каналов расположена параллельно первой, но в ней α-ячейки занимают центры элементарных ячеек. Из одной системы каналов нет доступа в другую. Свободный диаметр каналов 3,8 Å, т. е. такой же, как в цеолите А и ZK-5.

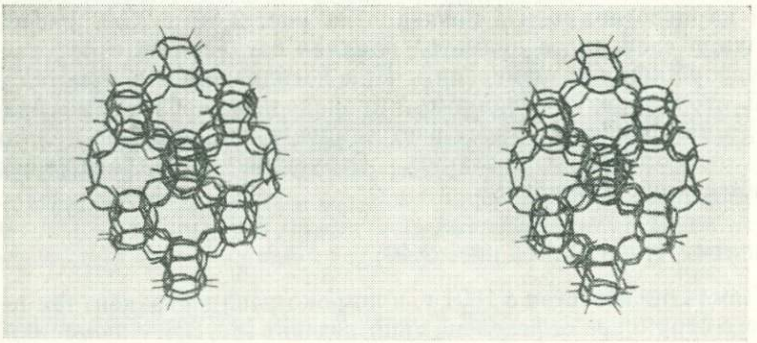


Рис. 2.40. Стереоскопическое изображение каркаса ломонтита в направлении оси *а*. Видны большие каналы, образованные искаженными 10-членными кольцами.

пе цеолитных структур. Наблюдается только некоторое топологическое сходство с каркасом анальцима, который также состоит из 4- и 6- членных колец. Искаженные 6-членные кольца можно рассматривать в качестве вторичных структурных единиц.

Югавараллит (табл. 2.50, рис. 2.41)

Природный югавараллит трудно отнести к какой-либо группе цеолитов. Наиболее характерными элементами его структуры являются 4-членные кольца, параллельные плоскости *bc*. Поэтому в данной книге он описан среди цеолитов 1-й группы. При соединении 4-членных колец из соседних слоев образуются 5-членные кольца (рис. 2.41) [84—87]. Структура дегидратированной формы неизвестна, и ее адсорбционные свойства не изучались. Синтетический цеолит Sr-Q, по-видимому, имеет аналогичную структуру. Двумерная система каналов лежит в плоскости *ac*, каналы образованы 8-членными кольцами со свободным диаметром окна около 3,5 Å. Ионы кальция локализованы на стенках полостей, образующихся в местах пересечения каналов, и координируются с четырьмя кислородами решетки и четырьмя молекулами воды.

И. ЦЕОЛИТЫ ГРУППЫ 2

Эта группа включает эрионит, оффретит, цеолит Т, левинит, цеолиты омега и HS (гидратированный гидросодалит, не содержащий избытка NaOH). Алюмосиликатный каркас этих цеолитов построен из гексагональных колец $(Al, Si)_6O_{12}$, называемых структурными единицами S6R.

Эрионит (табл. 2.49, рис. 2.42)

Эрионит имеет гексагональную структуру, составленную из параллельно расположенных колец $(Al, Si)_6O_{12}$. На рис. 2.42 изображен каркас эрионита, а на рис. 2.43—объемная модель, показывающая расположение атомов кислорода.

Каркас эрионита можно также составить из канкринитовых ε-ячеек, соединенных через двойные 6-членные кольца (D6R) в направлении оси *c*. Чтобы переместиться в направлении *c* из одной полости в другую, диффундирующая молекула должна пройти через 8-членное окно в соседнюю полость, а затем через другое 8-членное окно в полость, расположенную над первой полостью (рис. 2.42) [88—92]. Молекулы подходящего размера могут диффундировать в кристалле во всех направлениях. Эрионит хорошо

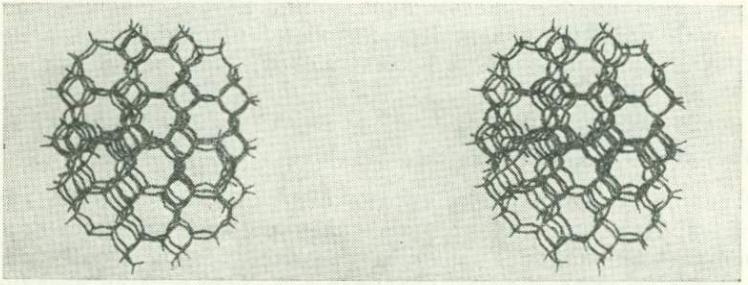


Рис. 2.41. Стереоскопическое изображение каркаса югаваралита в направлении оси *c*, показывающее 4- и 8-членные кольца.

Восьмичленные кольца образуют каналы вдоль оси *c* размером 3,6 × 2,8 Å. Эти каналы пересекаются с каналами, идущими вдоль оси *a*, и в местах пересечения каналов расположены ионы кальция с четверной координацией по атомам кислорода решетки и по молекулам воды.

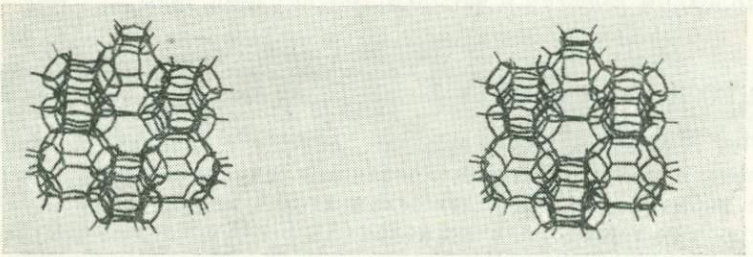


Рис. 2.42. Стереоскопическое изображение каркаса эрионита.

Вид вдоль оси *c* показывает расположение 6-членных колец в последовательности AABAAC. Каркас построен из двойных и одинарных 6-членных колец, расположенных в параллельных плоскостях, перпендикулярных гексагональной оси *c*. В соответствии с такой упаковкой размер ячейки в направлении *c* равен 15 Å, по 2,5 Å на каждое из 6 колец.

Большие полости имеют диаметр 6,3 и высоту 15,1 Å. Каждая полость сверху и снизу ограничена одинарным 6-членным кольцом, которым она соединяется со следующей такой же полостью. Окна между полостями в направлении *c* имеют свободный диаметр 2,5 Å и слишком малы для диффузии большинства молекул. Кроме того, каждая полость имеет 6 окон, 3 в верхней части и 3 — в нижней, ведущих в соседние полости. Эти окна образованы 8-членными кольцами и имеют свободные размеры 3,6 × 5,2 Å.

В каркасе эрионита канкринитовые ε-ячейки и гексагональные призмы (D6R) соединены в последовательности ε-D6R-ε-D6R в колонны, направленные вдоль оси *c*. Эти колонны соединены между собой одинарными 6-членными кольцами. Каждая ε-ячейка повернута на 60° по отношению к предыдущей (см. цеолит L).

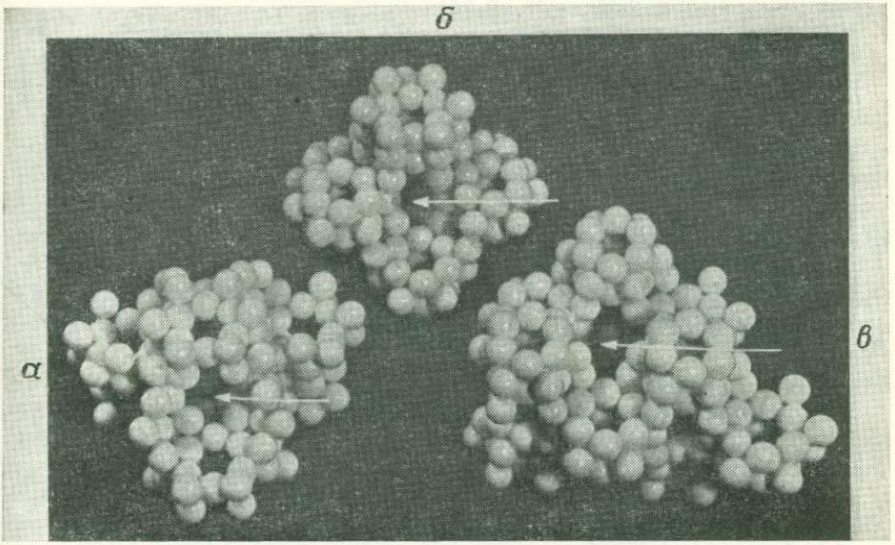


Рис. 2.43. Объемные модели цеолитов.

а — эрионит, *б* — шабазит, *в* — гмелинит; стрелками показаны 8-членные окна, ведущие в полости.

адсорбирует молекулы нормальных углеводородов с минимальным кинетическим диаметром 4,3 Å.

Эрионит обычно образует кристаллы волокнистой формы. Однако в отличие от других волокнистых цеолитов после дегидратации он имеет очень стабильную каркасную структуру. Образцы эрионита, которые длительное время выдерживали в парах воды при 375 °С, практически не меняли свою адсорбционную емкость, что указывает на большую стабильность структуры.

Эрионит имеет сложный химический состав и содержит в качестве основных катионов значительные количества K^+ и Ca^{2+}. В образцах данного цеолита из осадочных пород (гл. 3) ионы калия обмениваются с большим трудом. Следовательно, можно предположить, что они располагаются в таких местах структуры, откуда не могут выходить при ионном обмене. Вероятно, эти места находятся в ε-ячейках. Кроме того, локализация катионов может происходить в двойных 6-членных кольцах, одинарных 6-членных кольцах (2 места) и искаженных 6-членных кольцах ε-ячеек (6 мест). Эрионит — один из самых высококремнеземных цеолитов, в нем отношение Si/Al = 3; вероятно, это сказывается на распределении Al в тетраэдрах и на локализации катионов.

Оффретит (табл. 2.38, рис. 2.44)

Структура оффретита очень похожа на структуру эрионита. Одно время их даже считали идентичными. Однако позднее было установлено [90], что параметр элементарной ячейки *c* для оффретита вдвое меньше, чем для эрионита, и на рентгенограммах первого отсутствуют все отражения с четными *l*. Каркас структуры оффретита построен из 6-членных колец, расположенных в последовательности ААВААВ, в то время как у эрионита последовательность колец иная — ААВААС. В каркасе имеются широкие, диаметром 6,4 Å, каналы, направленные вдоль оси *c*, которые соединяются с пересекающимися каналами, параллельными оси *a*, образованными 8-членными кольцами ячеек гмелинитового типа (рис. 2.44). Часть ионов калия локализована в ε-ячейках. Остальные катионы занимают часть мест в одинарных 6-членных кольцах и в больших каналах [91, 93]. Соотношение между оффретитом и эрионитом такое же, как между гмелинитом и шабазитом.

Синтетический цеолит со структурой оффретита называют цеолитом О или ТМА-оффретитом (тетраметиламмониевый) табл. 2.59).

Цеолит Т (табл. 2.61)

Цеолит Т имеет много общего как с эрионитом, так и с оффретитом, но больше похож на оффретит [45, 89, 94]. Изучение дифракции электронов показывает, что цеолит Т образуется в результате неупорядоченного прорастания структур двух типов. На его рентгенограммах имеются специфические особенности, характерные для эрионита отражения с четными *l* очень слабы. Предполагается, что в цеолите Т катионы локализуются в ε-ячейках, двойных 6-членных кольцах и одинарных 6-членных кольцах больших полостей [95, 96].

Левинит (табл. 2.30, рис. 2.45)

Из 4 цеолитов группы шабазита левинит изучен меньше других. Хотя авторы работы [97] предложили модель его алюмосиликатного каркаса, полное рентгеноструктурное исследование левинита пока не выполнено. Как предполагают, структура каркаса построена из 6-членных колец, расположенных в последовательности из 9 слоев (см. табл. 2.6). В результате получается каркас, изображенный на рис. 2.45. Результаты определения величины физической адсорбции показали, что наиболее крупными молекулами, которые адсорбируются левинитом, являются O_2 и N_2 с диаметрами около 3,6 Å. Легко адсорбируется двуокись углерода,

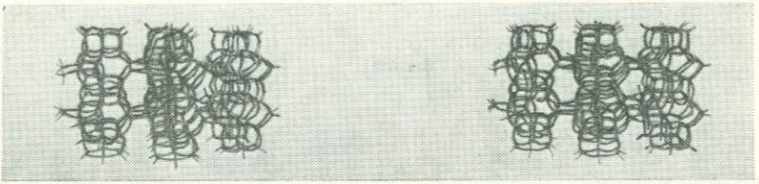


Рис. 2.44. Стереоскопическое изображение каркаса оффретита, вид вдоль оси *a*.

Этот рисунок показывает соединение D6R- и ε-ячеек в колонны вдоль оси *c* и образующиеся между колоннами гмелинитовые ячейки. Большие каналы диаметром 6,4 Å, похожие на каналы гмелинита, на этом рисунке не видны.

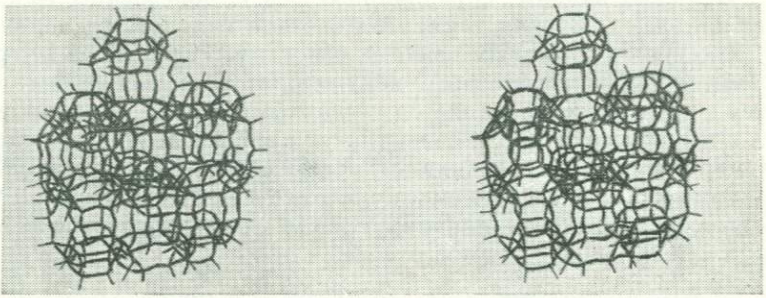


Рис. 2.45. Стереоскопическое изображение каркаса левинита.

Девять слоев 6-членных колец упакованы в последовательности AABCCAABC. Свободный диаметр полостей равен примерно 8 Å. Каждая полость соединяется через эллиптические 8-членные окна с 3 аналогичными полостями. Система каналов состоит из двумерных слоев толщиной 7,5 Å, перпендикулярных оси *c*. Каждая двумерная система каналов соединена с соседними только через 6-членные кольца со свободным диаметром 2,6 Å.

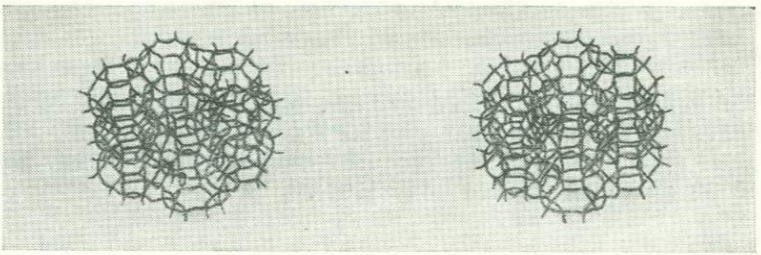


Рис. 2.46. Структура каркаса, предполагаемого для цеолита омега.

На рисунке видно расположение гмелинитовых (14-гранных) ячеек вокруг большого канала, направленного вдоль оси *c*.

а аргон не адсорбируется. Относительно локализации катионов и молекул воды в этом цеолите пока ничего не известно. По данным [38], синтетический цеолит ZK-20 имеет структуру левинита.

Омега (табл. 2.37, рис. 2.46)

Структура каркаса гексагонального синтетического цеолита омега описана в работе [98], однако предложенная модель требует дополнительного подтверждения. Каркас этого цеолита построен из гмелинитовых ячеек (14-гранник типа II), соединенных 6-членными кольцами в колонны, параллельные оси *c* и соединенные между собой кислородными мостиками. В результате между ячейками образуются малые полости, в которых могут находиться ионы Na^+. Большие каналы, параллельные оси *c*, образованы 12-членными кольцами. Вторая двумерная система каналов, расположенных в перпендикулярных оси *c* плоскостях, образована 14-гранниками, соединенными через искаженные 8-членные окна. Эта система каналов не соединяется с главными каналами, и проникнуть в нее можно только с поверхности кристалла. В направлении *c* двумерные системы соединяются между собой только через узкие 6-членные кольца. Цеолит омега синтезируется с катионами ТМА, которые, по-видимому, локализуются в гмелинитовых ячейках.

Цеолит HS или Zh (Ж) (табл. 2.24, рис. 2.17)

Описанный Ждановым синтетический цеолит HS или Zh(Ж) является гидратированным содалитом. Его каркас так же, как и у содалита, образован кубической решеткой из β-ячеек (рис. 2.18).

Цеолит HS адсорбирует 18% воды и небольшие количества этанола [99, 100]. Получены образцы, содержащие различные количества включенной гидроокиси натрия.

Лосод (табл. 2.32)

Это новый синтетический цеолит, каркас которого построен из 6-членных колец, расположенных в последовательности ABAC. Входные окна у лосода образованы 6-членными кольцами, поэтому он адсорбирует только воду [101].

К. ЦЕОЛИТЫ ГРУППЫ 3

Общей структурной единицей для каркасных структур цеолитов группы 3 является двойное 4-членное кольцо, D4R (рис. 2.47). Из таких единиц построен каркас синтетического цеолита А.

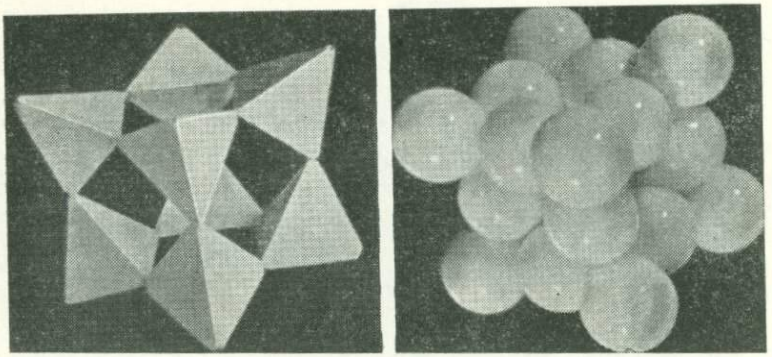


Рис. 2.47. Кубическая единица из 8 тетраэдров [103].

Из таких единиц, называемых также двойным 4-членным кольцом или D4R-единицей, построены каркасы цеолитов группы 3. Слева показана модель из тетраэдров, справа — объемная модель, на которой видно расположение атомов кислорода.

Цеолит А (табл. 2.51, рис. 2.48)

Каркас. Алюмосиликатный каркас цеолита А можно построить из многогранников двух типов. Во-первых, можно представить, что он построен из простых кубов, образованных восемью тетраэдрами (D4R) (рис. 2.47). Во-вторых, его можно построить из усеченных октаэдров, образованных из 24 тетраэдров, или из β-ячеек, которые были описаны для природного содалита (рис. 2.16). Кубические D4R-единицы $Al_4Si_4O_{16}$ располагаются в каркасе цеолита А на серединах ребер куба с длиной ребра 12,3 Å. При этом в вершинах куба получаются усеченные октаэдры (β-ячейки) (рис. 2.49) [102, 103], внутри которых имеются полости со свободным диаметром 6,6 Å. В центре элементарной ячейки образуется большая полость, так называемая α-ячейка, свободный диаметр которой равен 11,4 Å. Центры тетраэдров, окружающих большую полость, расположены в вершинах усеченного кубооктаэдра (табл. 2.2, рис. 2.50) [104]. На рис. 2.51 показано сечение элементарной ячейки структуры цеолита А плоскостью (110). Скелетная и объемная модели каркаса показаны на рис. 2.48 и 2.52.

Состав. Элементарная ячейка цеолита А содержит 24 тетраэдра $12AlO_4$ и $12SiO_4$. При полной гидратации в нее входит 27 молекул воды. Правило электростатических валентностей Ловенштейна требует при отношении Si/Al = 1 строго чередования тетраэдров AlO_4 и SiO_4 [23]. В случае такого чередования элементарная ячейка цеолита содержит 192 тетраэдра и ее параметр равен 24, 6 Å. Упорядоченное распределение Si и Al в решетке подтвердили синтез цеолита типа А с замещением кремния на германий [105]

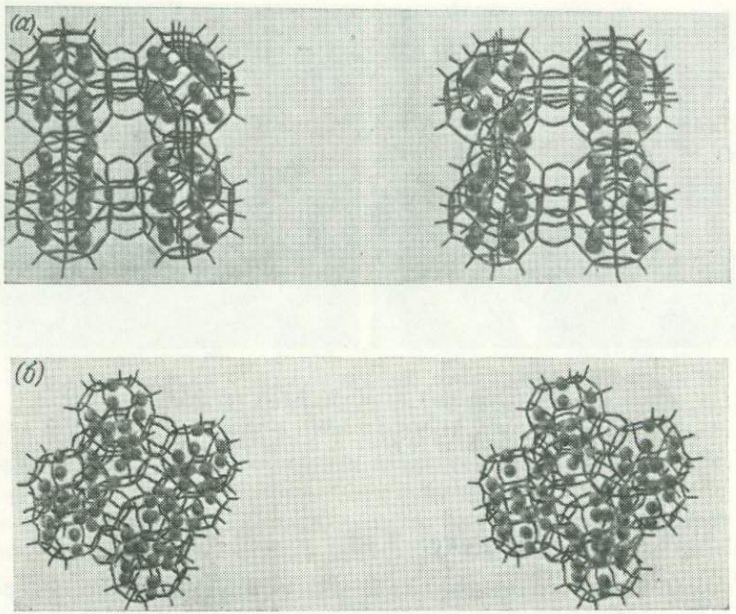


Рис. 2.48. Стереоскопическое изображение каркаса цеолита А с локализованными в нем одновалентными катионами.

а — вид вдоль оси 4-го порядка, показывающий правильные 8-членные окна, *б* — вид в наклонном положении.

и результаты точных структурных исследований [106]. Однако и сейчас при описании структуры цеолита А продолжают пользоваться псевдоячейкой с параметром 12,3 Å. Химический анализ образцов цеолита А часто дает отношение Si/Al немного меньше 1, что противоречит правилу Ловенштейна. Для объяснения такого отклонения постулируется окклюзия небольшого количества $NaAlO_2$ внутри β-ячеек, как это происходит в фельдшпатоидах [105]. Окклюзия одной молекулы $NaAlO_2$ на полость привела бы к отношению $SiO_2/Al_2O_3 = 1{,}85$, а оно обычно равно 1,92 [102]. Исходная смесь реагентов при синтезе цеолита А может содержать избыток алюминия (см. гл. 4). Однако, если в исходной смеси $SiO_2/Al_2O_3 = 2$, то получается цеолит А стехиометрического состава. Кристаллографическое подтверждение окклюзии $NaAlO_2$ не получено.

Обычно цеолит А синтезируется в Na-форме. Другие катионные формы легко получаются ионным обменом в водном растворе. В табл. 2.10 показаны плотности и параметры решетки некоторых ионообменных форм. Как и можно было ожидать, плотность уве-

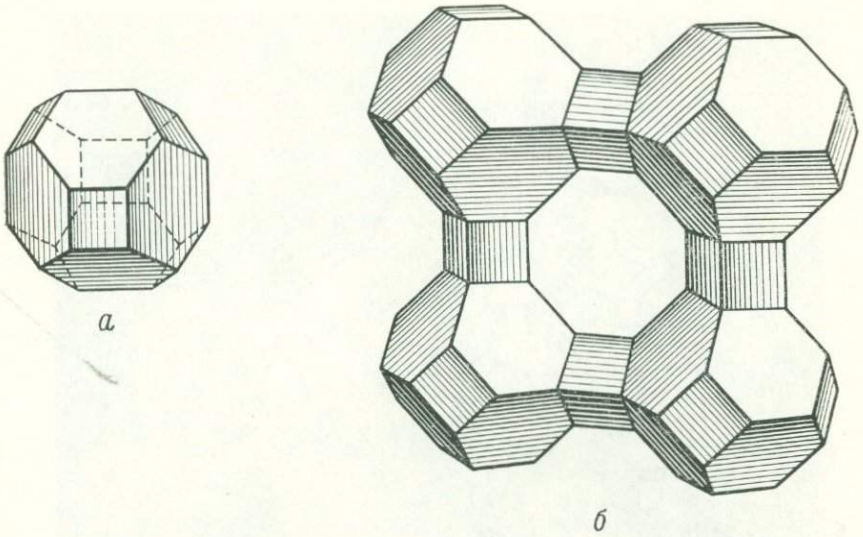


Рис. 2.49. Усеченный октаэдр (*а*) и расположение усеченных октаэдров (*б*), соединенных через двойные 4-членные кольца в каркасе цеолита А (см. рис. 2.18).

личивается с увеличением атомного веса катиона. Ионный обмен, за исключением обмена на литий, слабо влияет на константу элементарной ячейки. При дегидратации константа элементарной ячейки NaA уменьшается всего на 0,02 Å, что указывает на большую жесткость алюмосиликатного каркаса.

Гидратированный цеолит А. Из 12 ионов натрия в гидратированном цеолите NaA 8 локализованы вблизи центров 6-членных колец на осях 3-го порядка в α-полостях [107]. Это положение называется местом S_I. Остальные 4 иона натрия, по-видимому, локализуются вместе с молекулами воды в 8-членных окнах *. Молекулы воды образуют пентагон-додекаэдры в α-полостях [106].

Изучение гидратированной кальциевой формы цеолита А (Ca/Na = 1), содержащей 28 молекул воды на элементарную ячейку, показало, что 16 молекул координируются с катионами внутри α- и β-полостей [108, 109]. Двенадцать молекул воды образуют искаженный додекаэдр в большой α-полости, и еще 3 молекулы могут через 8-членные окна осуществлять связь между додекаэдрами. Внутри малых β-полостей молекулы воды, по-видимому, связаны с кислородом каркаса. Эти результаты не вполне согласуются с данными, полученными методом ЯМР, которые показы-

* См. примечание к табл. 2.51. — *Прим. перев.*

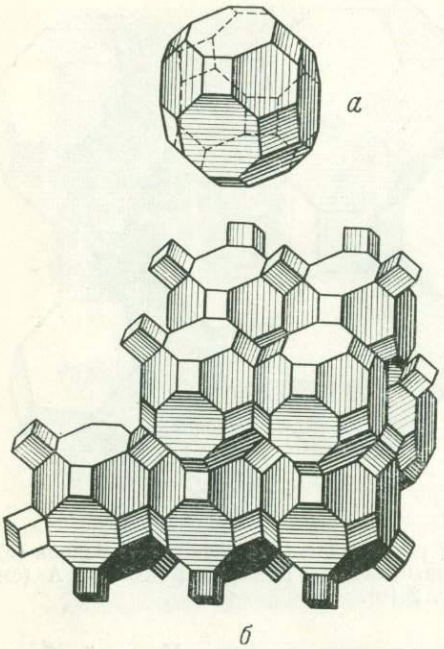
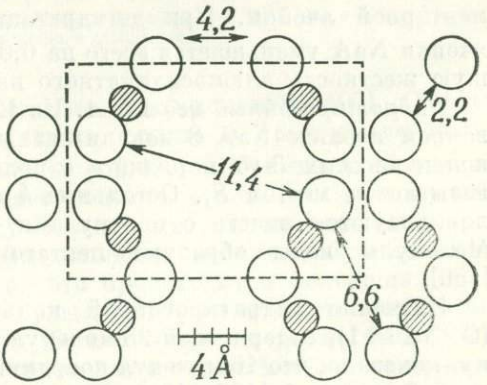


Рис. 2.50. Усеченный кубооктаэдр (*а*) и расположение усеченных кубооктаэдров (*б*) в каркасе цеолита А [104].

Рис. 2.51. Сечение элементарной ячейки цеолита А плоскостью (110).

Схема показывает взаимное расположение большой α-полости диаметром 11,4 Å и малых β-полостей диаметром 6,6 Å. Темными кружками изображены ионы Na^+ в местах S_I. Каркас образует 2 пересекающиеся трехмерные системы каналов. Одна система состоит из α-полостей, соединяющихся через круглые окна диаметром 4,2 Å, вторая система состоит из β-полостей, соединяющихся с α-полостями через окна диаметром 2,2Å. Первая система расположена вдоль осей куба 4-го порядка, вторая — вдоль осей 3-го порядка [103].



вают, что в больших полостях цеолита А вода ведет себя как свободная жидкость. В качестве сравнения можно указать, что в монокристалле кальциевой формы шабазита вода образует кластеры вокруг катионов (табл. 2.10).

В цеолитах с малыми полостями катионы взаимодействуют с небольшим числом молекул воды. При увеличении размера поло-

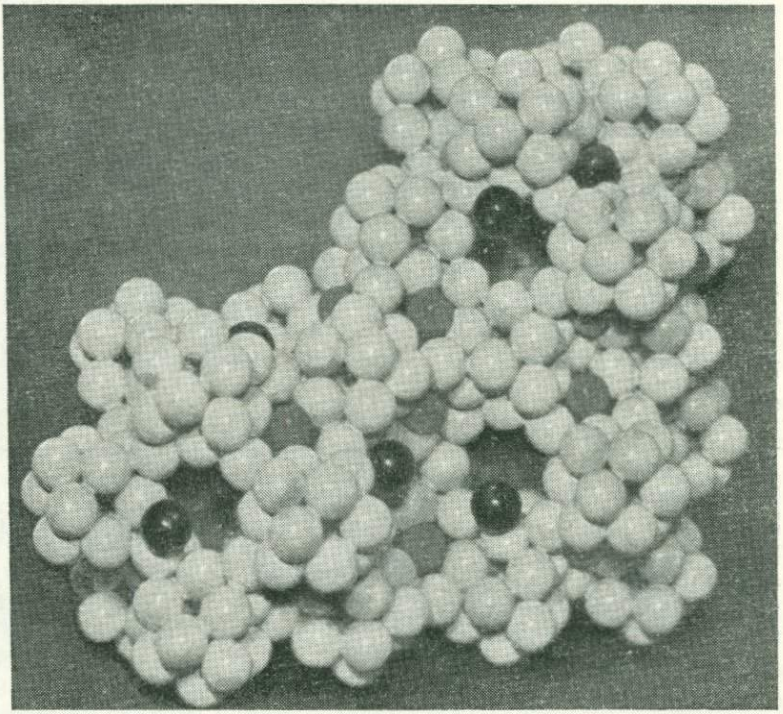


Рис. 2.52. Объемная модель структуры цеолита NaA, показывающая упаковку атомов кислорода и локализацию катионов в местах S_I и S_{II} в 3 элементарных ячейках.

Катионы, расположенные в местах S_I, изображены серыми шарами, а катионы, расположенные в местах S_{II},— черными. На каждой грани куба имеется кольцо из 8 атомов кислорода. В каждую α-полость ведут 6 таких окон со свободным диаметром 4,2 Å. Каждая α-полость соединяется с 8 β-полостями через искаженные 6-членные кольца, свободный диаметр которых равен 2,2 Å. В α-полости 8 одновалентных катионов расположены в плоскостях 6-членных кислородных колец, а 4 катиона — на 4-членных кислородных кольцах.

стей катионы могут оказаться окруженными водой, а в цеолитах с большими полостями вода может вести себя как свободная жидкая фаза. Молекулы воды образуют пентагон-додекаэдры, подобная конфигурация наблюдается в клатратных соединениях (гидратах, которые вода образует с различными молекулами, например углеводородами, хлороформом и инертными газами).

Дегидратированный цеолит А. В дегидратированном цеолите NaA 8 ионов Na_I^+ смещены на 0,4 Å от центров 6-членных колец в α-полость [103, 110]. Три иона Na_{II}^+ локализованы в 8-членных кольцах и смещены приблизительно на 1,2 Å от центра кольца

Таблица 2.10

Катионные формы цеолита А [102, 103]

Число катионов в элементарной ячейке	Плотность гидратированного цеолита, г/см³	Параметр ячейки a, Å	Число молекул воды
Na_{12}	1,99	12,32	27
K_{12}	2,08	12,31	24
$Na_{4,2}Li_{7,8}$	1,91	12,04	24
$Na_{8,2}Cs_{3,8}$	2,26	12,30	—
$Na_{2,4}Tl_{9,6}$	3,36	12,33	20
Na_4Mg_4	2,04	12,29	—
Ca_6	2,05	12,26	30
$NaSr_{5,5}$	—	12,32	—
Ag_{12}	2,76	12,38	24

[111]. Катионы Na^+_{II} частично закрывают окно, уменьшая его эффективный размер, что влияет на адсорбцию газов и паров. Оставшийся один ион Na^+_{III} локализован на 4-членном кольце. При обмене 8 ионов Na^+ на 4 иона Ca^{2+} в каждой ячейке остается 8 катионов, и все они занимают места S_I, а места S_{II} остаются свободными. В результате окна оказываются полностью открытыми и цеолит может адсорбировать молекулы с диаметром $\sim 4{,}3$ Å. В дегидратированном цеолите TlA ионы Tl^+ локализуются в местах S_I, но из-за своего большого размера оказываются смещенными от плоскости 6-членного кольца на 1,12 Å внутрь α-полости [103]. Некоторые из ионов таллия располагаются в β-полостях. Остальные 4 иона Tl^+ локализуются вблизи центров 8-членных колец [112]. В цеолите КА ионы K^+, расположенные в местах S_{II}, уменьшают свободный диаметр 8-членного кольца, в результате чего размер адсорбируемых молекул ограничен диаметром 3 Å.

Зная объем элементарной ячейки и долю свободного объема в кристалле, можно рассчитать объем каркаса и эквивалентный объем, занимаемый каждым тетраэдром. В цеолите NaA эта величина равна 43 Å³, в то время как в α-кварце она составляет 38 Å³. Следовательно, упаковка тетраэдров в каркасе цеолита почти такая же плотная, как в кварце. Для кристалла цеолита характерно наличие относительно больших полостей, окруженных плотноупакованными ионами кислорода, которые составляют в кристаллите трехмерный полианион. Катионы экранируются недостаточно полно, и молекулы в полостях находятся под воздействием перекрывающихся потенциальных полей противоположных стенок.

Вода в цеолите NaA заполняет α- и β-полости, и ее объем составляет 930 Å³ в расчете на элементарную ячейку. Аргон, азот и кис-

лород заполняют объем 775 Å ^{3}, следовательно, они проникают только в α-полости. Чтобы молекула могла проникнуть в β-полость, она должна быть достаточно маленькой и проходить в окно диаметром 2,2 Å и, кроме того, должна сместить ион натрия, занимающий центр кольца. Именно поэтому в α-полость проникают молекулы воды и не проникают молекулы O_2, Ar или N_2 (см. гл. 5).

Рентгеноструктурный анализ монокристалла дегидратированного цеолита CoA, содержащего 4 иона Co^{2+} и 4 иона Na^+ на элементарную ячейку, показал, что ионы кобальта локализованы на 6-членных кольцах в почти правильной тригональной координации с кислородом. В гидратированном цеолите 1 ион кобальта расположен в центре β-полости, а 3 других локализованы на 6-членных кольцах и смещены по оси 3-го порядка в большую α-полость [113].

Общая доля свободного объема в жестком кристалле цеолита должна оставаться постоянной, поэтому величина объема, занимаемого разными катионами, влияет на число молекул воды, заполняющих оставшийся объем. С уменьшением ионного радиуса катиона содержание воды увеличивается от 22 молекул для Tl^+ ($r = 1{,}49$ Å) до 27 молекул для Na^+ ($r = 0{,}98$ Å). Самое большое содержание воды — 30 молекул на ячейку — наблюдается в цеолите CaA, в котором число катионов в два раза меньше. Стерические эффекты при ионном обмене играют такую же роль, как и при адсорбции; структура оказывает ионноситовое действие, которое зависит от размера обменивающегося иона (см. гл. 7). Многие катионные формы цеолита А можно получить обменом в водном растворе. Заместить ионы натрия на ионы лития и магния значительно труднее, чем на другие катионы. С ионами бария можно провести ионный обмен, но при последующей дегидратации структура кристалла разрушается, вероятно, из-за большого размера и заряда ионов бария. Обмен натрия на цезий можно провести лишь частично. Обмен на большие органические катионы, например ТМА, как и следовало ожидать, полностью исключается [105].

Электростатический потенциал в цеолите NaA. Авторами работ [114, 115] предложены методы расчета электростатического потенциала в цеолите NaA. Величина потенциала в разных центрах локализации катионов согласуется с результатами структурного анализа. Внутри полостей потенциал определяется общим электрическим зарядом алюмосиликатного каркаса.

Цеолит N-A (табл. 2.52)

Цеолит N-A имеет структуру цеолита А, но содержание кремния в первом значительно выше, и основными катионами являются

ионы ТМА. Отношение Si/Al в N-A выше, чем в цеолитах A и ZK-4 (см. далее), и изменяется от 1,25 до 3,75 [116]. В результате для заполнения мест S_{II} катионов не хватает, и дегидратированный цеолит по адсорбционным свойствам аналогичен цеолиту CaA, т. е. имеет окна диаметром 4,2 Å. Благодаря тому что отношение Si/Al больше 1, средняя длина связи Si, Al—O меньше, чем в цеолите A. В каркасных структурах средняя длина связи Si, Al—O изменяется от 1,61 Å в структурах, не содержащих алюминий, до 1,75 Å [117]; параметр решетки зависит от соотношения тетраэдров AlO_4 и SiO_4. В элементарной ячейке цеолита N-A обычно содержится на 5 тетраэдров AlO_4 и на 5 катионов меньше, чем в цеолите A, и параметр ячейки N-A равен 12,12 Å (12,32 Å у цеолита A). Цеолит N-A синтезируется в присутствии катионов ТМА. Большой размер этих катионов создает пространственные затруднения и уменьшает число катионов в цеолите, в результате в каркасе синтезированного цеолита наблюдается высокое отношение Si/Al. Изучение ионообменных свойств цеолита N-A показало, что ионы ТМА не обмениваются на натрий или кальций. Удалить их можно только термическим разложением, при этом образуется стабильная декатионированная форма.

Цеолит ZK-4 (табл. 2.66)

Цеолит ZK-4 также является высококремнеземным аналогом цеолита A [118]. Как и цеолит N-A, он содержит ионы натрия и и ТМА, последние можно термически разложить и получить протонную форму цеолита. (Водородная, или протонная, форма цеолитов описана в гл. 6.) Натриевую и калиевую формы можно получить, обрабатывая цеолит водным раствором NaOH или KOH после термического разложения ионов ТМА; эти формы цеолита образуются при обмене протонных мест на ионы натрия или калия.

Как и в цеолите N-A, пониженное содержание катионов в цеолите ZK-4 приводит к увеличению эффективного размера окон; по адсорбционным свойствам дегидратированный образец эквивалентен цеолиту CaA. Na-форма адсорбирует *н*-гексан, который не адсорбируется на цеолите NaA. Если расположение ионов натрия в обоих цеолитах одинаковое, то цеолит ZK-4 содержит на местах S_{II} в среднем 1 катион, в то время как в цеолите NaA таких катионов 4.

Два других синтетических цеолита, ZK-21 и ZK-22, имеющие структуру цеолита A, содержат включения фосфата в количествах до 1 молекулы фосфата на каждую β-ячейку [40].

Л. ЦЕОЛИТЫ ГРУППЫ 4

Вторичной структурной единицей, характерной для каркасов цеолитов группы 4, являются двойное 6-членное кольцо (D6R) (рис. 2.21).

В эту группу входят природные цеолиты фожазит, шабазит, гмелинит, их синтетические аналоги R (структура шабазита), S (структура гмелинита), X и Y (структура фожазита) (см. табл. 2.4). Синтетические цеолиты L и ZK-5 природных аналогов не имеют. Структуры цеолитов этой группы хорошо изучены.

Цеолиты со структурой фожазита (табл. 2.45, 2.64, 2.65)

Цеолиты X, Y и фожазит имеют топологически одинаковый алюмосиликатный каркас, но являются самостоятельными цеолитами с характерными различиями. Элементарная ячейка этого каркаса представляет собой куб с ребром около 25 Å, содержащий 192 тетраэдра $(Si, Al)O_4$. Очень стабильная и жесткая каркасная структура имеет самый большой из всех известных цеолитов свободный объем, который в дегидратированных кристаллах достигает почти 50 об. %.

Химический состав. Химический состав фожазита приведен в табл. 2.45. Имеющиеся данные указывают на сложный катионный состав этого цеолита, в который входят натрий, кальций и переменные количества калия и магния.

Химический состав цеолитов X и Y зависит от метода их синтеза (см. гл. 4). Эти цеолиты различаются по химическому составу, структуре и по соответствующим физическим и химическим свойствам [59]. Найдены различия в составе и распределении катионов, в отношении Si/Al и, возможно, в упорядоченном расположении Si и Al в тетраэдрах.

В цеолитах X и Y число тетраэдрических атомов Al связано с отношением Si/Al следующим образом:

$$N_{Al} = 192/(1+R),$$

где $R = N_{Si}/N_{Al}$.

Число ионов алюминия в элементарной ячейке N_{Al} изменяется в цеолитах X от 96 до 77 и в цеолитах Y от 76 до 48. При этом величина R увеличивается в цеолитах X от 1 до 1,5 и в цеолитах Y от 1,5 до 3. Для гидратированных натриевых форм параметр элементарной ячейки a_0 возрастает приблизительно от 24,6 до 25,0 Å (рис. 2.53). Параметр элементарной ячейки фожазита равен 24,67 Å, что на 0,04 Å меньше, чем величина, соответствующая $N_{Al}=59$ (рис. 2.53).

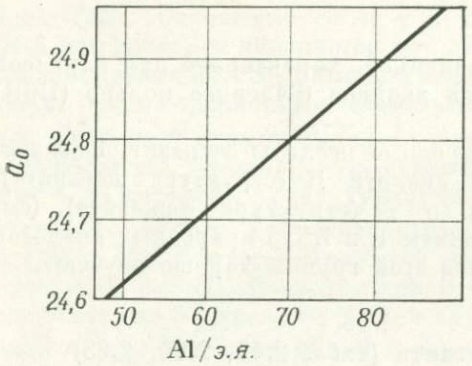


Рис. 2.53. Зависимость параметра элементарной ячейки a_0 от числа атомов алюминия в элементарной ячейке (э. я.) для гидратированных Na-форм цеолитов типа X и Y.

Методом наименьших квадратов по 37 экспериментальным точкам найдена линейная зависимость

$$a_0 = 0{,}00868\ N_{Al} + 24{,}191.$$

Отношение Si/Al определено для всех 37 образцов химическим анализом. Точность определения SiO_2 и Al_2O_3 составляла $\pm 0{,}5\%$. Ошибка в определении a_0 не превышала $\pm 0{,}005$ [59].

На кривой зависимости параметра элементарной ячейки от числа атомов Al обнаруживаются сдвиги при содержании 80, 64 и 52 атомов Al на элементарную ячейку [119]. Высказано предположение, что появление этих сдвигов объясняется упорядоченным расположением атомов Si и Al в решетке при определенных составах. Аналогичные результаты получены и на цеолитах типа X, в которых алюминий замещен на галлий [120]. На кривой зависимости параметра решетки от отношения Si/Ga имеются два излома при Si/Ga, равном ~ 2 и 1,4. Смит [121] отмечает, что статистическая надежность результатов выше, если их рассматривать как данные, полученные для трех самостоятельных фаз. В ряду натриевых цеолитов точность определения отношения Si/Al не установлена.

Строение каркаса (*рис. 2.54*). Алюмосиликатный каркас построен из усеченных октаэдров, которые соединены тетраэдрически и образуют решетку алмазного типа. Соседние усеченные октаэдры соединяются через двойные 6-членные кольца (D6R) или гексагональные призмы, содержащие 12 тетраэдров $(Si, Al)O_4$. Из таких D6R-единиц можно построить весь каркас. Скелетная модель каркаса изображена на рис. 2.54, а на рис. 2.55 показаны большая полость и локализация части ионов натрия в цеолите NaX.

Объемные модели, приведенные на рис. 2.56, более наглядно показывают характер внутренней поверхности. При расчетах энергии дисперсионного взаимодействия адсорбированных молекул с каркасом цеолита часто не учитывалась плотность упаковки кислорода (39 Å^3 на тетраэдр по сравнению с 38 Å^3 в α-кварце) (гл. 8).

В цеолитах типа X и Y найдены 6 мест локализации катионов (рис. 2.57). На рис. 2.56 на модели показано также приблизительное расположение мест S_I, S_{II} и S_{III}. В первых работах по изучению кристаллической структуры гидратированного цеолита NaX указывалось, что 48 из 80 ионов Na^+ локализованы в местах S_I

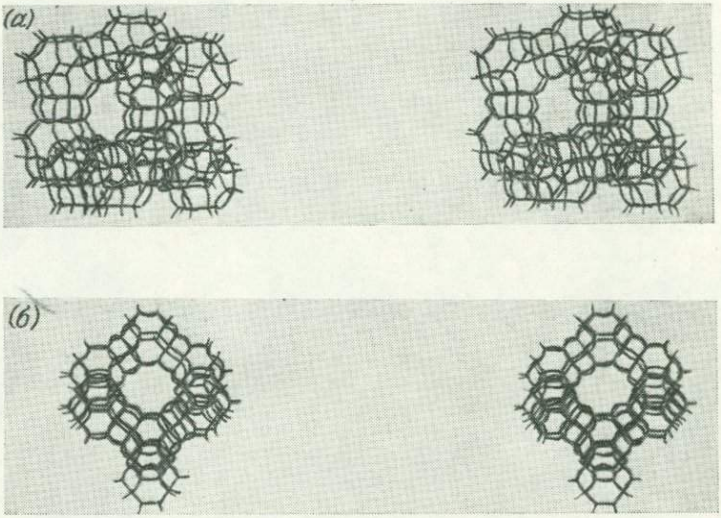


Рис. 2.54. Стереоскопическое изображение модели каркаса цеолитов X, Y и фожазита.

Модель показывает только пространственное расположение тетраэдров и приблизительные положения атомов Si и Al. Обе проекции параллельны [110].

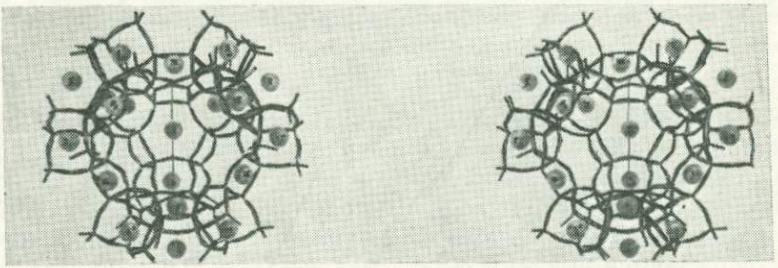


Рис. 2.55. Стереоскопическое изображение цеолита NaX, показывающее расположение катионов вокруг большой полости.

Проекция перпендикулярна [111]. Показаны катионы в местах S_I, S_{II} и S_{III}. На проекции хорошо видно, что 12-членные кольца имеют неплоскую форму.

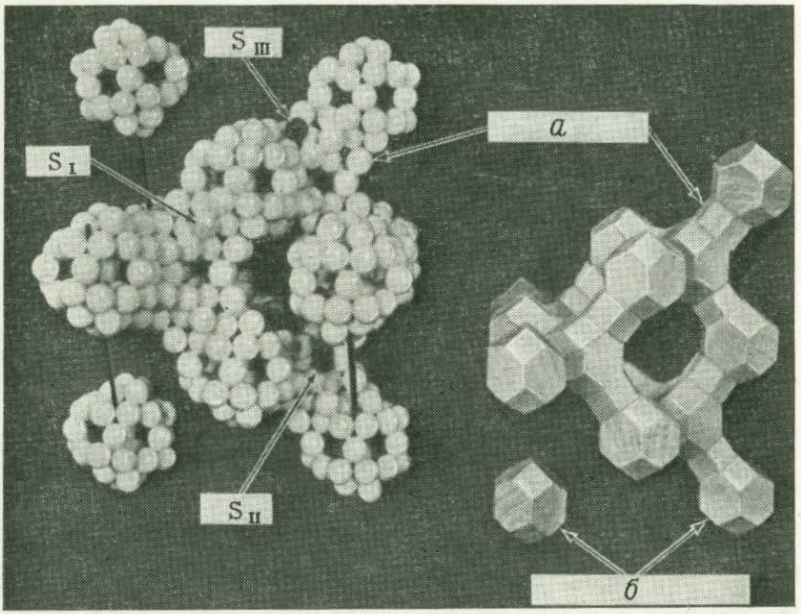


Рис. 2.56. Модель структуры цеолитов X, Y и фожазита (справа), показывающая взаимное расположение усеченных октаэдров в решетке алмазного типа и объемная модель (слева), показывающая упаковку атомов кислорода в каркасе [104].

На рисунке видны большое 12-членное кольцо и маленькие 6-членные кольца, образующие окна в β-ячейках. Показаны места локализации катионов в цеолите NaX: места S_I внутри гексагональных призм, места S_{II} вблизи одинарных 6-членных колец и места S_{III} в больших полостях. *а*—гексагональная призма, *б*—усеченный октаэдр.

и S_{II} [107]. Позднее авторы работы [122], выполненной на монокристалле NaX, обнаружили ионы Na^+ в местах S_I, S_I' и S_{II}. Имеется достаточно доказательств того, что остальные катионы и молекулы воды ведут себя как раствор сильного электролита и свободно плавают в полостях каркасов. Такие представления подтверждаются результатами, полученными при изучении гидратированных цеолитов различными методами. В инфракрасных спектрах обнаруживаются валентные и деформационные колебания нормальных молекул воды. Теплота адсорбции воды на цеолите NaX сравнима с теплотой испарения воды. Измерения электропроводности и самодиффузии показали, что катионы в гидратированном цеолите NaX ведут себя так же, как в растворе соли, и подвергаются очень быстрому обмену. При дегидратации катионы могут смещаться из тех положений, в которых они были окружены молекулами воды, в положения вблизи кислорода

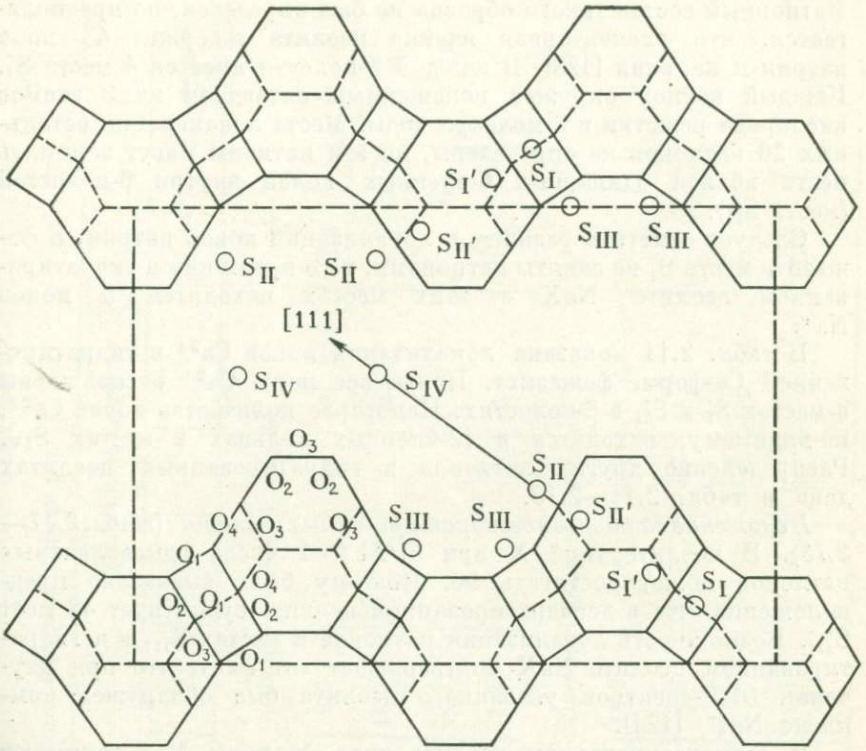


Рис. 2.57. Обозначения мест локализации катионов в цеолитах X, Y и фожазите.

Начнем рассмотрение от центра симметрии и будем двигаться вдоль оси 3-го порядка к центру элементарной ячейки. Места S_I(16 на элементарную ячейку) расположены в центрах гексагональных призм. Места S_I' расположены внутри содалитовых ячеек вблизи гексагональных призм. Места S_{II}' также находятся внутри содалитовых ячеек, но вблизи одинарных 6-членных колец. Места S_{II} расположены в больших полостях вблизи 6-членных колец напротив мест S_{II}'. Местами S_{III} называют положения на стенках больших полостей на 4-членных кольцах в больших 12-членных окнах. На рисунке показаны также места локализации и взаимное расположение четырех различных типов атомов кислорода: O(1), O(2), O(3) и O(4).

каркаса. В кристаллах фожазита, обогащенных натрием, положения S_I остаются свободными.

Положения катионов в гидратированных цеолитах со структурой фожазита (*табл. 2.11—2.13*). Полностью гидратированный фожазит содержит около 235 молекул воды на элементарную ячейку, распределенных в больших и малых полостях. Изучение структуры гидратированного фожазита показало, что 17 катионов локализовано внутри β-полостей вблизи мест S_I' (рис. 2.56).

Катионный состав такого образца не был определен, но предполагается, что элементарная ячейка цеолита содержит 43 иона натрия и кальция [123]. В каждой β-полости имеется 4 места S_I'. Каждый катион окружен искаженным октаэдром из 3 атомов кислорода решетки и 3 молекул воды. Места локализации остальных 26 катионов не определены, но эти катионы могут занимать места вблизи одинарных 6-членных колец внутри β-полостей (места S_{II}').

Следует отметить разницу в локализации ионов натрия: в фожазите места S_I не заняты катионами, в то время как в гидратированном цеолите NaX в этих местах находятся 9 ионов Na^+.

В табл. 2.11 показана локализация ионов Ca^{2+} в гидратированной Ca-форме фожазита. Почти все ионы Ca^{2+} расположены в местах S_I' и S_{II}' в β-полостях. Некоторое количество ионов Ca^{2+}, по-видимому, находится в 12-членных кольцах в местах S_{IV}. Распределение других катионов в гидратированных цеолитах дано в табл. 2.11—2.13.

Положение катионов в дегидратированных цеолитах (табл. 2.11—2.13). В цеолите типа X при Si/Al = 1 число одновалентных катионов может достигать 96. Поэтому было высказано предположение, что в дегидратированном цеолите существует 48 мест S_{III}. Возможность локализации катионов в местах S_{III} в дегидратированном цеолите NaX подтверждает тот факт, что при изучении ЭПР-спектров указанного цеолита был обнаружен комплекс Na_6^{5+} [124].

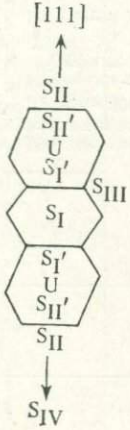
В дегидратированном цеолите типа Y ионы Na^+ занимают центры трех типов. В среднем в местах S_I обнаружено 7,5 ионов Na^+, в местах S_{II} — 30 ионов Na^+ и в местах S_I' — 20 ионов Na^+. В тех же местах локализуются катионы в цеолитах KY и AgY. Рентгеноструктурное исследование монокристалла фожазита, обработанного водным раствором соли кальция и затем дегидратированного, показало, что ионы Ca^{2+} предпочтительно занимают места S_I, а после их заполнения — места S_{II} [125]. Ионы La^{3+} в дегидратированном цеолите LaY при комнатной температуре занимают места S_I', а при 700 °C смещаются в места S_I и S_{II}, причем этот эффект обратим [126].

В цеолите CaY с отношением Si/Al = 2 имеется 32 двухвалентных катиона на элементарную ячейку, которые, по-видимому, занимают 16 мест S_I и 16 мест S_{II}. На 32 местах S_{II} локализованы 32 отрицательных заряда, в среднем по одному заряду на место. При локализации на этих местах 16 двухвалентных ионов Ca^{2+} половина мест имеет заряд +1 на катионах, а вторая половина мест имеет заряд —1, рассредоточенный на окружающих ионах кислорода. В цеолите CaX отношение Si/Al = 1 и элементарная ячейка содержит 48 ионов Ca^{2+}. В этом цеолите катионы

Таблица 2.11

Распределение катионов в фожазите

Места локализации	Распределение катионов							
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Ni^{2+}	Ce^{3+}	La^{3+}	Ca^{2+}, Na^+
	Гидратированный образец							
$32S'_I$	14		9,7			18—Na^+	3,3	17
$32S'_{II}$	15		11,5			32—O_x	28,3—O_x	32—O_x
$32S_{II}$	11		23,4—O_x			26—O_x	14,2—O_x	11—O_x
$16S_{IV}$	—		2,2			6	10,3	
	Дегидратированный образец							
$16S_I$	10	8,6	14,2	7,3	10,6	3,4—Na^+	11,8	
$32S'_I$	9	12,9	2,6	5,0	3,2	11,5	2,6	
$32S'_{II}$	—	—	—	—	1,9	16—O_x	1,4—O_x	
$32S_{II}$	32	31,7	11,4	11,3	6,4	10,7—Na^+	1,5	



Продолжение табл. 2.11

	Места локализации	Распределение катионов							
		Na^+	K^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Ni^{2+}	Ce^{3+}	La^{3+}	Ca^{2+}, Na^+
	Литература	129	121,130	125	121,130	131	132	133	123
	Примечания	а	б	в	г	д	е	ж	з

[а] Данные для фожазита из Кайзерштула (ФРГ), обогащенного Na^+ и Ca^+. Степень обмена, по-видимому, $> 80\%$, $Si/Al = 2{,}27$. Дегидратация в вакууме при 350 °С.

[б] 33 иона K^+ на элементарную ячейку.

[в] Кристалл цеолита, полностью обмененного на Ca^{2+}; состав $Ca_{27}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]\cdot xH_2O$. Дегидратация проводилась в вакууме, температуру в течение 4 дней поднимали до 475 °С, выдерживали 12 ч при этой температуре и затем охлаждали до комнатной температуры. O_x — молекула воды или ОН⁻-группа.

[г] 23,1 иона Ba^{2+} на элементарную ячейку.

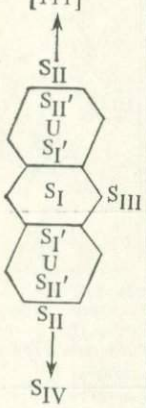
[д] Образец получен обработкой фожазита 0,1 М раствором $NiCl_2$ при 90 °С; состав: $Ni_{22}Ca_4[(AlO_2)_{58}(SiO_2)_{134}]$. Дегидратация велась 7 ч при 400 °С и давлении 10^{-6} мм рт. ст. Структура изучалась при комнатной температуре. Два пика в местах S_I' отнесены к ионам Ni^{2+}. Центры S_{II} расположены дальше от плоскости 6-членного кольца, чем обычные центры S_I.

[е] Состав элементарной ячейки Се-фожазита: $Ce_{12}Ca_{7,6}Na_{7,8}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}]\cdot 270H_2O$. Дегидратация велась в вакууме при 350 °С, измерения — при комнатной температуре. В гидратированном кристалле 6 ионов Ce^{3+} неупорядоченно расположены в больших полостях (места S_{IV}). O_x — молекулы воды или ОН-группы.

[ж] Катионы в фожазите полностью обменены на La^{3+}, не считая небольшого дефицита, связанного с гидролизом. Остаточное содержание Na, Mg, Ca $< 0{,}1\%$. Дегидратация велась в вакууме 7 ч при 475 °С, измерения — при комнатной температуре. Из 19 атомов La удалось локализовать 15,9. В гексагональных призмах атомы La смещены вдоль оси 3-го порядка на 0,17 Å от места S_I. Изучение структуры (420 °С) показало аналогичное распределение ионов La^{3+}: 11,7 в S_I, 2,5 в S_I' и 1,4 в S_{II}.

[з] Изучена структура гидратированного природного фожазита. Предполагается, что основными катионами являются Na^+ и Ca^{2+}. Локализовано 17 катионов. O_x — молекулы воды.

Распределение катионов в цеолитах типа X



Места локализации	Распределение катионов										
	Na^+	Na^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	$La^{3+}_{25\,°C}$	$La^{3+}_{25\,°C}$	$La^{3+}_{425\,°C}$	$La^{3+}_{735\,°C}$	Ce^{3+}
	Гидратированный образец										
$16S_I$	16	9		8,9	—	2,1					11,4—O_x
$32S_I'$		$8+12H_2O$		7,2	$13+16H_2O$	11,1	12				9
$32S_{II}'$		$26H_2O$		—		$32-O_x$	$32-O_x$				$32-O_x$
$32S_{II}$	32	$24+8H_2O$		23,2	$27H_2O$	15	17				21
$16S_{IV}$		32					4				
	Дегидратированный образец										
$16S_I$	16		4	9,2	13,3	11,2		$32,1-O_x$	5,0	5,2	4,2
$32S_I'$			32	13,8	5,0	7	30	13,8	15,2	14,1	22,8
$32S_{II}''$					$6,0+26-O_x$	$4,2+5,4-O_x$	$32-O_x$	$24,3-O_x$			
$32S_{II}$	32			25,6	25	19,5		13,2	4,9	6,3	
$48S_{III}$	38		4								
$16S_{IV}$								3,4			2,6
8U								$8-O_x$	$3,3-O_x$		

Продолжение табл. 2.12

	Места локализации	Распределение катионов										
		Na^+	Na^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	$La^{3+}_{25\,°C}$	$La^{3+}_{25\,°C}$	$La^{3+}_{425\,°C}$	$La^{3+}_{735\,°C}$	Ce^{3+}
	Литература	104, 107	122	124, 130	136, 141	134, 135	131, 137	132	138	138	138	139
	Примечания	а	а	а	б	в	г	д	е	е	е	ж

а Гидратированный цеолит NaX состава $Na_{80}[(AlO_2)_{80}(SiO_2)_{112}]\cdot xH_2O$. 32 иона Na^+ не локализованы. В дегидратированном цеолите предполагается наиболее вероятное распределение. Возможная пространственная группа для монокристалла NaX *Fd3*. 47 ионов Na^+ не локализованы.

б Порошок KX состава $K_{84,5}Na_2[(AlO_2)_{86,5}(SiO_2)_{105,5}]$, активирован нагреванием при 500 °C в вакууме.

в Монокристалл состава $Ca_{40}[(AlO_2)_{80}(SiO_2)_{112}]\cdot 235\ H_2O$. Дегидратация велась в вакууме при 500 °C.

г Данные для гидратированного SrX получены на порошке состава $Sr_{42}Na[(AlO_2)_{85}(SiO_2)_{107}]\cdot nH_2O$.

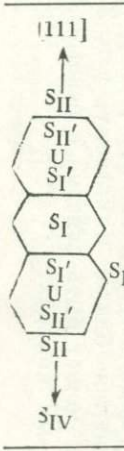
д Данные для порошка LaX состава $La_{29}Na_{0,4}[(AlO_2)_{86,8}(SiO_2)_{105,1}]\cdot 270\ H_2O$. После прокаливания выдерживался на воздухе и, вероятно, снова адсорбировал воду. Точные условия обработки не сообщаются.

е Данные получены на порошке состава $Na_{4,6}La_{26,4}Al_{82}Si_{110}O_{385} \backsim 260\ H_2O$. Дегидратация нагреванием в сухом He.

ж Порошок CeX состава $Ce_{26}Na_{0,6}[(AlO_2)_{88}(SiO_2)_{104}]\cdot nH_2O$. Активирован нагреванием в N_2 при 540 °C в течение 2 ч. Дефицит катионов = 9 (на элементарную ячейку).

Таблица 2.13

Распределение катионов в цеолитах типа Y



	Места локализации	Распределение катионов							
		Na^+	K^+	K^+	Ag^+	Cu^{2+}	Ni^{2+}	$La^{3+}_{25\,°C}$	$La^{3+}_{725\,°C}$
		Гидратированный образец							
	$16S_I$			—			3,5		
	$32S'_I$			13,6			6		
	$32S'_{II}$			—			1,9		
	$32S_{II}$			17,8			23,6Na		
		Дегидратированный образец							
	$16S_I$	7,5	12	6,4	16	3,4	12	$13,1-O_x$	5,2
	$32S'_I$	19,5	14,2	14,1	10,7	10,4	1,1	16	8,9
	$32S'_{II}$	—	—	—	—	—	—	$29,1-O_x$	—
	$32S_{II}$	30	30	26,1	28,3	21 — Na	21,3 — Na	—	5,5
	8U	—	—	—	—	4,6 — OH	—	—	—
	Литература	140	140	136, 141	140	142	128	126	126
	Примечание	а	а	б	а	в	г	д	д

[а] Порошок NaY состава $Na_{57}[(AlO_2)_{57}(SiO_2)_{135}]$. В KY и AgY предполагается полный ионный обмен. Дегидратация при 350 °C и остаточном давлении 10^{-5} мм рт. ст. Измерения проводились при комнатной температуре.

[б] Порошок KY состава $K_{47,5}Na_{0,7}[(AlO_2)_{48,2}(SiO_2)_{143,8}]$. Получены данные для цеолитов с отношением Si/Al = 2,51 и 1,75 (54,7 и 69,8 катионов на элементарную ячейку).

[в] Порошок CuNaY состава $Cu_{16}Na_{24}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]$. Дегидратация в вакууме при 500 °C.

[г] Порошок NiY состава $Ni_{14}Na_{28}H_5[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]$. Активирован нагреванием в O_2 при 600 °C и затем в вакууме 12 ч.

[д] Порошок LaY состава $Na_{13,4}La_{16,3}(Al)_{55}Si_{137}O_{388})\cdot 270H_2O$. Сумма (Na + 3La) = 62,3 на 7,3 экв. больше числа атомов Al, что указывает на присутствие ионов $LaOH^{2+}$. Дегидратация в вакууме при 350 °C. Измерения проводились при комнатной температуре и при 725 °C в атмосфере сухого He. При комнатной температуре центр β-ячейки (место U) занят остаточным кислородом (H_2O или OH). При 725 °C он удаляется и La^{3+} смещается из мест S'_I в S_I и S_{II}. Этот эффект обратим, при охлаждении до комнатной температуры La^{3+} возвращается в места S'_I и S'_{II}. Электронная плотность иона La^{3+} эквивалентна 6,5 Na или O_x. Распределение ионов Na^+ не определялось.

занимают все места S_{II} и центров с нескомпенсированным отрицательным зарядом не остается.

Как видно из приведенных в табл. 2.11—2.13 данных, на распределение катионов в цеолитах со структурой фожазита влияет адсорбированная вода или остаточные ОН-группы. Например, ионы натрия при дегидратации фожазита перемещаются из мест S_I' и S_{II}' в места S_I и S_{II} (табл. 2.11). С поливалентными катионами дело обстоит сложнее. Ионы кальция и никеля предпочтительно занимают места S_I. При дегидратации фожазита ионы лантана из расположенных в окнах больших полостей мест S_{IV} перемещаются в места S_I. Распределение ионов лантана и церия в дегидратированном фожазите, по-видимому, сильно различается. В цеолитах CaX и SrX катионы занимают только места S_I, S_I' и S_{II}. Катионы, находящиеся в местах S_{II}, доступны для адсорбированных молекул. Распределение ионов La^{3+} в дегидратированном цеолите LaX изменяется при повышении температуры от комнатной до 735 °С. С повышением температуры ионы La^{3+} смещаются из мест S_{II} в места S_I. После удаления остаточного кислорода активацией при высокой температуре ионы La^{3+} занимают места S_I и S_I'.

Данные табл. 2.13 показывают, что в цеолитах типа Y ионы Na^+, K^+ и Ag^+ локализованы преимущественно в местах S_I, S_I' и S_{II}, причем значительная часть катионов занимает места S_{II} в больших полостях. В местах S_{III} и S_{IV} катионы отсутствуют. В дегидратированном цеолите LaY при повышении температуры до 725 °С происходит перераспределение катионов. В процессе ионного обмена ионы лантана гидролизуются и образуют с гидроксильными группами комплексы $LaOH^{2+}$. Присутствие в цеолите LaY гидроксильных групп подтверждают его ИК-спектры (см. гл. 6). При дегидратации часть гидроксильных групп, вошедших в цеолит вместе с гидролизованными катионами, остается в малых полостях и связывает пары катионов, локализованных в этих полостях в местах S_I'. После удаления этих гидроксильных групп при более высокой температуре часть катионов смещается в места S_I, где координация с кислородом решетки более благоприятная.

При комнатной температуре распределение ионов лантана в фожазите и в цеолите типа Y сильно различается. В фожазите почти все катионы занимают места S_I, в то время как в цеолите LaY катионы локализованы преимущественно в местах S_I'. Ионы лантана в фожазите смещены относительно S_I на 0,17 Å вдоль оси 3-го порядка. По-видимому, 3 иона кислорода в одном 6-членном кольце оказываются ближе к катиону, чем 3 кислорода второго кольца; это может быть связано с разным содержанием алюминия в 6-членных кольцах.

В местах S_I размещается до 16 ионов лантана, в местах S_{II} — до 32 ионов. Можно также разместить 22 иона лантана в местах S_I, S_I' и S_{II} таким образом, что расстояния между ними будут не меньше 7 Å. При этом места S_I' должны занимать не больше 8 ионов. Если в цеолите отсутствуют такие не входящие в каркас частицы, как гидроксильные группы, то электростатически наиболее выгодны места S_I. При полной дегидратации и дегидроксилировании трехвалентные катионы предпочтительно занимают места S_I и до некоторой степени места S_I' и S_{II}.

Распределение двухвалентных катионов в фожазите и в цеолитах типа X зависит от числа молекул остаточной воды [127]. Количество удерживаемой воды определяется поляризующей силой катиона, катионы с меньшим радиусом удерживают больше воды, чем крупные катионы. Число катионов, занимающих места S_I и S_I', приблизительно подчиняется правилу $N_I' = 2(16 - N_I)$. Однако число катионов в местах S_I, S_I' и S_{II}' зависит от количества остаточных молекул воды. Например, заселенность мест S_{II}' приблизительно эквивалентна содержанию воды. При полном удалении воды места S_I' и S_{II}' не должны заполняться катионами [98].

Изучение структуры цеолитов NiY, содержащих 10, 14 и и 19 ионов Ni^{2+} на элементарную ячейку, показало, что при удалении воды ионы никеля перемещаются в места S_I. Однако полное заселение этих мест не достигается, и их максимальная занятость не превышает 12 катионов на элементарную ячейку. Ионы кальция, напротив, предпочтительно занимают места в β-ячейках [128].

Физические свойства, связанные со структурой. На Ca-формах цеолитов типа X и Y разного состава была изучена адсорбция паров триэтиламина $(C_2H_5)_3N$, молекулы которого имеют кинетический диаметр 7,8 Å (рис. 2.58) [59].

В цеолите CaY с отношением Si/Al = 2 содержится 64 атома алюминия в расчете на элементарную ячейку. Ионы Ca^{2+} в местах S_I окружены 12 тетраэдрами, образующими двойное 6-членное

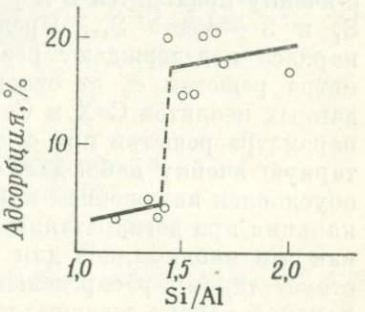


Рис. 2.58. Адсорбция триэтиламина на цеолитах CaX и CaY [59].

Адсорбция амина (в % от веса активированного цеолита) была измерена при 28 °C и при общем давлении 2,2 мм рт. ст. ($p/p_0 = 0{,}03$). Пунктирная линия показывает резкое увеличение адсорбции при Si/Al = 1,5. Степень обмена на Ca^{2+}, равная отношению Ca/Al_2, во всех образцах цеолитов превышает 0,85

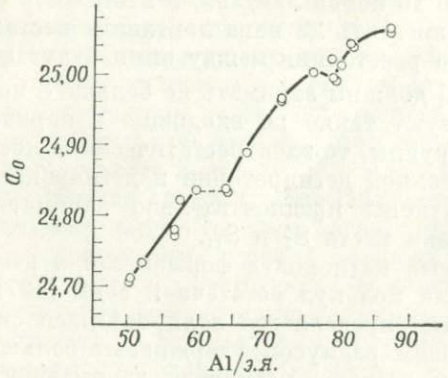


Рис. 2.59. Соотношение между параметром элементарной ячейки и числом атомов Al в элементарной ячейке дегидратированных кальциевых форм цеолитов X и Y.

Степень обмена на кальций во всех образцах превышает 0,85. Дегидратация проводилась 16-часовым нагреванием в сухом воздухе при 400 °C [59].

кольцо (D6R). Из этих тетраэдров в среднем 4 содержат ионы Al^{3+} и несут единичный отрицательный заряд. Один ион Ca^{2+} компенсирует 2 из 4 зарядов, а оставшиеся 2 заряда компенсируются катионами в местах S_{II}. Все тетраэдры одинаково входят в места S_I и S_{II}. Ион кальция в месте S_{II} окружен 6 тетраэдрами (в среднем 2 AlO_4 и 4 SiO_4); отрицательный заряд такого центра равен единице.

Как показали опыты, $(C_2H_5)_3N$ не адсорбируется дегидратированными цеолитами CaX (Si/Al $< 1{,}5$) и легко адсорбируется при комнатной температуре цеолитами CaY (Si/Al $> 1{,}5$). Возможно, объясняется это тем, что ионы кальция в местах S_{II} слегка искажают каркас цеолита, если они занимают больше 75% этих мест. Когда общее число двухвалентных катионов превышает 40, искажение каркаса может настолько уменьшить размеры больших окон, что адсорбция молекул с критическими размерами прекращается. Если число катионов меньше 40, их влияние на каркас недостаточно и искажения окон не происходит. Если на элементарную ячейку приходится 40 катионов, то на каждую β-ячейку приходится 5 ионов Ca^{2+}, из которых 2 занимают места S_I и 3 — места S_{II}. Предположение о возможном искажении каркаса подтверждают результаты изучения зависимости параметра решетки a_0 от отношения Si/Al для серии дегидратированных цеолитов CaX и CaY (рис. 2.59). На кривой зависимости параметра решетки при содержании Al 77 и 62 атома на элементарную ячейку наблюдаются сдвиги. Первый сдвиг может быть обусловлен искажением каркаса в результате перемещения ионов кальция при дегидратации в энергетически более выгодные места, как это наблюдалось для шабазита [143]. Второй сдвиг соответствует такому распределению Si и Al, при котором в гексагональной призме содержатся 4 атома Al и 8 атомов Si.

При изучении зависимости параметра элементарной ячейки от содержания Al в Na-формах цеолитов типа X и Y обнаружены такие же сдвиги при содержании 77 и 62 атома Al, как и показанные на рис. 2.59. Авторы работы считают, что эти сдвиги вызваны изменением фаз, связанным с разным упорядоченным расположением атомов Al и Si при соответствующих составах [119]. Такое объяснение подтверждают данные, полученные для серии аналогичных цеолитов с замещением алюминия на галлий [120, 121]. Для двух серий цеолитов получены параллельные кривые [121]. Однако точность определения Si/Al в работах не приводится.

Распределение катионов в дегидратированных цеолитах типа X и Y согласуется с данными по адсорбции и изостерическим теплотам адсорбции газов (гл. 8). Изменение теплот адсорбции соответствует заполнению ионами кальция мест S_I и S_{II} в цеолите типа Y. В местах S_I ионы кальция хорошо экранированы и не взаимодействуют с молекулами газа, заполнение мест S_{II} весьма существенно для взаимодействия цеолита с адсорбированными молекулами.

Фожазит является очень редким минералом, поэтому сведения о его физических, химических и адсорбционных свойствах весьма ограниченны. Изучение адсорбции перфтортриэтиламина $(C_2F_5)_3N$ показало, что размер окон фожазита меньше, чем у цеолита NaY (гл. 8).

Методом химического анализа в фожазите обнаружены четыре типа катионов: Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и K^+. Опыты по ионному обмену на разных природных цеолитах показывают, что ионы Mg^{2+} в этих минералах обмениваются с трудом. Адсорбционная емкость фожазита обычно меньше, чем у цеолита Y (см. гл. 8).

Изучение распределения катионов методом ЭПР *. Распределение щелочных и щелочноземельных катионов, а также ионов Zn^{2+} и La^{3+} в гидратированных и дегидратированных при высоких температурах цеолитах типа X и Y изучалось методом ЭПР с использованием ионов Mn^{2+} в качестве парамагнитной метки [144, 145]. После достаточно полного ионного обмена на основной катион в цеолит вводили Mn^{2+} в количестве 0,27 иона на элементарную ячейку. Наблюдавшиеся спектры ЭПР были отнесены к 5 различным состояниям иона Mn^{2+}:

A — гидратированный ион Mn^{2+},
I — ион Mn^{2+} в месте S_I,
II — ион Mn^{2+} в месте S_{II},
i — ион Mn^{2+} в более ковалентном центре,
ii — ион Mn^{2+} в промежуточном центре.

---

* См. также обзор: *Михейкин И. Д., Жидомиров Г. И., Казанский В. Б.*, Усп. хим., 41, 909 (1972). — *Прим. перев.*

Таблица 2.14

Локализация ионов Mn^{2+} в различных катионных формах цеолитов[а] типа X и Y [144, 145]

Образец	Число обменных катионов в расчете на элементарную ячейку	Число оставшихся ионов Na^+ в расчете на элементарную ячейку	Места[б], занимаемые катионами Mn^{2+}				
			гидратированный образец	200 °C	300 °C	400 °C	500° C
X/Li^+Mn^{2+}	72	12	I, A	+, I	+, I		
Y/Li^+Mn^{2+}	32,4	21,6	A	I	I	I	
X/Na^+Mn^{2+}	—	84	A	+, II	+, II		
Y/Na^+Mn^{2+}	—	54[в]	A	i, +	II, +	II	II
X/K^+Mn^{2+}	74	10	A	II, +	II, +		
Y/K^+Mn^{2+}	49,7	4,3	A	i, +	i, +	II, i	
X/Cs^+Mn^{2+}	47	37	A, I	II	II		
Y/Cs^+Mn^{2+}	37,3	16,7	A	I, ii	I, ii	I	
$X/Mg^{2+}Mn^{2+}$	27	30	I, A	II	II		
$Y/Mg^{2+}Mn^{2+}$	20,3	13,4	I, A	I, II	II	II	II
$X/Ca^{2+}Mn^{2+}$	37	10	A	ii	I, II	II, I	
$Y/Ca^{2+}Mn^{2+}$	20,5	13,0	A	ii	II, ii	II	II, I
$X/Zn^{2+}Mn^{2+}$	31	22	I	I	I	I	
$Y/Zn^{2+}Mn^{2+}$	18,0	18,0	A	I	I	I	
$X/La^{3+}Mn^{2+}$	27	3	A, I	I		I	
$Y/La^{3+}Mn^{2+}$	13,4	13,8	I	I	I	I	I, II

[а] Состав цеолитов NaX: $Na_{84,4}[(AlO_2)_{84}(SiO_2)_{108}]\cdot 250\ H_2O$,
NaY: $Na_{54}[(AlO_2)_{55,7}(SiO_2)_{136,3}]\cdot 249\ H_2O$.

[б] Обозначения: A — гидратированные ионы Mn^{2+}, I — ионы Mn^{2+} в местах S_I, II — ионы Mn^{2+} в местах S_{II}, i — ковалентные центры, ii — промежуточные центры, + другие места. Первыми в таблице стоят символы, обозначающие более заселенные места.

[в] Si/Al = 2,45.

Полученные результаты суммируются в табл. 2.14. В гидратированных цеолитах сильно поляризующие ионы Li^+, Mg^{2+}, Zn^{2+} и La^{3+} расположены в больших полостях, в то время как ионы с меньшей силой поляризации Na^+ и K^+ занимают места S_I. В соответствии с этим ионы Mn^{2+} были обнаружены в местах S_I в Li-, Mg-, Zn- и La-формах и не обнаружены в этих местах в Na- и K-формах. В дегидратированных Na- и K-цеолитах ионы марганца не вытесняют катионы из мест S_I, а занимают места S_{II}. Для двухвалентных катионов определен следующий порядок силы связи с местами S_I : Ca^{2+}, $Mg^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$. Ионы La^{3+} в цеолитах LaX и LaY ведут себя одинаково; Mn^{2+} занимает места S_I даже при 400 °С. Это объясняется присутствием остаточных OH-групп. Существование в цеолитах ионов Mn^{2+} в более ковалентном состоянии, на присутствие которых указывают спектры типа *i*, объясняется образованием групп MnO и $MnOH^+$ в результате гидролиза в процессе ионного обмена. Как показывают данные рентгеноструктурного анализа, гидроксильные группы могут стабилизировать двух- и трехвалетные катионы внутри β-полостей [124]. После разложения этих групп дегидратацией в более жестких условиях большая часть катионов занимает места S_I и S_{II}.

Изучение спектров ЭПР дегидратированного цеолита CuX показало, что ионы Cu^{2+} расположены в местах двух типов, предположительно S_I' и S_{II}', т. е. находятся внутри β-полостей. Часть катионов, локализованных на местах S_{II}', взаимодействует с адсорбированными молекулами NH_3 или пиридином с образованием комплексов [146]. Рентгеноструктурные исследования показали, что пиридин вызывает миграцию ионов меди в большие полости [142].

Электростатический потенциал и элекростатическое поле. В работах [147, 148] приводятся расчеты потенциала электростатического поля вблизи центра S_{II} для чисто ионной модели цеолитов CaX (Si/Al = 1) и CaY (Si/Al = 2). Расчеты были выполнены в предположении, что все связи в цеолите имеют чисто ионный характер и ковалентностью связей можно пренебречь. Каждому иону приписывался его полный ионный заряд. Дисперсионное отталкивание не учитывалось. Расчеты показали, что для гидратированного цеолита CaY минимальная электростатическая энергия соответствует такой модели, в которой все катионы размещаются в больших полостях. Для цеолита NaY три конфигурации дают очень близкие величины электростатических энергий: все ионы Na^+ в больших полостях, 1 или 2 иона Na^+ смещаются внутрь β-полости из места S_{II} в место S_{II}'.

Для Na- и Ca-форм цеолитов типа X и Y рассчитано изменение напряженности электростатического поля вдоль оси 3-го порядка от центра гексагональной призмы (место S_I) через малую полость, место S_{II} и большую полость до 12-членного кольца.

Таблица 2.15

Электростатическое поле в цеолитах типа X и Y [148]

Образец	Si/Al	Величина поля на указанных расстояниях от поверхности катиона, В/Å			
		места S_{II}		места S_{III}	
		1 Å	2,5 Å	1 Å	2,5 Å
NaX	1	1,8	0,09	3,1	0,43
CaX	1	6,1	1,3		
NaY	2	2,4	0,43	3,2	0,67
CaY	2	6,3	1,8		

В табл. 2.15 приведены вычисленные величины напряженности поля на разных расстояниях от катионов, находящихся в местах S_{II} и S_{III}. Вблизи мест S_{II}, занятых катионами, поле значительно сильнее, чем вблизи незанятых мест. В цеолите CaY на расстоянии 2 Å от места S_{II}, занятого катионом (1 Å от поверхности иона Ca^{2+}), величина поля равна 6,3 В/Å, в то время как на том же расстоянии от свободного места S_{II} она составляет 0,46 В/Å. Для данного катиона в цеолите типа Y поле сильнее, чем в цеолите типа X. Ионы Na^+ в местах S_{III} менее экранированы, чем в местах S_{II}, и поле вблизи этих катионов сильнее.

Если провести расчеты с учетом сил отталкивания и частичной ковалентности связей в кристалле, то величина поля окажется меньше, чем для чисто ионной модели. Электростатическое поле такой силы должно вызывать сдвиг валентных электронов в адсорбированных молекулах и, следовательно, существенно влиять на адсорбцию и катализ [147].

Ионы кислорода в цеолите занимают места с низкой симметрией, поэтому на общую величину поля в разных точках цеолита заметное влияние оказывает действие наведенных диполей. В цеолите типа X на расстоянии 1,5 Å от ионов Na^+ или Ca^{2+} в местах S_{II} общая вычисленная величина поля может уменьшиться на 20% в результате влияния наведенных диполей [148].

Шабазит (табл. 2.46, рис. 2.60)

Структура кристаллов шабазита впервые была описана в 1933 г., однако позднее оказалось, что предложенная модель неправильна [149, 150]. Структура шабазита детально изучена для гидратированной и дегидратированной форм, а также для цеолита, содержащего адсорбированные молекулы Cl_2. Алюмо-

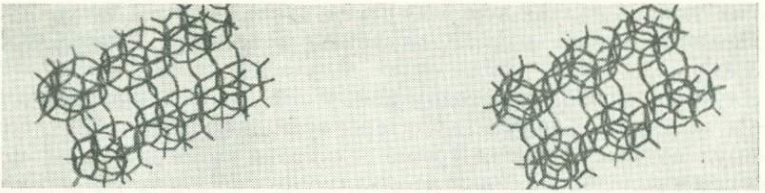


Рис. 2.60. Стереоскопическое изображение каркаса структуры шабазита.

Проекция приблизительно параллельна ромбоэдрической оси. Горизонтальные 6-членные кольца соединяются через наклонные 4-членные кольца с другими 6-членными кольцами, смещенными в горизонтальном и вертикальном направлениях. Взаимное расположение слоев 6-членных колец аналогично расположению слоев в простых кристаллах с плотной упаковкой шаров. Кубическую и гексагональную плотнейшую упаковку шаров обычно обозначают ABC и AB, где A, B и C — 3 возможные горизонтальные проекции. Аналогичные обозначения можно применить к центрам 6-членных колец. В том случае, если соседние слои имеют одинаковые буквенные обозначения, т. е. AABBCC, структура состоит из двойных 6-членных колец (D6R-единиц). Если соседние слои обозначены разными символами, 6-членные кольца соединяются наклонными 4-членными кольцами. Таким образом, из параллельных 6-членных колец можно построить большое число теоретически возможных структур.

силикатный каркас шабазита состоит из двойных 6-членных колец, упакованных слоями в последовательности ABCABC (рис. 2.25 и 2.60). Двойные 6-членные кольца соединяются наклонными 4-членными. В каркасе имеются большие эллипсоидальные полости, в каждую из которых ведут 6 окон, образованных 8-членными кольцами. Трехмерная система каналов в дегидратированном шабазите состоит из полостей, соединяющихся через 8-членные окна. Подробное исследование гидратированного и дегидратированного Ca-шабазита показало, что положение ионов кальция зависит от присутствия или отсутствия молекул воды. Объемная модель шабазита изображена на рис. 2.43.

Гидратированный шабазит. В цеолитах с большими полостями катионы окружены молекулами воды, в то время как в цеолите с малыми полостями катионы контактируют с ограниченным числом молекул воды, так, в анальциме катион окружен только 2 молекулами. В шабазите каждый ион кальция окружен 5 не полностью координированными молекулами воды. Эти молекулы и ионы кальция не связаны с каркасом. Дегидратация шабазита протекает плавно, его каркас обладает достаточной жесткостью и не сжимается при дегидратации, но ионы кальция смещаются из полостей в места S_I и S_{II}. Свободный диаметр 6-членного кольца равен 2,6 Å, и, следовательно, ионный обмен большинства катионов с не слишком большим радиусом может протекать беспрепятственно. Дегидратация сопровождается небольшим искажением каркаса. В гидратированном шабазите окна имеют более плоскую форму, чем в дегидратированном. При адсорбции молекулы воды координируются с ионами кальция, которые смещаются в другие положения, и при этом изменяется форма окна. В ромбоэдрической

ячейке угол α изменяется при дегидратации от 94 °28′ до 92°01′. Определены также места локализации молекул адсорбированного Cl_2.

Изучение протонов методом измерения диэлектрической релаксации позволило получить интересную информацию о природе молекул воды в цеолите. Время релаксации для движения ионов кальция в гидратированном кристалле при обычных температурах приблизительно равно 10^{-2} с. При дегидратации оно уменьшается, а затем сильно возрастает, что указывает на относительно малую подвижность ионов кальция в полностью гидратированных кристаллах. Изучение гидратированных цеолитов методом ЯМР также приводит к выводу, что вещество внутри полостей ведет себя подобно концентрированному раствору электролита [151].

Дегидратированный шабазит. Ионы кальция занимают в шабазите места 3 типов: места S_I в центрах гексагональных призм, места S_{II} вблизи 6-членных колец, сдвинутые от мест S_I вдоль оси 3-го порядка, и места S_{III} вблизи наклонных 4-членных колец внутри полостей (рис. 2.61). На каждую элементарную ячейку приходится 1 место S_I, 2 места S_{II} и 12 мест S_{III}. При общем числе катионов 2 иона Ca^{2+} на элементарную ячейку заселенность составляет: места S_I —0,6, места S_{II} — 0,35 и места S_{III} — 1/16. Места S_{II} доступны для всех катионов; катионы с большими радиусами в этих местах должны смещаться от плоскости кольца к центру полости. Места S_I, по-видимому, недоступны для таких крупных катионов, как Cs^+, Tl^+ и Rb^+ с радиусами 1,67, 1,49 и 1,47 Å соответственно. Если на элементарную ячейку приходится 4 одновалентных катиона, 2 из них могут локализоваться в 6-членных кольцах, а 2 других, возможно, расположены на внутренней поверхности полости вблизи 8-членных колец, подобно тому как локализованы ионы Na^+ в цеолите NaA. Адсорбционные измере-



Рис. 2.61. Стереоскопическое изображение большой полости шабазита с обозначением 3 мест локализации катионов.

Место S_I в центре двойного 6-членного кольца в вершине элементарной ячейки. Катион, находящийся в таком месте, имеет приблизительно октаэдрическое окружение из атомов кислорода. На элементарную ячейку приходится одно место S_I. Место S_{II} расположено вблизи центра 6-членного кольца, но смещено в большую полость (2 места на элементарную ячейку). Места S_{III} занимают 6 пар положений, каждая пара расположена вблизи наклонных 4-членных колец на расстоянии около 1 Å друг от друга. На рисунке положения катионов показаны приближенно.

ния показали, что для кислорода и аргона адсорбционная емкость резко падает, когда в результате ионного обмена в одной элементарной ячейке шабазита становится больше 3 катионов. Такого числа катионов достаточно для блокирования одной трети окон, что затрудняет свободную диффузию молекул в структуре цеолита. При увеличении катионной плотности с 3 до 4 катионов на элементарную ячейку наблюдается уменьшение адсорбции таких молекул, диаметр которых близок к размеру окон.

Эффект блокирования окон катионами сказывается на адсорбции только тех веществ, молекулы которых слабо взаимодействуют с катионами. Молекулы воды координируются вокруг катионов и смещают их внутрь полостей, поэтому катионы не влияют на их адсорбцию. Аналогичный эффект наблюдается в цеолите А. Структура Na-шабазита изучена недостаточно полно, но имеющиеся данные позволяют предположить, что из 4 ионов натрия 2 занимают 6-членные кольца и еще 2 расположены вблизи 8-членных колец.

В результате неполной компенсации локальных зарядов каждая полость в дегидратированном шабазите окружена поверхностью, несущей электрические заряды. Это приводит к интересным адсорбционным свойствам. Если в каждое 6-членное кольцо входят 2 иона Al^{3+} и 4 иона Si^{4+}, центр тяжести распределения отрицательного заряда лежит в центре псевдогексагональной призмы. Но если ионы Si^{4+} и Al^{3+} распределены неравномерно, например 3 иона Al^{3+} в одном кольце и 1 ион в другом, то создается неравномерное электрическое поле и ион кальция должен смещаться ближе к кольцу, содержащему три иона алюминия [143].

Изменения состава. Отношение Si/Al регулируется упорядоченным распределением атомов Si и Al в тетраэдрических положениях. В шабазите это отношение может принимать значения 1 : 1, 2 : 1 и 5 : 1. При этом для компенсации зарядов требовалось бы 3 Ca^{2+} или $6Na^{+}$, 2 Ca^{2+} или 4 Na^{+} и 1 Ca^{2+} или 2 Na^{+} [152]. Отношение Si/Al = 1 несовместимо с числом доступных мест локализации катионов (2 на элементарную ячейку). Две другие комбинации осуществимы, по крайней мере, если исходить из числа доступных мест локализации катионов.

В изученных образцах шабазита содержание кремния больше, чем при отношении Si/Al = 2 : 1, и число катионов больше, чем предложенная выше идеальная величина — 2 на элементарную ячейку. Синтетические цеолиты K-G, D и R родственны шабазиту, но их структура изучена недостаточно подробно.

Гершелит (табл. 3.12)

Гершелит имеет, по-видимому, такой же каркас, как и шабазит. Тем не менее он выделен в самостоятельный минерал, так

как отличается от шабазита по химическому составу и физическим свойствам. Гершелит отличается от типичных шабазитов по внешнему виду кристаллов (однако только по этому признаку цеолиты нельзя идентифицировать), показателю преломления и химическому составу (см. гл. 3, табл. 3.12). Элементарная ячейка гершелита содержит больше катионов (обычно не меньше 4 ионов натрия), чем шабазит. Адсорбционные свойства дегидратированного минерала совершенно не похожи на свойства шабазита. При низкой температуре гершелит не адсорбирует такие молекулы, как кислород. Наиболее крупными молекулами, адсорбируемыми гершелитом, являются молекулы аммиака с кинетическим диаметром 2,6 Å. Более высокое содержание катионов в элементарной ячейке гершелита приводит к понижению содержания воды. Можно предположить, что каждая полость содержит 4 Na^+ и около 10 H_2O (в шабазите — 2 Ca^{2+} и $12H_2O$).

Гмелинит (табл. 2.25, рис. 2.62)

Алюмосиликатный каркас гмелинита состоит из гексагональных колец, расположенных в параллельных полостях в последовательности AABBAABB, или из двойных 6-членных колец (единиц D6R), расположенных в последовательности ABAB. Как и в шабазите, каркас образуется путем соединения единиц D6R через наклонные 4-членные кольца [153]. Соотношение между гексагональной AB-упаковкой единицы D6R в гмелините и кубической ABC-упаковкой в шабазите показано на рис. 2.25. Модель каркаса изображена на рис. 2.62, а объемная модель — на рис. 2.43. Изучение адсорбции газов дегидратированными кристаллами гмелинита показало, что по своим адсорбционным свойствам этот минерал аналогичен шабазиту [154]. Следовательно, свободный размер каналов ограничен диаметром ~4 Å в результате того, что большие каналы с диаметром 7 Å перекрываются смещениями кристаллической решетки [155]. Диффузия происходит главным образом по пересекающимся каналам, перпендикулярным оси *c*. Положение молекул воды и катионов в гидратированном гмелините не вполне точно установлено. В элементарной ячейке гмелинита имеется 2 места локализации катионов внутри гексагональных призм. Вблизи 8-членных колец должны локализоваться 6 одновалентных катионов. Синтетический цеолит S имеет структуру гмелинита, но полный анализ его структуры не проведен.

Цеолит ZK-5 (табл. 2.67, рис. 2.63)

Структура каркаса цеолита ZK-5 получается при соединении усеченных кубооктаэдров (α-ячеек) через двойные 6-членные коль-

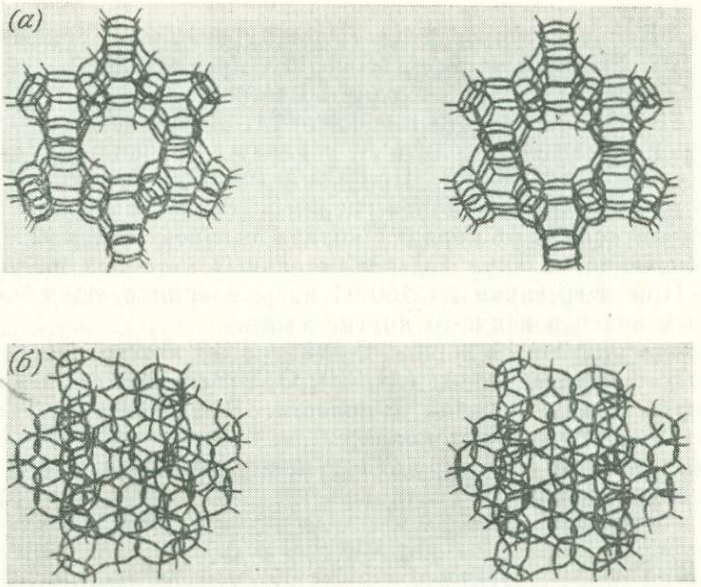


Рис. 2.62. Стереоскопическое изображение каркаса структуры гмелинита.

а — вид вдоль оси *с*, показывающий большой 12-членный канал; *б* — вид сбоку, показывающий соединение двойных 6-членных колец в последовательности АВАВ. В гмелините имеется система непересекающихся широких каналов, параллельных оси *с*. Эти каналы образованы 12-членными кольцами со свободным диаметром около 7 Å. Перпендикулярно большим каналам расположены каналы, образованные искривленными 8-членными кольцами с размерами окон около 3,6 × 3,9 Å. В местах пересечения малых каналов образуются полости размером 7,8—6,5 Å, в каждую из которых ведут 3 8-членных окна указанного выше размера. Пересекающиеся узкие каналы образуют двумерные сетки, перпендикулярные оси *с* и расположенные на расстоянии около 5 Å друг от друга.

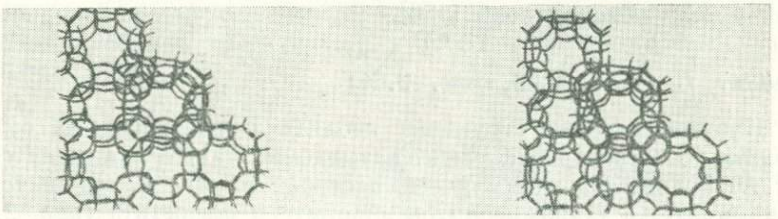


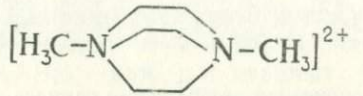
Рис. 2.63. Стереоскопическое изображение каркаса структуры цеолита ZK-5, показывающее объемноцентрированное расположение α-ячеек.

Кроме α-ячеек, в структуре ZK-5 имеются двойные 6-членные кольца D6R и 18-гранные γ-ячейки, которые образованы 2 плоскими и 4 искривленными 8-членными кольцами (рис. 2.21, *б*). Большие каналы проходят параллельно осям 4-го порядка и образованы плоскими 8-членными кольцами со свободным диаметром 3,9 Å. Две системы таких каналов параллельны друг другу и не пересекаются (рис. 2.31, *б*).

ца в объемноцентрированную решетку, как это показано на рис. 2.63. На элементарную ячейку приходятся 2 усеченных кубооктаэдра, в которые входят 30 тетраэдров AlO_4 и 66 тетраэдров SiO_4 [155]. Полости в цеолите ZK-5 образованы такими же α-ячейками, как и в цеолите A, поэтому адсорбционные свойства данных цеолитов близки. При комнатной температуре в гидратированном цеолите 16 ионов натрия из 30 локализованы в α-полостях на осях 3-го порядка вблизи центров 6-членных колец. Расположение молекул воды и остальных катионов не установлено. При нагревании до 150 °C ионы натрия смещаются от 6-членных колец в какие-то другие места.

Алюмосиликатный каркас цеолита ZK-5 можно построить из двойных 6-членных колец $(Al, Si)_{12}O_{24}$, расположенных в вершинах куба вокруг каждой α-полости. В элементарную ячейку входят 8 таких двойных колец.

Цеолит ZK-5 синтезируется в присутствии крупных органических двухвалентных катионов



Два синтетических алюмосиликата, полученных Баррером в 1948 г., содержат включения $BaCl_2$ (цеолит P) и $BaBr_2$ (цеолит Q). В данной книге эти цеолиты обозначаются P-[Cl] и Q-[Br] соответственно. Позднее было показано, что указанные цеолиты имеют такую же структуру каркаса, как цеолит ZK-5. Не входящие в каркас атомы и молекулы Ba^{2+}, Br^-, Cl^- и H_2O расположены в α-полостях и в 18-гранных γ-полостях. Например, элементарная ячейка цеолита P-[Cl] содержит около 13 молекул $BaCl_2$ и 35 молекул воды [156].

Цеолит L (табл. 2.56, рис. 2.64)

Кристаллическая структура цеолита L построена из содержащих 18 тетраэдров ε-ячеек, называемых также канкринитовыми ячейками. Из таких ячеек построен каркас фельдшпатоида канкринита, а также цеолитов эрионита и оффретита (рис. 2.65) [61]. Цеолит L отнесен к 4-й группе, так как основной структурной единицей в нем являются двойные 6-членные кольца (D6R), однако часть тетраэдров не входит в эти единицы и образует 12-членные кольца.

В эрионите ε-ячейки, разделенные двойными 6-членными кольцами, образуют колонны вдоль оси *c*. Эти колонны соединяются с соседними одинарными 6-членными кольцами. В колонне каждая ε-ячейка повернута на 60° относительно предыдущей. В цео-

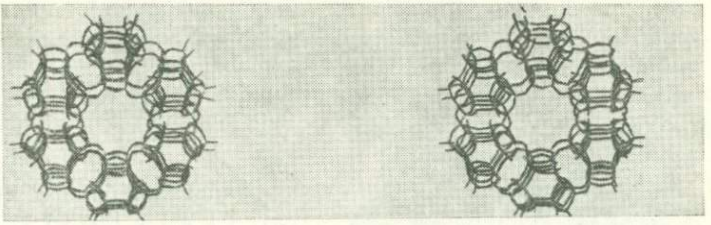


Рис. 2.64. Стереоскопическое изображение модели каркаса цеолита L.
Проекция вдоль оси *c* показывает большие каналы, образованные 12-членными кольцами диаметром 7,1 Å.

лите L образуются такие же колонны, но все ε-ячейки расположены в них одинаково, как это показано на рис. 2.64 и 2.65. При различном расположении тех же структурных единиц можно получить и другие структуры, которые пока неизвестны.

В структуре цеолита L колонны симметрично расположенных ε-D6R-ε-единиц соединяются между собой мостиками из одиночных ионов кислорода. При этом образуются плоские 12-членные кольца, составляющие широкие каналы, параллельные оси *c* (рис. 2.66).

При полной гидратации в структуре имеются четыре типа мест локализации катионов (рис. 2.66). Заселенность этих мест показана в табл. 2.16. Суммарное число катионов 9,7 соответствует заполнению части мест A ионами Na^+. Для K-формы суммарное число катионов равно 9,1, т. е. незначительно отличается от экспериментально найденного 9. Описанная выше структура цеолита L согласуется с его адсорбционными свойствами, величиной свободного объема, плотностью и т. п. При комнатной температуре в ионном обмене, по-видимому, участвуют только катионы, занимающие места D.

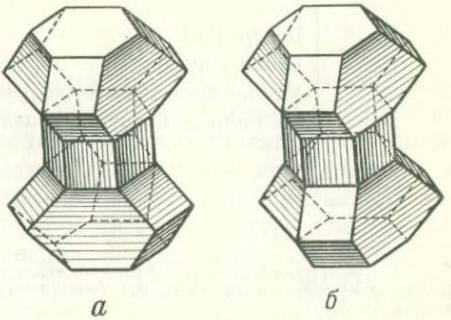


Рис. 2.65. Несимметричное расположение канкринитовых ε-ячеек в эрионите (*а*) и симметричное расположение ε-ячеек в оффретите и цеолите L (*б*).

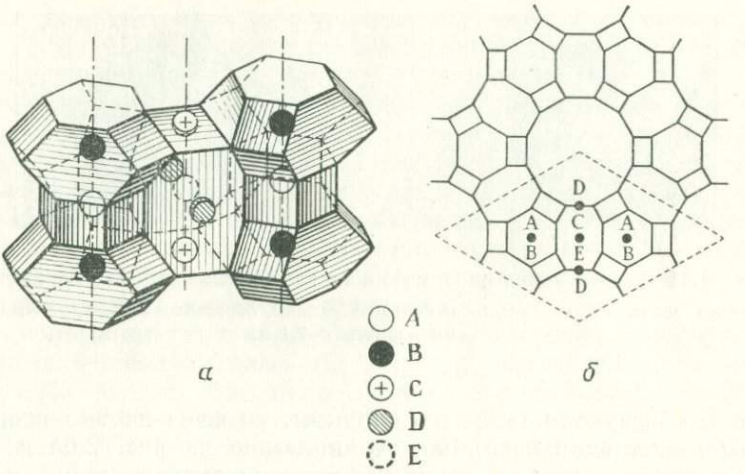


Рис. 2.66.

а) Фрагмент каркаса цеолита L, показывающий соединение структурных единиц ε-D6R-ε и места локализации катионов.
б) Проекция каркаса цеолита L на плоскость, перпендикулярную оси *c*, показывающая большой канал со свободным диаметром 7,1—7,8 Å [61].

Во время дегидратации катионы из мест D на стенках больших каналов, вероятно, смещаются в места 5-го типа E, расположенные между местами A. В местах D катионы координируются с двумя молекулами воды, находящимися в каналах. Эти катионы легко обмениваются при комнатной температуре.

Таблица 2.16

Места локализации катионов в цеолите L

Места	Расположение в каркасе	Число мест на элементарную ячейку	Наблюдаемая заселенность
A	Центр D6R	2	1,4
B	Центр ε-ячейки	2	2,0
C	Между соседними ε-ячейками	3	2,7
D	На стенках больших каналов	6	3,6
	Всего	13	9,7 [a]

[a] Суммарная величина 9,7 предполагает заполнение части мест A ионами Na^+. Для K-формы суммарная величина 9,1 хорошо согласуется с экспериментально найденной величиной 9.

Отношение Si/Al в цеолите L обычно равно 3, что указывает на упорядоченное распределение атомов Si и Al. Поскольку в одной ε-ячейке, состоящей из 18 тетраэдров, отношение Si/Al не может быть равно 3, требуется понижение симметрии и удвоение константы *c*.

Цеолит P-L (табл. 2.57)

Синтетический цеолит P-L содержит в каркасе тетраэдры PO_4. Сравнение типичных составов элементарных ячеек цеолитов L (табл. 2.56) и P-L (табл. 2.57) ясно показывает, что при синтезе происходит следующее замещение:

$$AlO_2^- + PO_2^+ \rightarrow 2SiO_2.$$

Это приводит к строго упорядоченному распределению атомов Al, Si и P, так как правило «запрета» должно применяться к парам Al — Al и P — P. Однако все же следует допустить существование атомов кислорода между атомами Al и P, так как 2/3 тетраэдров содержат один из этих атомов. В элементарную ячейку цеолита P-L входят 4 ε-ячейки, каждая из которых содержит примерно 6 Si, 9 Al и 3 P. Чтобы все эти атомы были расположены упорядоченно, параметр ячейки *c* необходимо удвоить [37].

Цеолит Ba-G (табл. 2.54)

Синтетический цеолит Ba-G имеет каркасную структуру, аналогичную структуре цеолита L. Рентгенографически была изучена кристаллическая структура порошка цеолита K, Ba-G, имеющего такой состав элементарной ячейки: $K_{2,7}Ba_{7,65}\ [(AlO_2)_{18}\ (SiO_2)_{18}] \times$ $\times\ 23H_2O$ [157]. Определены три типа мест локализации катионов. Места B в центрах ε-ячеек заняты ионами Ba^{2+}, места C заняты лишь частично. Ионы K^+ занимают места D на стенках больших каналов и не проникают в места A. Остальные катионы, по-видимому, распределены в больших каналах.

М. ЦЕОЛИТЫ ГРУППЫ 5

Структурные характеристики цеолитов группы 5 установлены 45 лет назад Полингом [25] и Тейлором [62]. Однако подробное изучение структуры с определением положения катионов и молекул воды для большинства членов этой группы не проведено до сих пор. Цеолиты данной группы называют волокнистыми; такая морфология кристаллов объясняется тем, что их каркасные структуры образованы длинными, соединенными между собой цепями тетраэдров. Каждая цепь состоит из соединенных между собой структурных единиц по 5 тетраэдров, как показано на рис. 2.67, *а*.

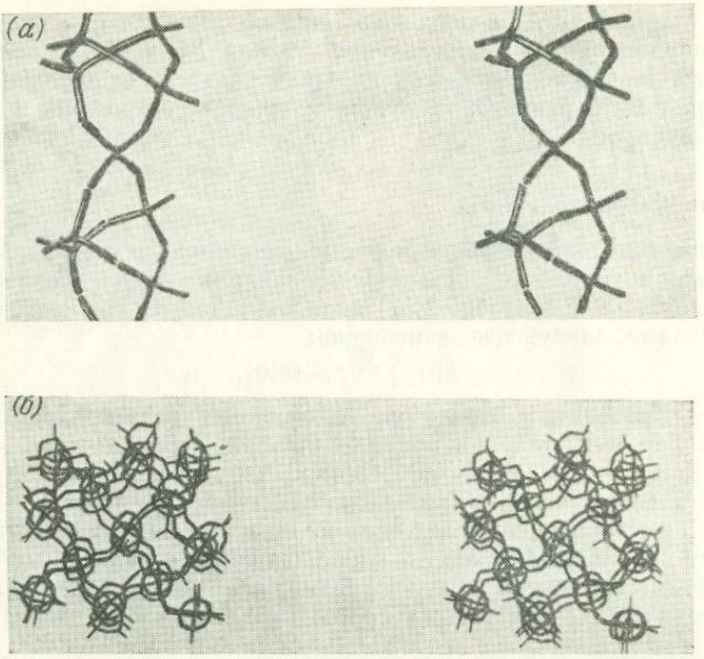


Рис. 2.67.

а) Модель цепи из T_5O_{10}-единиц, входящей в каркасы цеолитов группы 5.
б) Стереоскопическое изображение каркаса структуры натролита, вид вдоль оси *c*. Длина структурной единицы из 5 тетраэдров, входящей в цепи, равна 6,6 Å, поэтому один из параметров элементарной ячейки должен быть кратным этой величине.

Эти вторичные структурные единицы Мейер обозначил единицами 4-1 (рис. 2.21). Пять тетраэдров соединены в них так же, как в структуре зуньита. Каркасные структуры цеолитов группы 5 можно разделить на 3 типа, соответствующие 3 возможным способам соединения цепей. Первый способ характерен для каркасов натролита, сколецита и мезолита. Второй способ соединения цепей приводит к образованию структур томсонита и гоннардита. Третий способ соединения обнаружен в эдингтоните. Хотя цепь тетраэдров сама по себе является достаточно жестким образованием, соседние цепи соединяются между собой через атомы кислорода не жестко и могут вращаться при дегидратации или при включении катионов разных размеров. Три способа соединения цепей различаются расположением связывающих атомов кислорода. Если все такие атомы лежат на плоскостях симметрии, образуется самый простой каркас — каркас эдингтонита. Если половина связывающих атомов кислорода лежит на плоскостях симметрии, а другая половина — на осях симметрии, получается

каркас томсонита. Если все связывающие атомы кислорода лежат на осях симметрии, образуется каркас натролита. Кристаллы этих цеолитов имеют характерную форму волокон, параллельных оси *c*. Структуру пронизывают два типа каналов, которые при пересечении образуют малые полости. В этих полостях находятся молекулы воды и обменные катионы (табл. 2.17). Обычно принимают, что главные каналы, проходящие между соседними цепями перпендикулярно оси *c*, имеют минимальный свободный диаметр 2,60 Å, а каналы, параллельные оси *c*, имеют диаметр 2,08 Å.

Натролит, сколецит и мезолит (табл. 2.33, 2.36, 2.40, рис. 2.67, б)

Несмотря на различия в составе элементарных ячеек и в симметрии, натролит, сколецит и мезолит имеют одинаковую структуру каркаса, состоящего, как видно на рис. 2.67, из соединенных цепей тетраэдров. Натролит и сколецит являются соответственно Na- и Ca-формами одной и той же каркасной структуры. Мезолит — промежуточная форма с отношением Na/Ca = 1. При уменьшении числа катионов в цеолите с 16 до 8 число молекул воды соответственно увеличивается с 16 до 24 [158], так что сумма числа катионов и числа молекул воды в элементарной ячейке в каждом случае равна 32 (табл. 2.17). В цеолитах рассматривае-

Таблица 2.17

Содержание катионов и воды в цеолитах группы 5

Цеолит	Число катионов [a]	Число молекул воды [a]	Сумма
Натролит	16	16	32
Сколецит	8	24	32
Мезолит	32/3	64/3	32
Гоннардит	12	24	36
Томсонит	12	24	36
Эдингтонит	8	32	40

[a] На 40 тетраэдров.

мой группы размеры каналов малы, и катионы занимают значительную долю объема. Из-за структурных изменений, происходящих при дегидратации и ионном обмене, цеолиты данной группы не представляют интереса в качестве молекулярно-ситовых адсорбентов.

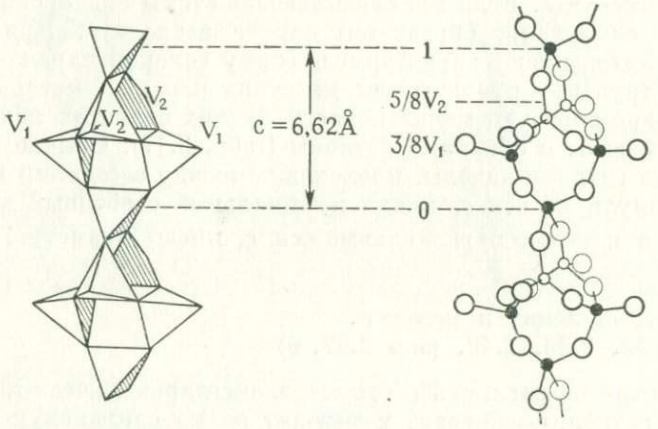


Рис. 2.68. Схема расположения тетраэдров в цепи натролита, показывающая чередование атомов кремния и алюминия.

∘ Al, ● Si, ○ O.

На рис. 2.68 показано упорядоченное расположение атомов Si и Al в цепях структуры натролита. Ионы Na^+ и Ca^{2+}, окруженные молекулами воды, образуют кластеры в каналах. В натролите каждый ион Na^+ имеет в качестве ближайших соседей 4 атома кислорода каркаса и 2 молекулы воды. В сколеците ионы Ca^{2+} имеют координационное число 7, и каждый ион Ca^{2+} окружен 4 атомами кислорода каркаса и 3 молекулами воды. Аналогичное окружение имеют катионы в мезолите. Дегидратация этих цеолитов вызывает существенное нарушение в равновесии локальных зарядов, и катионы, вероятно, перемещаются в другие центры для координации с кислородом каркаса. В результате изменяются параметры решетки и, если дегидратация проводится при слишком высокой температуре, каркас разрушается. Во всех случаях дегидратированные цеолиты данной группы адсорбируют только полярные молекулы воды и аммиака.

Томсонит (табл. 2.42, рис. 2.69)

Структура каркаса томсонита образуется при втором способе соединения цепей из единиц 4-1 (рис. 2.69). Поскольку отношение Si/Al равно 1, в 1 звене из 5 тетраэдров (Si, Al) — O_4 нельзя получить упорядоченное расположение последних. Поэтому параметр решетки в направлении *c* удваивается по сравнению с параметром основной единицы, равным 6,6 Å. Как и другие

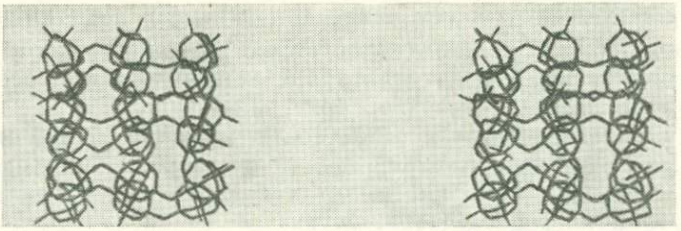


Рис. 2.69. Стереоскопическое изображение каркаса структуры томсонита, вид вдоль оси *c*.

Большие каналы в томсоните перпендикулярны цепям и оси *c*. В гидратированном цеолите 8 катионов из 12 координируются с 4 атомами кислорода решетки и $3H_2O$. Остальные 4 катиона, по-видимому, имеют координационное число 8. Для упорядоченного распределения Si и Al при Si/Al = 1 требуются две единицы 4-1, поэтому $c = 2 \times 6{,}6$ Å.

цеолиты группы 5, томсонит встречается в виде волокнистых кристаллов, в которых молекулы воды локализуются в каналах между двойными зигзагообразными цепями.

Гоннардит (табл. 2.26)

Гоннардит имеет такой же алюмосиликатный каркас, как и томсонит, но отношение Si/Al в каркасе гоннардита равно 1,5. Следовательно, расположение атомов Si и Al в каждой единице 4-1 такое же, как в натролите. Различие в отношениях Si/Al между гоннардитом и томсонитом приводит к соответствующему различию в кристаллографической симметрии. Особенности локализации катионов в гоннардите неизвестны.

Эдингтонит (табл. 2.47, рис. 2.70)

Простейший способ соединения цепей из единиц 4-1 обнаружен в эдингтоните (рис. 2.70). Объемная модель этого цеолита представлена на рис. 2.71.



Рис. 2.70. Стереоскопическое изображение каркаса структуры эдингтонита, вид вдоль оси *c*.

Отношение Si/Al в нем равно 1,5, параметр решетки по оси *c* составляет 6,5 Å, все это согласуется с расположением атомов Si и Al, описанным для натролита, где каждая единица состоит из 3 SiO_4- и 2 AlO_4-тетраэдров (рис. 2.68).

Каналы в томсоните и эдингтоните, вероятно, более открыты, так как общее число катионов и молекул воды, приходящихся на 40 тетраэдров, в этих цеолитах больше, чем в цеолитах со структурой натролита (табл. 2.17).

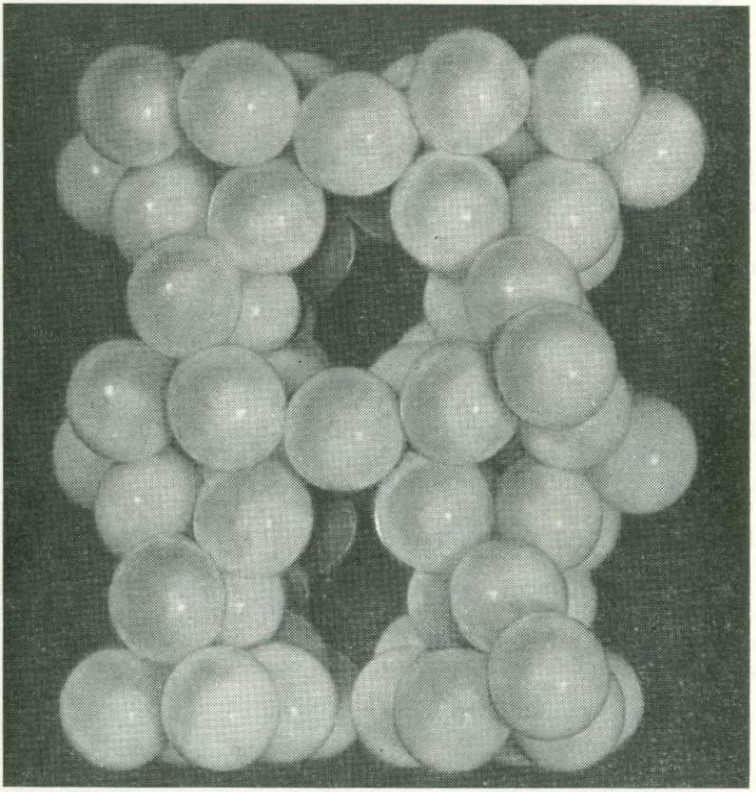


Рис. 2.71. Объемная модель эдингтонита, показывающая большие каналы, перпендикулярные оси *c*.

В местах пересечения каналов двух типов, параллельных и перпендикулярных оси *c*, образуются полости, занятые ионами бария. Каждый такой ион координируется с 6 атомами кислорода каркаса и 2 молекулами воды.

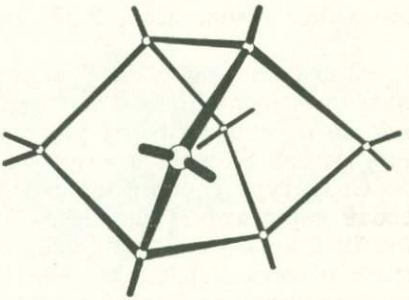


Рис. 2.72. Схема расположения тетраэдров в структурной единице T_8O_{16}, входящей в каркасы цеолитов группы 6 [31].

Н. ЦЕОЛИТЫ ГРУППЫ 6

Общим структурным элементом в каркасных структурах цеолитов этой группы (кроме бикитаита) является особая конфигурация из 5-членных колец (рис. 2.72). Вторичная структурная единица (В.С.Е.) из 6 тетраэдров называется единицей 5-1 (рис. 2.21).

Эти единицы образуют сложные цепи (рис. 2.73), которые соединяются друг с другом различными способами. В табл. 2.5 представлены 6 способов соединения таких цепей [56], 2 из которых осуществляются в структурах морденита и дакиардита. Цепи, изображенные на рис. 2.73, найдены также в структурах эпистильбита и феррьерита. Близкое к ним строение имеет бикитаит, как это видно на проекции его каркаса на плоскость, перпендикулярную оси *b*.

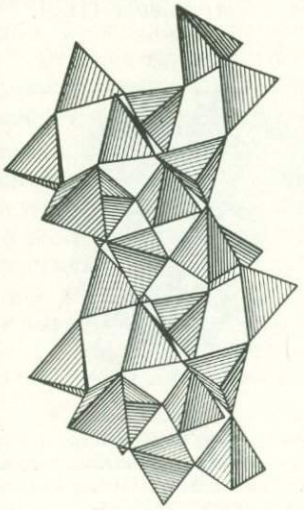


Рис. 2.73. Цепь из соединенных 5-членных колец, входящая в каркас морденита [159].

Морденит (табл. 2.34, 2.35, рис. 2.74)

Морденит — наиболее высококремнеземный природный цеолит, отношение Si/Al в нем всегда очень близко к 5. Такое постоянство отношения Si/Al указывает на упорядоченное расположение атомов Si и Al в каркасе.

Структура состоит из цепей (рис. 2.73), соединенных между собой через атомы кислорода [159]. Каждый тетраэдр входит по крайней мере в одно из 5-членных колец каркаса. Высокая термостабильность морденита, вероятно, связана с большим числом энергетически стабильных 5-членных колец в его каркасе. Алюмосиликатный каркас морденита изображен на рис. 2.74. Для диффузии маленьких молекул в дегидратированном цеолите имеется двумерная система каналов, однако диффузия более крупных молекул может происходить только по системе параллельных одномерных каналов, которые, кроме того, могут блокироваться из-за нарушения кристаллической решетки или присутствия в них аморфного вещества или катионов. Дегидратированный морденит быстро адсорбирует такие газы, как азот и кислород, в то время как метан или этан адорбируются им медленно. Этот факт нельзя объяснить размерами каналов (диаметр которых равен 6,7 Å). Поскольку большие каналы одномерны, то даже небольшого числа нарушений в них достаточно, чтобы ограничить адсорбционный процесс (рис. 2.75). Аналогичные результаты получены при изучении адсорбционных свойств гмелинита, у которого, как было показано методом дифракции электронов, большие каналы блокируются сдвигами кристаллической решетки. Однако в мордените подобные сдвиги не обнаружены [160].

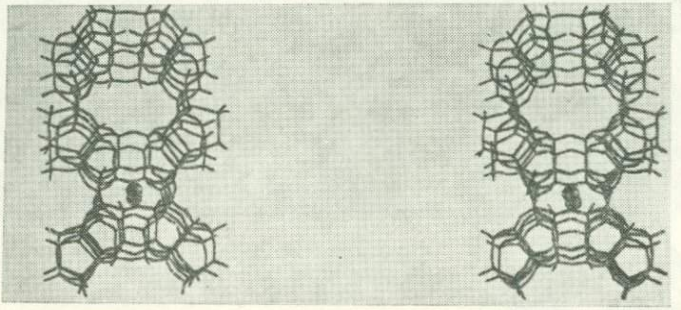


Рис. 2.74. Стереоскопическое изображение каркаса структуры морденита.
Вид вдоль оси с. Показаны большие 12-членные кольца и места локализации 4 ионов натрия на элементарную ячейку в узких каналах с диаметром 2,8 Å. Остальные 4 катиона, вероятно, занимают часть мест в 8- и 12-членных каналах.

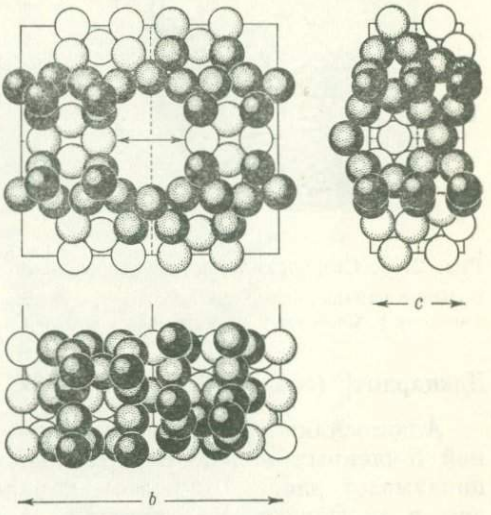


Рис. 2.75. Схема упаковки атомов кислорода в структуре морденита [159, 161].

Видны каналы, параллельные осям b и c. Большие каналы, параллельные оси c, имеют эллиптическое сечение 6,7 × 7,0 Å. Каналы, параллельные оси b, являются нишами в стенках больших каналов размером 2,9 × 5,7 Å, от ниш соседнего большого канала они отделены сужениями, диаметр которых 2,8 Å (см. примечание к табл. 2.34).

В гидратированном кристалле определены места локализации 4 из 8 ионов натрия. Локализация остальных 4 катионов и молекул воды неизвестна. Такие большие катионы, как цезий, не могут занимать места в узких 8-членных каналах, где локализованы ионы натрия [161]. Молекулы воды при комнатной температуре, очевидно, находятся в нелокализованном состоянии. Особенности структуры позволяют объяснить волокнистую морфологию и совершенную спайность в 2 направлениях, характерные для кристаллов морденита.

Осуществлен синтез так называемого широкопористого морденита (табл. 2.35), адсорбционные характеристики которого свидетельствуют о свободной диффузии молекул в больших каналах с диаметром 6,7 Å (гл. 4) [160]. По-видимому, в указанной синтетической модификации цеолита отсутствуют те примеси, которые блокируют каналы в природном мордените (табл. 2.34). Узкопористую модификацию синтетического морденита можно частично превратить в широкопористую (табл. 2.35) путем кислотной обработки. Такая обработка, вероятно, удаляет примеси и открывает большие каналы *.

---

* Открыть каналы можно не только кислотной обработкой, но и ионным обменом на NH_4^+ с последующим прокаливанием. После декатионирования адсорбционные свойства широкопористого и узкопористого морденита не различаются. Следовательно, диффузия в узкопористом мордените затрудняется катионами, расположенными в больших каналах. — *Прим. перев.*

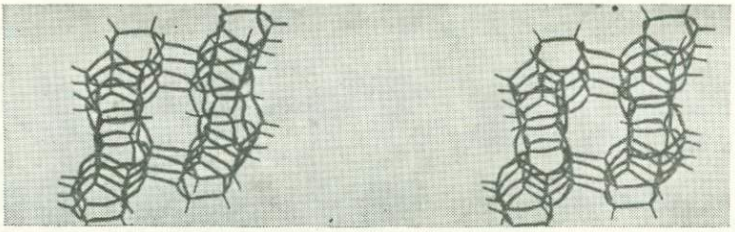


Рис. 2.76. Стереоскопическое изображение каркаса структуры дакиардита.

Большие каналы, параллельные оси *c*, пересекаются другими каналами, параллельными оси *b*. Свободный диаметр окон в каналах обоих типов приблизительно равен 4 Å.

Дакиардит (табл. 2.27, рис. 2.76)

Алюмосиликатный каркас дакиардита также построен из цепей 5-членных колец, параллельных оси *c* [162]. Однако, как показывает рис. 2.76, в этом каркасе цепи соединяются иначе, чем в мордените. В структуре дакиардита имеется двумерная система каналов, однако данные о молекулярно-ситовых свойствах этого цеолита пока отсутствуют. Положение катионов и молекул воды не определено. Изучение структуры проводилось на кристаллах природного дакиардита, которые содержали катионы K^+, Na^+, Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Феррьерит (табл. 2.43, рис. 2.77)

Природный цеолит феррьерит — очень редкий минерал. Впервые он был найден в одном из месторождений в Британской Колумбии (Канада), встречается также в осадочных породах штата Невада (США). Рентгеноструктурный анализ этого минерала

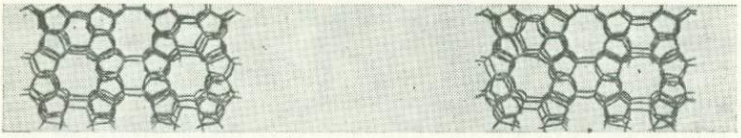


Рис. 2.77. Стереоскопическое изображение (вдоль оси *c*) каркаса структуры феррьерита.

Видны большие каналы, параллельные оси *c*; каналы второго типа параллельны оси *b*, вдоль оси *a* каналов нет, так же как и в других цеолитах этой группы. Каналы, параллельные оси *c*, имеют эллиптическое сечение 4,3 × 5,5 Å, площадь сечения равна примерно 18 Å^2. Каналы, параллельные оси *b*, образованы 8-членными кольцами сечением 3,4 × 4,8 Å. В этих каналах имеются полости приблизительно сферической формы диаметром около 7 Å. Молекулы средних размеров диффундируют только по системе одномерных больших каналов. Из одного большого канала в другой молекулы могут проникать через более узкие 8-членные кольца.

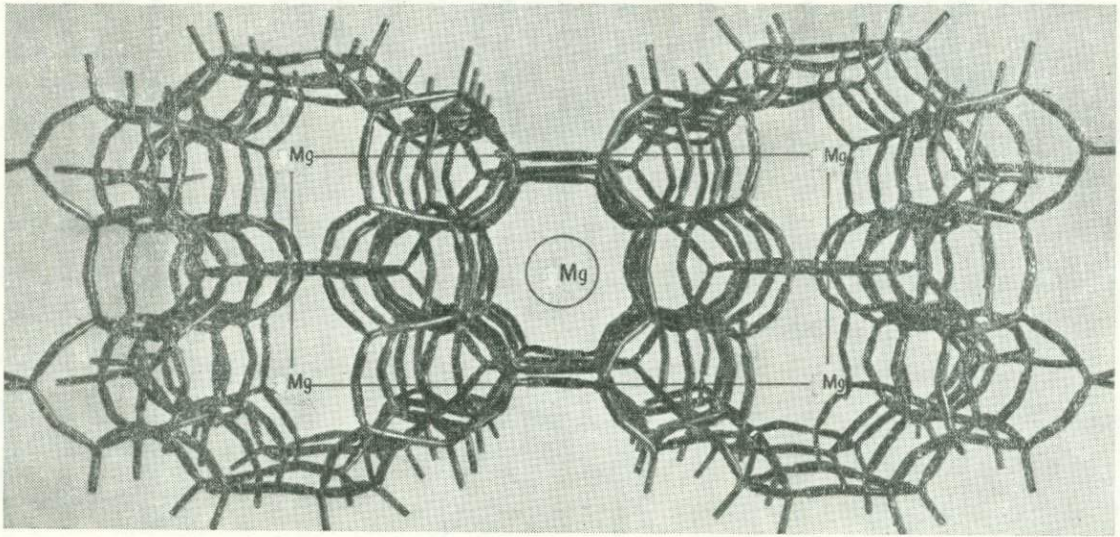


Рис. 2.78. Модель каркаса феррьерита (вид вдоль оси *b*), показывающая места локализации ионов магния.

проведен на гидратированном образце. Алюмосиликатный каркас феррьерита (рис. 2.77) состоит из цепей, образованных 5-членными кольцами, которые параллельны ромбической оси *c* кристалла и соединяются 4-членными кольцами так же, как в структурах морденита и дакиардита [163, 164].

В полостях гидратированного цеолита расположены ионы Mg^{2+} (2 иона на элементарную ячейку), как это показано на рис. 2.78. Каждый ион Mg^{2+} окружен правильной сферой из 6 молекул воды. Места локализации одновалентных ионов Na^+ и K^+ и молекул воды, не входящих в координационную сферу ионов Mg^{2+}, не определены. Ионы Mg^{2+} прочно связаны в гидратированном цеолите и не удаляются при обработке цеолита кислотой при нагревании.

Синтетический цеолит Sr-D имеет структуру феррьерита [85].

Эпистильбит (табл. 2.48, рис. 2.79)

Алюмосиликатный каркас эпистильбита, изображенный на рис. 2.79, построен из таких же цепей 5-членных колец, как и предыдущие структуры, но соединены эти цепи другим способом [165, 166]. Именно этим можно объснить морфологию и совершенную спайность кристаллов эпистильбита и близость его рентгенограмм к рентгенограммам дакиардита. Катионы Ca^{2+} и Na^+ занимают места на стенках полостей и координируются с несколькими атомами кислорода каркаса и с молекулами воды, находящимися в каналах. Предпочтительная локализация катионов на таких местах связана с тем, что ближайшие к ним тетраэдры заняты ионами Al^{3+}.

При дегидратации в вакууме структура эпистильбита стабильна по крайней мере до 250 °С. Дегидратированный образец может адсорбировать воду, но не адсорбирует другие газы и пары. Хотя эпистильбит имеет систему каналов, достаточно широких для диффузии относительно крупных молекул, эти каналы при дегидратации, по-видимому, блокируются катионами.

Бикитаит (табл. 2.19, рис. 2.80)

Структура бикитаита изучена, однако ее подробное описание пока не опубликовано [167]. Весьма необычной особенностью этого недавно открытого цеолита является то, что в качестве катионов он содержит почти исключительно ионы лития. Бикитаит относится к цеолитам группы 6, так как его каркас состоит из 5-членных колец и структурных единиц 5-1 (рис. 2.80). Как показали опыты, бикитаит, дегидратированный при 230 °С, не обладает адсорбционными свойствами. После дегидратации при 150 °С он не адсорбирует пары воды. Ионы Li^+ в бикитаите не обмениваются на NH_4^+.

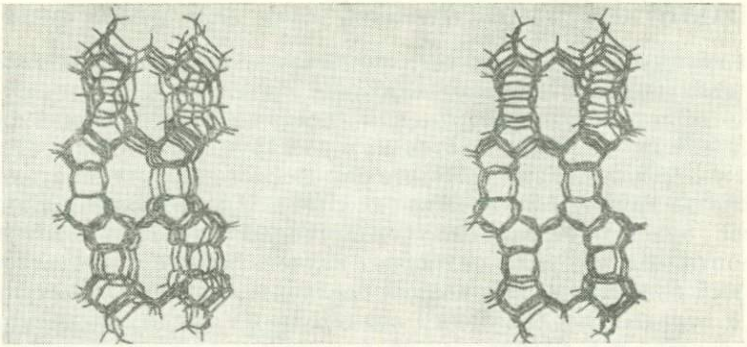


Рис. 2.79. Стереоскопическое изображение структуры эпистильбита (вдоль оси *a*).

Видны окна размером 3,2 × 5,3 Å. Каналы вдоль оси *c* образованы 8-членными окнами размером 3,7 × 4,4 Å. В местах пересечения каналов образуются полости размером 3,7 × 8,4 Å.

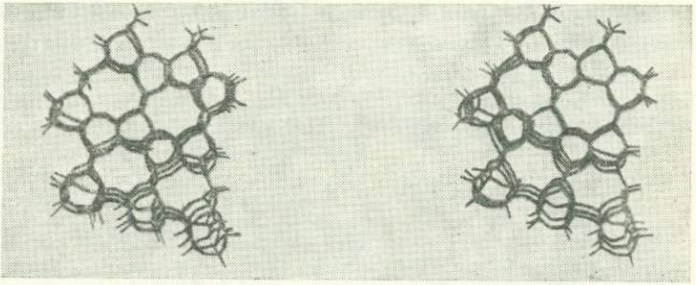


Рис. 2.80. Структура бикитаита (вид вдоль оси *b*). Показана одномерная система параллельных оси *b* каналов размером 3,2 × 4,9 Å.

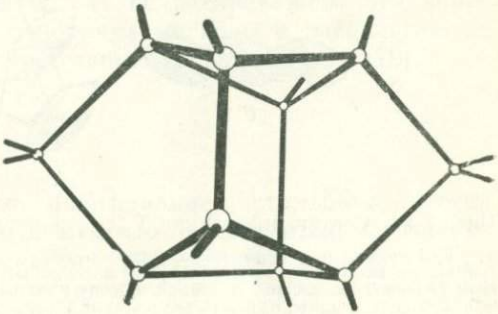


Рис. 2.81. Расположение тетраэдров в единице $T_{10}O_{20}$, входящей в каркасы цеолитов группы 7 [32].

О. ЦЕОЛИТЫ ГРУППЫ 7

В группу 7 входят такие пластинчатые цеолиты, как гейландит, стильбит и, возможно, клиноптилолит.

Хотя широко распространенный осадочный минерал клиноптилолит обычно рассматривается как изоструктурная модификация гейландита, мнение это недостаточно обосновано, и клиноптилолит включен в группу 7 в качестве самостоятельного цеолита. Данный вопрос будет окончательно решен после того, как структура клиноптилолита будет подробно изучена. Минерал стеллерит, который является модификацией стильбита, можно рассматривать как отдельный цеолит ввиду значительных различий в химическом составе и в физических свойствах.

Общим структурным элементом в каркасах цеолитов группы 7 служит особая конфигурация из тетраэдров, показанная на рис. 2.81. Каждый тетраэдр входит в один из таких элементов, состоящих из 4- и 5-членных колец. Элементы соединяются в слои (рис. 2.82), которые определяют совершенную спайность кристаллов рассматриваемых цеолитов. Вторичную структурную единицу целитов этой группы Мейер [32] предложил называть единицей 4-4-1 (рис. 2.21).

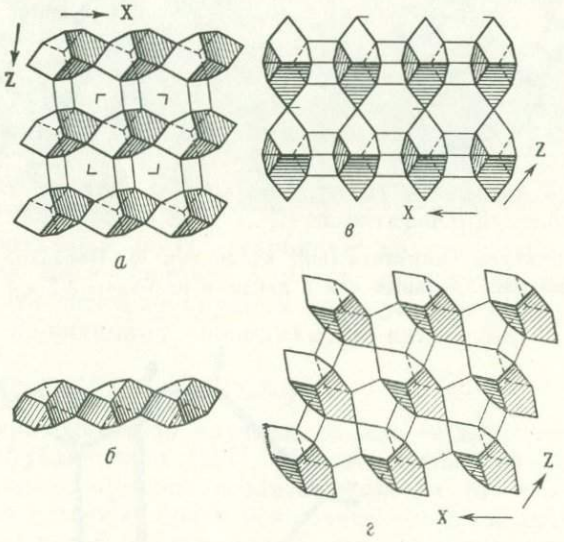


Рис. 2.82. Соединение единиц $T_{10}O_{\geq 0}$ в каркасах некоторых структур [32].

а — брюстерит, *б* — цепь из 4-членных колец в брюстерите, *в* — стильбит, *г* — гейландит. Все слои параллельны (010) и соединяются между собой относительно небольшим числом кислородных мостиков. Между слоями образуется двумерная система каналов; большие каналы, параллельные оси *a*, образованы 10-членными кольцами. Слоистая структура кристаллов объясняется малой плотностью связей между слоями. В гейландите и стильбите на 100 A^2 приходится 1,7 связи (Si, Al)—O, в то время как в анальциме на такую же площадь приходится 4,2 связи.

Гейландит (табл. 2.23, рис. 2.83)

Взаимное расположение единиц $T_{10}O_{20}$ в каркасе гейландита, изображенное на рис. 2.82 и 2.83, ясно показывает слабую связь между слоями [168]. Из-за слабости связи в одном направлении структура гейландита изменяется при дегидратации. Если его дегидратировать при умеренной температуре (ниже 130 °С), гейландит адсорбирует H_2O и NH_3, но после дегидратации при более высокой температуре адсорбция не происходит.

Клиноптилолит (табл. 2.29)

В отличие от гейландита клиноптилолит очень стабилен к дегидратации, после которой он хорошо адсорбирует H_2O и CO_2. Некоторые образцы адсорбируют также O_2 и N_2. Химический состав клиноптилолита существенно отличается от состава гейландита как отношением Si/Al, так и содержанием обменных катионов. Термостабильность клиноптилолита (700 °С на воздухе) также значительно выше, чем у гейландита.

Существенные различия наблюдаются и в рентгенограммах этих цеолитов. Ввиду отсутствия точных структурных данных клиноптилолит выделен в самостоятельный тип цеолита. Возможно даже, что его структура ближе к структуре морденита.

Стильбит (табл. 2.41, рис. 2.84)

Алюмосиликатный каркас стильбита показан на рис. 2.84. Детали структуры дегидратированного стильбита неизвестны. Однако ясно, что, хотя его каналы должны были бы быть достаточно широкими для проявления молекулярно-ситовых свойств, при дегидратации происходит или разрушение структуры, или блокировка каналов катионами. В гидратированном стильбите ионы Ca^{2+} координируются с молекулами воды и располагаются в полостях, образованных пересечением каналов [169, 170].

Стеллерит

Хотя стеллерит считают модификацией стильбита, состав и свойства этих цеолитов существенно различаются. Стеллерит значительно более стабилен: после дегидратации в вакууме при 250 °С его рентгенограмма не изменяется, и он легко адсорбирует CO_2. Кристаллы стеллерита имеют волокнистую форму; согласно результатам анализа, натрий в них практически отсутствует.

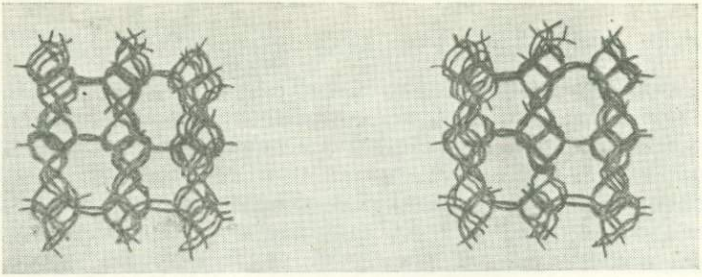


Рис. 2.83. Стереоскопическое изображение модели каркаса структуры гейландита.

Система каналов двумерная. Каналы, параллельные *a*, образованы 8-членными кольцами со свободными окнами размером 4,0 × 5,5 Å; каналы, параллельные *c*, образованы 8- и 10-членными кольцами размером 4,1 × 4,7 Å и 4,4 × 7,2 Å. Проекция структуры на плоскость *ab* несколько напоминает морденит.

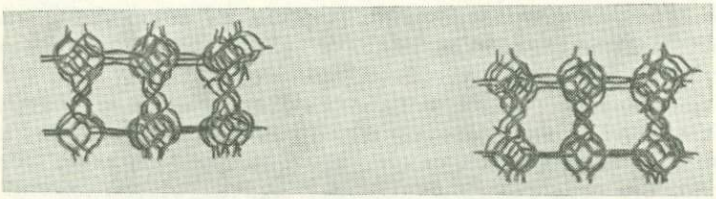


Рис. 2.84. Стереоскопическое изображение каркаса структуры стильбита (вид вдоль оси *a*).

Единицы из 4- и 5-членных колец соединены в слои, между которыми в плоскости расположена двумерная система каналов, образованных кольцами 10-членными (4,1 × 6,2 Å) и 8-членными (2,7 × 5,7 Å).

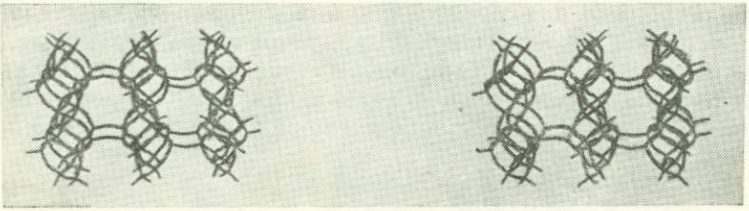


Рис. 2.85. Стереоскопическое изображение каркаса структуры брюстерита, показывающее большие каналы, параллельные оси *c*, и малую плотность кислородных связей между слоями, объясняющую слоистый характер этого цеолита.

Алюмосиликатный каркас состоит из соединенных между собой 4-, 6-, 8- и 5-членных колец. Двумерная система каналов, образованных 8-членными эллиптическими кольцами. Перпендикулярные оси *a* кольца имеют размеры 2,3 × 5,0 Å, перпендикулярные оси *c* кольца — 2,7 × 4,1 Å.

Брюстерит (табл. 2.20, рис. 2.85)

Структура брюстерита имеет мало общего со структурами цеолитов группы 1, но его можно отнести к этой группе, так как простейшими структурными единицами его каркаса являются 4-членные кольца [171]. Структура брюстерита была изучена для гидратированного образца [108], на рис. 2.85 показано строение алюмосиликатного каркаса. Основными катионами являются ионы Sr^{2+}, которые располагаются в местах пересечения каналов и окружены неправильным многогранником из 5 молекул H_2O и 4 атомов кислорода каркаса. Вокруг обменного катиона в брюстерите, как и в других цеолитах, размер полостей которых недостаточен для формирования полной гидратной сферы, образуется неполная гидратная оболочка.

Пластинчатый характер кристаллов брюстерита и их способность раскалываться по плоскостям спайности объясняются слабой связью по плоскостям симметрии (1,9 связи Si, Al — O на 100 Å^2).

Адсорбционные измерения на брюстерите, дегидратированном в вакууме при 250 °C, показали, что на нем адсорбируется только вода (диаметр молекул 2,6 Å). Количество адсорбируемой воды не эквивалентно тому количеству, которое удаляется из образца при дегидратации (12 и 15% соответственно).

П. ДРУГИЕ ЦЕОЛИТЫ

Синтетические цеолиты с неустановленной структурой, не обладающие явным сходством с известными структурами, представлены в табл. 2.4б. Данные о структурах цеолитов F, H, W, P-W и N приведены также в табл. 2.53, 2.55, 2.62, 2.63 и 2.58 соответственно.

Таблица 2.18

Анальцим

Структурная группа: 1
Литература: 62, 67, 173—176

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}] \cdot 16H_2O$
Пределы изменения состава:	$Si/Al = 1{,}8—2{,}8$; $H_2O = 14—18$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	2,25 г/см^3
Пространственная группа:	*Ia3d*	Объем элементарной ячейки:	2590 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}72$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.4

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.34. При соединении 4-членных колец типа UDUD образуются правильные 6-членные кольца, ‖ направлениям [111], и сильно искаженные 8-членные кольца
В. С. Е.:	S4R
Свободный объем:	0,18 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,85 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.29. Одномерная, каналы ‖ направлениям [111]

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	2,6 Å в 6-членных кольцах
Локализация катионов:	Занимают 16 из 24 мест в искаженных октаэдрах в координации с 4 атомами кислорода и 2 молекулами H_2O
Локализация H_2O:	В каналах на осях 3-го порядка

Дегидратированный цеолит

Размеры окон:	Неизвестны
Локализация катионов:	Неизвестна
Влияние дегидратации:	Стабилен до 700 °С, дегидратация плавная и обратимая
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	NH_3
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

[a] В.С.Е.—вторичная структурная единица.

Таблица 2.19

Бикитаит

Структурная группа: 6
Литература: 32, 167, 177

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Li_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_4] \cdot 2H_2O$
Пределы изменения состава:	Наряду с Li имеются K, Na, Mg

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,29 г/см³
Пространственная группа:	$P2_1$	Объем элементарной ячейки:	297 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 8{,}61$ Å $b = 4{,}96$ Å $c = 7{,}61$ Å $\beta = 114° 26'$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.5

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.80. Цепи из 5-членных колец, соединенные через тетраэдры AlO_4
В.С.Е.:	Единица 5-1
Свободный объем:	0,23 см³/см³
Плотность каркаса:	2,02 г/см³
Система каналов:	Одномерная, ∥ оси *b*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	3,2 × 4,9 Å в 8-членных кольцах

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации:	При 230 °C теряет 7,5% H_2O; предположительно стабилен до 500 °C

Таблица 2.20

Брюстерит

Структурная группа: 7
Литература: 171

Химический состав

Типичная окисная формула:	(Sr, Ba, Ca)O·Al_2O_3·6SiO_2·5H_2O
Идеализированный состав элементарной ячейки:	(Sr, Ba, Ca)$_2$[(AlO_2)$_4$(SiO_2)$_{12}$]·10H_2O
Пределы изменения состава:	Sr > Ba > Ca; Si/Al = 2,57—3,03

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,45 г/см^3
Пространственная группа:	$P2_1/m$	Объем элементарной ячейки:	941 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	a = 6,77 Å b = 17,51 Å c = 7,74 Å β = 94° 18′	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.6

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.85. Сложная слоистая структура из единиц 4-4-1 или цепи 4-членных колец, ∥ направлениям [100]
В. С. Е.:	Единицы 4-4-1 или S4R
Свободный объем:	0,26 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,77 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.30. Двумерная, каналы ∥ осям *a* и *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	2,3 × 5,0 Å в 8-членных кольцах ⊥ оси *a*; 2,7 × 4,1 Å в 8-членных кольцах ⊥ оси *c*
Локализация катионов:	В каналах координируются с 5 H_2O и 4 атомами кислорода каркаса
Локализация H_2O:	В каналах

Дегидратированный цеолит

Размеры окон:	Неизвестны
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	H_2O
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.21

Гармотом

Структурная группа: 1
Литература: 73, 195

Химический состав

Типичная окисная формула:	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}] \cdot 12H_2O$
Пределы изменения состава:	$Ba \gg K$, Na; $Si/Al = 2{,}3—2{,}5$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,35 г/см³
Пространственная группа:	$P2_1$	Объем элементарной ячейки:	999 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 9{,}87$ Å $b = 14{,}14$ Å $c = 9{,}72$ Å $\beta = 124° 50'$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.19

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.35. Аналогичен филлипситу
В. С. Е.:	S4R
Свободный объем:	0,31 см³/см³
Плотность каркаса:	1,59 г/см³
Система каналов:	Трехмерная, каналы ∥ осям *a*, *b*, *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	4,2 × 4,4; 2,8 × 4,8 и 3,3 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	Координируются с $4H_2O$ и 6 атомами кислорода каркаса
Локализация молекул H_2O:	8 из 12 молекул координируются с Ba^{2+}

Дегидратированный цеолит

Размеры окон:	Неизвестны
Влияние дегидратации:	Стабилен
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	NH_3
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.22

Гарронит

Структурная группа: 1
Литература: 78, 191

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(Ca, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 3{,}3SiO_2 \cdot 4{,}7H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$NaCa_{2,5}[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}] \cdot 14H_2O$
Пределы изменения состава:	Небольшие количества K^+ и Ba^{2+}; $Si/Al = 1{,}5—1{,}67$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Тетрагональная	Плотность:	2,13—2,17 г/см³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 10{,}0$ Å $c = 9{,}9$ Å	Объем элементарной ячейки:	990 Å³
		Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.10

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.36. Аналогичен жисмондину и Р Структура не изучена
В. С. Е.:	S4R
Свободный объем:	0,40 см³/см³
Плотность каркаса:	1,62 г/см³
Система каналов:	Трехмерная, каналы ‖ осям *a* и *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	3,5 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	По-видимому, в каналах

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации:	Возможно, разрушается
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Не изучался, но, возможно, подобен цеолиту Р

Таблица 2.23

Гейландит

Структурная группа: 7
Литература: 168

Химический состав

Типичная окисная формула:	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}] \cdot 24H_2O$
Пределы изменения состава:	Содержит также K и Sr; Si/Al = = 2,47—3,73; в некоторых модификациях до $30H_2O$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,198 г/см³
Пространственная группа:	*Cm*	Объем элементарной ячейки:	2103 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 17{,}73$ Å $b = 17{,}82$ Å $c = 7{,}43$ Å $\beta = 116° 20'$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.11

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.83. Конфигурация из 4- и 5-членных колец, образующих слои тетраэдров ∥ [010]
В. С. Е.:	Единицы 4-4-1
Свободный объем:	0,39 см³/см³
Плотность каркаса:	1,69 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.30. Двумерная, состоит из каналов трех типов: ∥ оси *a*, ∥ оси *c* и 50° к оси *a*
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	4,0 × 5,5 Å в 8-членных кольцах ⊥ оси *a*; 4,4 × 7,2 Å в 10-членных кольцах ⊥ оси *c*; 4,1 × 4,7 Å в 8-членных кольцах ⊥ оси *c*
Локализация катионов:	Три типа мест, два на стенках каналов и один в пересечении 8-членных каналов. Каждый Ca^{2+} координируется с $5H_2O$ и 3O каркаса
Локализация H_2O:	В каналах координируются с катионами
Дегидратированный цеолит	
Размеры окон:	Неизвестны
Влияние дегидратации:	При 215° структура переходит в гейландит B, структура неизвестна
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	NH_3 после частичной дегидратации при 130° C
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.24

Гидросодалит

Структурная группа: 2
Другие обозначения: Гидрат содалита, гидроксисодалит, G, HS, Zh (Ж)
Литература: 99, 100, 196

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2{,}5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_6] \cdot \sim 7{,}5H_2O$
Пределы изменения состава:	Может содержать разные количества NaOH

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	2,03 г/см³
Пространственная группа:	$P\bar{4}3n$	Объем элементарной ячейки:	702 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 8{,}86$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.28

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.17. Параллельные 6-членные кольца, соединенные в последовательности ABCABC Плотнейшая упаковка усеченных октаэдров
В. С. Е.:	S6R
Тип полостей:	β
Свободный объем:	0,35 см³/см³
Плотность каркаса:	1,72 г/см³
Система каналов:	Трехмерная, каналы пересекают β-ячейки

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	2,2 Å в 6-членных кольцах
Локализация катионов:	Вблизи 6-членных колец в β-полостях
Локализация H_2O:	Вероятно, по 4 в каждой β-полости

Дегидратированный цеолит

Локализация катионов:	Вероятно, на 6-членных кольцах
Влияние дегидратации:	Не изменяется до 800 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	H_2O
Кинетический диаметр σ:	2.6 Å

Таблица 2.25

Гмелинит

Структурная группа: 4
Другие названия: Гроддекит
Литература: 57, 97, 153, 188, 192, 193

Химический состав

Типичная окисная формула: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}] \cdot 24H_2O$
Пределы изменения состава: Na, Ca $\gg$ K; Si/Al = 1,9—2,46

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,03 г/см³
Пространственная группа:	$P6_3/mmc$	Объем элементарной ячейки:	1647 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}75$ Å $c = 10{,}05$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.13

Структурные свойства

Каркас: Рис. 2.62. Упаковка параллельных двойных 6-членных колец, соединенных наклонными 4-членными кольцами в последовательности ABAB...
В. С. Е.: D6R
Тип полостей: 14-гранники 2-го типа
Свободный объем: 0,44 см³/см³
Плотность каркаса: 1,46 г/см³
Система каналов: Рис. 2.32, *б*. Трехмерная, каналы $\parallel$ осям *c* и *a*. Большие каналы $\parallel$ *c* и, по-видимому, перекрываются сдвигами решетки

Гидратированный цеолит

Размеры окон: 7,0 Å в 12-членных кольцах $\perp c$, 3,6 × 3,9 Å в 8-членных кольцах $\perp a$
Локализация катионов: В центрах D6R по 2 на элементарную ячейку
Локализация H_2O: По-видимому, в каналах

Дегидратированный цеолит

Размеры окон: Неизвестны
Локализация катионов: Неизвестна
Влияние дегидратации: Стабилен
Наибольшие адсорбируемые молекулы: C_3H_8
Кинетический диаметр σ: 4,3 Å

Таблица 2.26

Гоннардит

Структурная группа: 5
Другое название: Ранит
Литература: 183, 194

Химический состав

Типичная окисная формула: $0{,}5Na_2O, 0{,}5CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3{,}5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $Na_4Ca_2[(AlO_2)_8(SiO_2)_{12}] \cdot 14H_2O$
Пределы изменения состава: Небольшие количества Mg и K

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбическая	Плотность:	2,25 г/см^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}19$ Å $b = 13{,}32$ Å $c = 6{,}55$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.14

Структурные свойства

Каркас: Рис. 2.69. Аналогичен томсониту, но Al распределен в единицах 4-1, как в натролите
В. С. Е.: Единицы 4-1 $[Al_2Si_3O_{10}]$
Свободный объем: 0,31 см^3/см^3
Плотность каркаса: 1,74 г/см^3
Система каналов: Рис. 2.30. Двумерная, каналы $\perp$ оси c

Гидратированный цеолит

Размеры окон: Как в томсоните
Локализация катионов: Неизвестна
Локализация H_2O: Вероятно, в каналах с катионами

Дегидратированный цеолит

Размер окон: Неизвестен

Таблица 2.27

Дакиардит

Структурная группа: 6
Литература: 162, 182

Химический состав

Типичная окисная формула: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7{,}6SiO_2 \cdot 4{,}8H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $Na_5[(AlO_2)_5(SiO_2)_{19}] \cdot 12H_2O$
Пределы изменения состава: Другие катионы: Na, K, Ca, Mg

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,16 г/см^3
Пространственная группа:	$C2/m$	Объем элементарной ячейки:	1384 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 18{,}73$ Å $b = 7{,}54$ Å $c = 10{,}30$ Å $\beta = 107° 54'$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.15

Структурные свойства

Каркас: Рис. 2.76. Цепи из 5-членных колец, соединенные 4-членными кольцами
В. С. Е.: Единицы 5-1
Свободный объем: 0,32 см^3/см^3
Плотность каркаса: 1,72 г/см^3
Система каналов: Рис. 2.30. Двумерная, каналы ∥ осям c и b

Гидратированный цеолит

Размеры окон: 3,7 × 6,7 Å в 8-членных кольцах;
3,6 × 4,8 Å в 10-членных кольцах

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации: По-видимому, стабилен

Таблица 2.28

Жисмондин

Структурная группа: 1
Литература: 75, 76

Химический состав

Типичная окисная формула:	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_8] \cdot 16H_2O$
Пределы изменения состава:	Si/Al = 1,12—1,49; некоторое количество K

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,27 г/см³
Пространственная группа:	$P2_1/C$	Объем элементарной ячейки:	1046 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 9{,}84$ Å $b = 10{,}02$ Å $c = 10{,}62$ Å $\beta = 92° 25'$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.16

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.36. Цепи из 4-членных колец с ориентацией тетраэдров UUDD. Цепи ‖ осям *a* и *b*. Упорядоченное расположение Al в каркасе
В. С. Е.:	S4R
Свободный объем:	0,46 см³/см³
Плотность каркаса:	1,52 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.33, *б*. Трехмерная, пересекающиеся каналы ‖ осям *a* и *b*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	В 8-членных кольцах, 3,1 × 4,4 Å ⊥ оси *a*; 2,8 × 4,9 Å ⊥ оси *b*
Локализация катионов:	В местах пересечения каналов в координации с $4H_2O$ и 2 O каркаса
Локализация H_2O:	В координации с Ca^{2+}; $H_2O/Ca^{2+} = 4$

Дегидратированный цеолит

Размеры окон:	Неизвестны
Локализация катионов:	Неизвестна
Влияние дегидратации:	Стабилен до 250 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	H_2O
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.29

Клиноптилолит

Структурная группа: 7
Литература: 179—181

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(Na_2, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$
Пределы изменения состава:	Присутствуют также Ca, K, Mg; Na, K $\gg$ Ca; Si/Al = 4,25—5,25

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,16 г/см^3
Пространственная группа:	*I2/m*	Объем элементарной ячейки:	2100 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 7{,}41$ Å $b = 17{,}89$ Å $c = 15{,}85$ Å $\beta = 91°\,29'$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.18

Структурные свойства

Каркас:	Не изучен, возможно, аналогичен гейландиту
Свободный объем:	0,34 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,71 г/см^3
Влияние дегидратации:	Очень стабилен, на воздухе до 700 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	O_2
Кинетический диаметр σ:	3,5 Å

Таблица 2.30

Левинит

Структурная группа: 2
Литература: 97, 192

Химический состав

Типичная окисная формула:	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{12}] \cdot 18H_2O$
Пределы изменения состава:	Ca $\gg$ Na, K; Si/Al = 1,59—1,83

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбоэдрическая	Плотность:	2,14 г/см^3

Продолжение табл. 2.30

Пространственная группа:	$R3m$	Объем элементарной ячейки:	1150 Å^3 (ромб.)
Параметры элементарной ячейки:	$a = 10{,}75$ Å $\alpha = 76° 25'$		3450 Å^3 (гекс.)
Гексагональная:	$a = 13{,}32$ Å $c = 22{,}51$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.19

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.45. Соединение параллельных 6-членных колец в последовательности AABCCABBC...
В. С. Е.:	S6R, D6R
Тип полостей:	Эллипсоидальные, 7—9 Å
Свободный объем:	0,40 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,54 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.32, *г*. Двумерная, каналы $\perp$ оси *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	3,2 × 5,1 Å в 8-членных кольцах $\parallel$ оси *c*; 2,6 Å в 6-членных кольцах $\perp$ оси *c*
Локализация катионов:	Неизвестна
Локализация H_2O:	Неизвестна

Дегидратированный цеолит

Размеры окон:	Согласно адсорбционным данным, ~3,3 А
Локализация катионов:	Неизвестна
Влияние дегидратации:	Стабилен, дегидратируется обратимо
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	N_2, O_2
Кинетический диаметр σ:	3,6 Å

Таблица 2.31

Ломонтит

Структурная группа:	1
Другие названия:	Леонгардит (частично дегидратированный)
Литература:	32, 82, 83

Химический состав

Типичная окисная формула: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$

Идеализированный состав элемен-

Продолжение табл. 2.31

тарной ячейки:	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}]\cdot 16H_2O$
Пределы изменения состава:	K, Na; Si/Al = 1,75—2,28

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,30 г/см³
Пространственная группа:	*Am*	Объем элементарной ячейки:	1390 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 14{,}90$ Å $b = 13{,}17$ Å $c = 7{,}50$ Å $\beta = 111° 30'$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.20

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.40. 4-членные кольца, параллельные [120] и соединенные тетраэдрами AlO_4
В. С. Е.:	S4R
Свободный объем:	0,34 см³/см³
Плотность каркаса:	1,77 г/см³
Система каналов:	Одномерная, каналы ∥ оси *a*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	4,6 × 6,3 Å в искаженных 10-членных кольцах
Локализация катионов:	В координации с 4 O и 2 H_2O

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации:	Ступенчатая дегидратация
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	H_2O, NH_3 после дегидратации при 200°
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.32

Цеолит лосод

Структурная группа:	2
Литература:	101

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 3{,}13H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 19H_2O$

Продолжение табл. 2.32

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,154 г/см^3
Пространственная группа:	$P6_3/mmc$	Объем элементарной ячейки:	1520,6 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 12{,}906$ Å $c = 10{,}541$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.63

Структурные свойства

Каркас:	6-членные кольца, соединенные в последовательности ABAC...
В. С. Е.:	S6R
Тип полостей:	ε и 17-гранники
Свободный объем:	0,33 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,58 г/см^3

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	~2,2 Å в 6-членных кольцах
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	H_2O

Таблица 2.33

Мезолит

Структурная группа: 5
Литература: 158, 198, 199

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(Na_2, CaO)\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2\cdot 2{,}7H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{16}Ca_{16}[(AlO_2)_{48}(SiO_2)_{72}]\cdot 64H_2O$
Пределы изменения состава:	$Ca/Na \geqslant 1$; $Si/Al = 1{,}44$—$1{,}58$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбическая	Плотность:	2,26 г/см^3
Пространственная группа:	$Fdd2$	Объем элементарной ячейки:	6814 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 18{,}43$ Å $b = 56{,}45$ Å $c = 6{,}55$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.21

Продолжение табл. 2.33

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.67, *б*. Аналогичен натролиту, упорядоченное расположение Si и Al
В. С. Е.:	Единицы 4-1
Свободный объем:	0,30 $см^3/см^3$
Плотность каркаса:	1,75 $г/см^3$
Система каналов:	Рис. 2.30. Аналогична натролиту
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	2,6 × 3,9 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	В каналах вместе с H_2O
Дегидратированный цеолит	
Влияние дегидратации:	Нестабилен, структура изменяется при 300 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	H_2O
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.34

Морденит

Структурная группа:	6
Другие названия:	Птилолит, ардунит, флокит, деекит
Литература:	89, 159, 161

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$
Пределы изменения состава:	Si/Al = 4,17—5,0; Na, Ca > K

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбическая	Плотность:	2,13 $г/см^3$
Пространственная группа:	*Cmcm*	Объем элементарной ячейки:	2794 $Å^3$
Параметры элементарной ячейки:	$a = 18{,}13$ Å $b = 20{,}49$ Å $c = 7{,}52$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.22

Продолжение табл. 2.34

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.74. Сложные цепи из 5-членных колец, соединенные 4-членными кольцами. Цепи состоят из колец по 5 тетраэдров SiO_4 и отдельных тетраэдров AlO_4
В. С. Е.:	Единицы 5-1
Свободный объем:	0,28 $см^3/см^3$
Плотность каркаса:	1,70 $г/см^3$
Система каналов[a]:	Рис. 2.30, *а*. Большие каналы ∥ оси *c*, каналы с минимальным диаметром 2,8 Å ∥ оси *b*
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	6,7 × 7,0 Å в 12-членных кольцах ⊥ оси *c*; 2,9 × 5,7 Å в 8-членных кольцах ⊥ оси *b*
Локализация катионов:	4 иона Na^+ в сужениях с диаметром 2,8 Å в каналах ∥ оси *b*
Локализация H_2O:	Неизвестна
Дегидратированный цеолит	
Размеры окон:	Вероятно, не изменяются
Локализация катионов:	Неизвестна
Влияние дегидратации:	Очень стабилен
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	C_2H_4
Кинетический диаметр σ:	3,9 Å

[a] Исходя из данных работы [159], многие авторы принимают для морденита размеры больших каналов 5,9×7,0 Å и малых каналов—3,9×4,7 Å.—*Прим. перев.*

Таблица 2.35

Морденит широкопористый

Структурная группа:	6
Другие названия:	Зеолон
Литература:	160

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 9—10SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{8,7}[(AlO_2)_{8,7}(SiO_2)_{39,3}] \cdot 24H_2O$
Пределы изменения состава:	$Si/Al = 4,5—5$

Продолжение табл. 2.35

Кристаллографические данные

Рентгеноструктурные данные: Табл. 4.68

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.74. Аналогичен морденито, большие каналы открыты
В. С. Е.:	Единицы 5-1
Свободный объем:	0,28 $см^3/см^3$
Плотность каркаса:	1,7 $г/см^3$
Система каналов:	Рис. 2.30, *а*. Двумерная, каналы ∥ осям *b* и *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	6,7 × 7,0 Å в 12-членных кольцах ⊥ оси *c*
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	C_6H_6
Кинетический диаметр σ:	6,2 Å

Таблица 2.36

Натролит

Структурная группа:	5
Другое название:	Элагит
Литература:	158, 198, 200, 201

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}] \cdot 16H_2O$
Пределы изменения состава:	Si/Al = 1,44—1,58; H_2O/Na = 1; Ca, K очень мало

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбическая	Плотность:	2,23 $г/см^3$
Пространственная группа:	*Fdd*2	Объем элементарной ячейки:	2250 $Å^3$
Параметры элементарной ячейки:	*a* = 18,30 Å *b* = 18,63 Å *c* = 6,60 Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.23

Продолжение табл. 2.36

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.67, *б*. Соединенные цепи из 4-1 единиц. Упорядоченное расположение атомов Si и Al
В. С. Е.:	Единицы 4-1 ($Al_2Si_3O_{10}$)
Свободный объем:	0,23 $см^3/см^3$
Плотность каркаса:	1,76 $г/см^3$
Система каналов:	Рис. 2.30, *б*. Двумерная, каналы $\perp$ оси *c*
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	2,6 × 3,9 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	В каналах координируются с 2 H_2O и 4 кислородами каркаса
Локализация H_2O:	В каналах координируются с кислородом каркаса и катионами
Дегидратированный цеолит	
Размеры окон:	Неизвестны
Локализация катионов:	Неизвестна
Влияние дегидратации:	Каркас сжимается в результате вращения цепей
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	NH_3
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.37

Цеолит омега (Ω)

Структурная группа: 2
Литература: 98, 205

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(Na, TMA)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{6,8}TMA_{1,6}[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}] \cdot 21H_2O$
Пределы изменения состава:	Si/Al = 2,5—6,0; Na/Al = 0,5—1,5; TMA/Al = 0—0,7

Продолжение табл. 2.37

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,16 г/см^3
Пространственная группа:	$P6/mmm$	Объем элементарной ячейки:	2160 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 18{,}15$ Å $c = 7{,}59$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.72

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.46. 14-гранные гмелинитовые ячейки, соединенные кислородными мостиками в колонны || оси *c*
В. С. Е.:	S6R, D12R
Тип полостей:	14-гранники 2-го типа
Свободный объем:	0,38 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,65 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.32, *б*. Одномерная, каналы || оси *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	7,5 Å в 12-членных кольцах
Локализация катионов:	ТМА в 14-гранных полостях, Na^+ между ячейками, координаты: (0, 1/2, 1/4)

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации:	Стабилен до 750 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	$(C_4F_9)_3N$
Кинетический диаметр σ:	10 Å

Таблица 2.38

Оффретит

Структурная группа:	2
Литература:	90, 91, 93, 192, 204

Химический состав

Типичная окисная формула:	$0{,}28MgO$, $0{,}41CaO$, $0{,}26K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}98SiO_2 \cdot 5{,}9H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$(K_2, Ca, Mg)_{2{,}5}[(AlO_2)_5(SiO_2)_{13}] \cdot 15H_2O$
Пределы изменения состава:	Щелочноземельных катионов больше, чем щелочных

Продолжение табл. 2.38

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,13 г/см
Пространственная группа:	$P6m2$	Объем элементарной ячейки:	1160 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}291 \mp 0{,}002$ Å $c = 7{,}582 \pm 0{,}006$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.24

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.44. 6-членные кольца $\perp$ оси c, соединенные в последовательности AABAAB... Колонны из ε-ячеек и единиц D6R $\parallel$ оси c
В. С. Е.:	D6R, S6R
Тип полостей:	ε и 14-гранники 2-го типа
Свободный объем:	0,40 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,55 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.32, *б*. Каналы параллельны осям a и c

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	3,6 × 5,2 Å вдоль оси a; 6,4 Å вдоль оси c
Локализация катионов:	K^+ в ε-ячейках не обменивается, Ca^{2+} в D6R, Mg^{2+} в 14-гранных ячейках
Локализация H_2O:	10 молекул координируются с катионами; 5 молекул подвижны в больших каналах

Дегидратированный цеолит

Размеры окон:	Неизвестны
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Циклогексан
Кинетический диаметр σ:	6 Å

Таблица 2.39

Полингит

Структурная группа: 1
Литература: 81, 207

Химический состав

Идеализированный состав элементарной ячейки: $(K_2, Na_2, Ca, Ba)_{76}[(AlO_2)_{152}(SiO_2)_{520}] \cdot 700H_2O$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	2,209 г/см^3
Пространственная группа:	*Im3m*	Объем элементарной ячейки:	43 218 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 35{,}09$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.25

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.38, 2.39. Вдоль осей 4-го порядка расположены многогранники в последовательности α, δ, γ, δ, γ, δ, α...
В. С. Е.:	S4R
Тип полостей:	α, γ, δ
Свободный объем:	0,49 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,54 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.31, *б*. Трехмерная, каналы ‖ осям *a*
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	3,9 Å в 8-членных кольцах
Локализация H_2O:	Неизвестна
Дегидратированный цеолит	
Локализация катионов:	Неизвестна
Влияние дегидратации:	Стабилен по крайней мере до 250 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Kr
Кинетический диаметр σ:	3,6 Å

Таблица 2.40

Сколецит

Структурная группа: 5
Литература: 158, 198, 199, 209

Химический состав

Типичная окисная формула: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $Ca_8[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}] \cdot 24H_2O$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,27 г/см³
Пространственная группа:	*Cc* *A a*	Объем элементарной ячейки:	2308 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 18{,}53$ 9,85 Å $b = 18{,}99$ 18,98 Å $c = 6{,}56$ 6,52 Å $\beta = 90°39'$ 110°6′	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.26

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.67, *б*. Аналогичен натролиту, упорядоченное расположение Al и Si
В. С. Е.:	Единицы 4-1 ($Al_2Si_3O_{10}$)
Свободный объем:	0,31 см³/см³
Плотность каркаса:	1,75 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.30, *б*. Аналогична натролиту

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	2,6 × 3,9 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	Координируются с 3 H_2O и 4 атомами кислорода каркаса
Локализация H_2O:	В каналах; 8 молекул занимают вакантные катионные положения, 16 — локализованы, как в натролите

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации:	Нестабилен, структура сжимается
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	H_2O
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.41

Стильбит

Структурная группа: 7
Другие названия: Форезит, эпидесмин, десмин
Литература: 169, 170, 210, 211

Химический состав

Типичная окисная формула: $(Na_2Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5{,}2SiO_2 \cdot 7H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $Na_2Ca_4[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{26}] \cdot 28H_2O$
Пределы изменения состава: Может содержать K; Si/Al = 2,47—3,85.
Стеллерит: Si/Al = 3,4—3,5

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,16 г/см³
Пространственная группа:	*C2/m*	Объем элементарной ячейки:	2179 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}64$ Å $b = 18{,}24$ Å $c = 11{,}27$ Å $\beta = 128°$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.27

Структурные свойства

Каркас: Рис. 2.84. Конфигурация из 4- и 5-членных колец, соединенных в слои
В. С. Е.: Единицы 4-4-1
Свободный объем: 0,39 см³/см³
Плотность каркаса: 1,64 г/см³
Система каналов: Рис. 2.30. Двумерная, каналы ∥ осям *a* и *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон: 4,1 × 6,2 Å в искаженных 10-членных кольцах ⊥ оси *a*; 2,7 × 5,7 Å в 8-членных кольцах ⊥ оси *c*
Локализация катионов: Ca^{2+} в местах пересечения каналов в координации с 8 H_2O, Na^+ координируется с 4 H_2O и 2 O каркаса
Локализация H_2O: Координируется с катионами в каналах

Дегидратированный цеолит

Размеры окон: Неизвестны
Влияние дегидратации: Структура изменяется при 120 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы: H_2O, NH_3 после дегидратации при 200 °C
Кинетический диаметр σ: 2,6 Å
Стеллерит стабилен при 250 °C, адсорбирует CO_2, σ = 3,3 Å

Таблица 2.42

Томсонит

Структурная группа:	5
Другие названия:	Фароэит
Литература:	183, 194, 198, 212

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(Na_2, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2{,}4H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_4Ca_8[(AlO_2)_{20}(SiO_2)_{20}] \cdot 24H_2O$
Пределы изменения состава:	Si/Al = 1,0—1,1; в фароэите Na/Ca = 1, в гоннардите Si/Al = 1,5

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбическая	Плотность:	2,3 г/см³
Пространственная группа:	*Pnn*2	Объем элементарной ячейки:	2253 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}07$ Å $b = 13{,}08$ Å $c = 13{,}18$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.28

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.69. Соединение цепей из единиц 4-1 с упорядоченным расположением Si и Al
В. С. Е.:	Единицы 4-1 $[Al_{2,5}Si_{2,5}O_{10}]$
Свободный объем:	0,32 см³/см³
Плотность каркаса:	1,76 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.30. Двумерная, $\perp$ оси *c*
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	2,6 × 3,9 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	8 в координации с 3 H_2O и 4 O решетки, остальные в восьмерной координации
Локализация H_2O:	Цепи в каналах
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	NH_3
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.43

Ферриерит

Структурная группа: 6
Литература: 163, 164, 181

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(Na_2, Mg)O \cdot Al_2O_3 \cdot 11{,}1SiO_2 \cdot 6{,}5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{1,5}Mg_2[(AlO_2)_{5,5}(SiO_2)_{30,5}] \cdot 18H_2O$
Пределы изменения состава:	Si/Al до 3,8; содержит некоторое количество Fe^{3+}, а также K и Ca; H_2O до 23 молекул

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбическая	Плотность:	2,13—2,14 г/см^3
Пространственная группа:	*Immm*	Объем элементарной ячейки:	2027 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 19{,}16$ Å $b = 14{,}13$ Å $c = 7{,}49$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.29

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2,77, 2.78. Сложные цепи из 5-членных колец, ‖ оси *c* и соединенные 4-членными кольцами
В. С. Е.:	Единицы 5-1
Свободный объем:	0,28 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,76 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.30. Двумерная, каналы ‖ осям *c* и *b*
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	4,3 × 5,5 Å в 10-членных кольцах; 3,4 × × 4,8 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	Ионы Mg^{2+} в центрах полостей в виде комплексов $Mg(H_2O)_6^{2+}$
Локализация H_2O:	В гидратной сфере ионов Mg^{2+}
Дегидратированный цеолит	
Локализация катионов:	Неизвестна
Влияние дегидратации:	Стабилен
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	C_2H_4
Кинетический диаметр σ:	3,9 Å

Таблица 2.44

Филлипсит

Структурная группа: 1
Другие названия: Уэллсит
Литература: 74, 208

Химический состав

Типичная окисная формула: $(Ca, K_2, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}4SiO_2 \cdot 4H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $(Ca, K_2, Na_2)_5[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}] \cdot 20H_2O$
Пределы изменения состава: Si/Al = 1,7—2,4; Ba найден в уэллсите, K содержится во всех образцах

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбическая	Плотность:	2,15 г/см³
Пространственная группа:	*B2mb*	Объем элементарной ячейки:	2022 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 9{,}96$ Å $b = 14{,}25$ Å $c = 14{,}25$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.30

Структурные свойства

Каркас: Рис. 2.35. 4-членные кольца типа UUDD, соединенные в цепи, ‖ оси *a*
В. С. Е.: S4R
Свободный объем: 0,31 см³/см³
Плотность каркаса: 1,58 г/см³
Система каналов: Трехмерная, каналы ‖ осям *a*, *b*, *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон: 4,2 × 4,4 А, 2,8 × 4,8 Å и 3,3 Å в 8-членных кольцах ⊥ осям *a*, *b* и *c* соответственно
Локализация катионов: В каналах координируются с H_2O и каркасом
Локализация H_2O: Координируется с катионами

Дегидратированный цеолит

Размеры окон: Неизвестны
Влияние дегидратации: Структура разрушается при 200 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы: H_2O
Кинетический диаметр σ: 2,6 Å

Таблица 2.45

Фожазит

Структурная группа: 4
Литература: 59, 123, 125, 131—133, 187—190

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(Na_2, Ca, Mg, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}5SiO_2 \cdot 7H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{12}Ca_{12}Mg_{11}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}] \cdot 235H_2O$
Пределы изменения состава:	K и Mg содержатся в переменных количествах

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	1,91 г/см³
Пространственная группа:	*Fd3m*	Объем элементарной ячейки:	15014 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 24{,}67$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.31

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2. 54. Решетка алмазного типа, построенная из усеченных октаэдров, соединенных через двойные 6-членные кольца. 8 больших полостей (диаметр ~13 Å) в элементарной ячейке
В. С. Е.:	D6R, 16/э. я.
Тип полостей:	β 8/э. я., 26-гранник 2-го типа
Свободный объем:	0,47 см³/см³
Плотность каркаса:	1,27 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.33. Трехмерная, каналы ‖ направлениям [110]

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	7,4 Å в 12-членных кольцах; 2,2 Å в 6-членных кольцах
Локализация катионов:	См. табл. 2.11
Локализация H_2O:	4 молекулы в каждой β-полости

Дегидратированный цеолит

Локализация катионов:	См. табл. 2.11
Влияние дегидратации:	Стабилен, дегидратация обратимая
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	$(C_2F_5)_3N$
Кинетический диаметр σ:	8,0 Å

Таблица 2.46

Шабазит

Структурная группа: 4
Литература: 143, 150, 152, 178

Химический состав

Типичная окисная формула:	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 6{,}5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O$
Пределы изменения состава:	Na, K; Si/Al = 1,6—3

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбоэдрическая	Плотность:	2,05—2,10 г/см³
Пространственная группа:	$R\bar{3}m$	Объем элементарной ячейки:	822 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 9{,}42$ Å $\beta = 94°\,28'$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.32
Гексагональная:	$a = 13{,}78$ Å $c = 15{,}06$ Å		

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.60. D6R-единицы, соединенные наклонными 4-членными кольцами в последовательности ABCABC
В. С. Е.:	D6R
Тип полостей:	Эллипсоидальные, 6,7 × 10 Å
Свободный объем:	0,47 см³/см³
Плотность каркаса:	1,45 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.32, *а*. Трехмерная
Гидратированный цеолит	
Размер окон:	3,7 × 4,2 Å в 8-членных кольцах; 2,6 Å в 4-членных кольцах
Локализация катионов:	В полостях координируются с 4 H_2O
Локализация H_2O:	В полостях, по 5 молекул на ион Ca^{2+}
Дегидратированный цеолит	
Размер окон:	3,1 × 4,4 Å
Локализация катионов:	0,6 Ca^{2+} в местах S_I; 0,35 Ca^{2+} в местах S_{II}; 1/16 Ca^{2+} в местах S_{III}
Влияние дегидратации:	Некоторое искажение каркаса
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Нормальные парафины
Кинетический диаметр σ:	4,3 Å

Таблица 2.47

Эдингтонит

Структурная группа: 5
Литература: 183—186

Химический состав

Типичная окисная формула:	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_6] \cdot 8H_2O$
Пределы изменения состава:	Может содержать немного ионов Ca, Na, K

Кристаллографические данные

Симметрия:	Ромбическая	Плотность:	2,75 г/см³
Пространственная группа:	*P*222	Объем элементарной ячейки:	598 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 9{,}54$ Å $b = 9{,}65$ Å $c = 6{,}50$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.33

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.70. Соединенные цепи из единиц 4-1. Упорядоченное расположение Al и Si; Si/Al = 1,5
В. С. Е.:	Единицы 4-1 $[Al_2Si_3O_{10}]$
Свободный объем:	0,36 см³/см³
Плотность:	1,68 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.30. Двумерная, каналы $\perp$ оси *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	3,5 × 3,9 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	В полостях, в координации с 2 H_2O и 6 атомами кислорода каркаса
Локализация H_2O:	Двойные цепи в каждом канале

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации:	Стабилен при 250 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	H_2O
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.48

Эпистильбит

Структурная группа: 6
Литература: 165, 166

Химический состав

Типичная окисная формула: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 5{,}3H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{18}] \cdot 16H_2O$
Пределы изменения состава: Содержит также Na, K; Si/Al = = 2,58—3,02

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,21 г/см³
Пространственная группа:	$C2/m$	Объем элементарной ячейки:	1354 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 9{,}08$ Å $b = 17{,}74$ Å $c = 10{,}25$ Å $\beta = 124{,}54°$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.34

Структурные свойства

Каркас: Рис. 2.79. Соединение цепей из 5-членных колец вдоль оси *a*, слои тетраэдров ‖ плоскостям [010]. Частично упорядоченное распределение Al в тетраэдрах
В. С. Е.: Единицы 5-1
Свободный объем: 0,25 см³/см³
Плотность каркаса: 1,76 г/см³
Система каналов: Рис. 2.30. Двумерная, каналы ‖ осям *a* и *c* В местах пересечения — эллипсоидальные полости размером 3,7 × 8,4 Å

Гидратированный цеолит

Размеры окон: 3,2 × 5,3 Å в 10-членных кольцах; 3,7 × × 4,4 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов: На стенках полостей координируются с водой и кислородом каркаса
Локализация молекул H_2O: Центральная часть полостей

Дегидратированный цеолит

Размер окон: Неизвестен
Локализация катионов: Неизвестна
Влияние дегидратации: Стабилен в вакууме при 250 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы: H_2O
Кинетический диаметр σ: 2,6 Å

Таблица 2.49

Эрионит

Структурная группа: 2
Литература: 88—92

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(Ca, Mg, Na_2, K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$(Ca, Mg, Na_2, K_2)_{4,5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 27H_2O$
Пределы изменения состава:	Si/Al = 3—3,5. Щелочных ионов больше, чем щелочноземельных; возможны Fe^{3+} в тетраэдрах

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,02 г/см³
Пространственная группа:	$P6_3/mmc$	Объем элементарной ячейки:	2300 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}26$ Å $c = 15{,}12$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.35

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.42. Параллельные 6-членные кольца, соединенные в последовательности AABAAC. Вдоль оси *c* колонны из последовательно соединенных ячеек ε-D6R-ε; колонны соединены 6-членными кольцами
В. С. Е.:	S6R и D6R
Тип полостей:	ε, 23-гранники
Свободный объем:	0,35 см³/см³
Плотность каркаса:	1,51 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.32, *в*. Трехмерная, ⊥ оси *c*; одномерная, 2,5 Å, ∥ оси *c*

Гидратированный цеолит

Размер окон:	3,6 × 5,2 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	В ε-ячейках

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации:	Стабилен
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Нормальные парафины
Кинетический диаметр σ:	4,3 Å

Таблица 2.50

Югаваралит

Структурная группа: 1
Литература: 84—87

Химический состав

Типичная окисная формула:	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 4H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}] \cdot 8H_2O$
Пределы изменения состава:	Содержит некоторое количество Na

Кристаллографические данные

Симметрия:	Моноклинная	Плотность:	2,20 г/см³
Пространственная группа:	P_c	Объем элементарной ячейки:	882 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 6{,}73$ Å $b = 13{,}95$ Å $c = 10{,}03$ Å $\beta = 111° 31'$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 3.36

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.41. 4-членные кольца соединяются, образуя 5- и 8-членные кольца
В. С. Е.:	S4R
Свободный объем:	0,27 см³/см³
Плотность каркаса:	1,81 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.30. Двумерная, каналы ‖ осям *a* и *c*

Гидратированный цеолит

Размер окон:	3,6 × 2,8 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	На стенках полостей в местах пересечения каналов координируются с 4 H_2O и 4 O решетки

Дегидратированный цеолит

Размер окон:	Неизвестен
Локализация катионов:	Неизвестна
Влияние дегидратации:	При 400 °C образует другую структуру
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Неизвестны
Кинетический диаметр σ:	Неизвестен

Таблица 2.51

Цеолит А

Структурная группа: 3
Литература: 102, 103, 105—112, 115, 172

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4{,}5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$ — псевдоячейка; реальная ячейка в 8 раз больше
Пределы изменения состава:	$Si/Al = \sim 0{,}7—1{,}2$; окклюзия $NaAlO_2$ в β-полостях

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	1,99 г/см³
Пространственная группа:	*Pm3m* (*Fm3c* для реальной ячейки)	Объем элементарной ячейки:	1870 Å³ (псевдоячейка)
Параметры элементарной ячейки:	$a = 12{,}32$ Å (псевдоячейка); $a = 24{,}64$ Å (реальная ячейка)	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.27

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.48. Кубическая решетка из β-ячеек, соединенных двойными 4-членными кольцами
В. С. Е.:	D4R
Свободный объем:	0,47 см³/см³
Плотность каркаса:	1,27 г/см³
Тип полостей:	α, β
Система каналов:	Рис. 2.31, *а*. Трехмерная, каналы ‖ направлениям [100] (4,2 Å) и [111] (2,2 Å — минимальный диаметр)
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	2,2 Å в β-ячейках; 4,2 Å в α-ячейках
Локализация катионов:	8 в местах S_I на 6-членных кольцах; 4 катиона с молекулами H_2O в 8-членных кольцах[a]

Продолжение табл. 2.51

Локализация H_2O:	Додекаэдры в α-полостях и 4 молекулы в β-полостях
Дегидратированный цеолит	
Размеры окон:	4,2 Å
Локализация катионов:	8 S_I в 6-членных кольцах; 3 S_{II} в 8-членных кольцах; 1 S_{III} на 4-членных кольцах
Влияние дегидратации:	На каркас не влияет
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	C_2H_4 при комнатной температуре; O_2 при —183°
Кинетический диаметр σ:	3,9 и 3,6 Å

[a] На элементарную ячейку цеолита А приходится три 8-членных кольца, и в них не может расположиться больше 3 катионов. Четвертый катион в гидратированных образцах, по-видимому, не локализован. —*Прим. перев.*

Таблица 2.52

Цеолит N-A

Структурная группа: 3
Литература: 116

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(Na, TMA)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}8SiO_2 \cdot 7H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_4TMA_3[(AlO_2)_7(SiO_2)_{17}] \cdot 21H_2O$
Пределы изменения состава:	Na/Al до 0,9; Si/Al = 1,25—3,75

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Объем элементарной ячейки:	1780 Å^3
Пространственная группа:	$Pm3m$	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.28
Параметры элементарной ячейки:	$a = 12{,}12$ Å		

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.48. Аналогичен цеолиту А
В. С. Е.:	D4R
Свободный объем:	0,5 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,3 г/см^3
Тип полостей:	α, β
Система каналов:	Рис. 2.31, *а*. Трехмерная, каналы ‖ [100]

Продолжение табл. 2.52

Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	4,2 Å в α-полостях
Локализация катионов:	Места S_I и S_{II}; ионы ТМА не обмениваются в обычных условиях
Дегидратированный цеолит	
Локализация катионов:	Вероятно, в местах S_I
Влияние дегидратации:	Стабилен на воздухе до 700 °С; при прокаливании удаляются ионы ТМА
Локализация молекул воды:	После разложения ионов ТМА свободный объем увеличивается от 0,3 до 0,5 $см^3/см^3$
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Нормальные парафины
Кинетический диаметр σ:	4,3 Å

[a] ТМА—тетраметиламмоний $(CH_3)_4N^+$.

Таблица 2.53

Цеолит F (Линде)

Структурная группа:	Неизвестна
Литература:	41

Химический состав

Типичная окисная формула:	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2{,}9H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$K_{11}[(AlO_2)_{11}(SiO_2)_{11}] \cdot 16H_2O$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Тетрагональная	Плотность:	2,28 г/$см^3$
Параметры элементарной ячейки:	$a = 10{,}4$ Å	Объем элементарной ячейки:	1490 $Å^3$
	$c = 13{,}9$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.43

Структурные свойства

Свободный объем:	0,31 $см^3/см^3$
Плотность каркаса:	1,47 г/$см^3$
Влияние дегидратации:	Стабилен при 350 °С
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	SO_2
Кинетический диаметр σ:	3,6 Å

Таблица 2.54

Цеолит K, Ba-G

Структурная группа: 4
Литература: 157

Химический состав

Типичная окисная формула:	$0{,}15K_2O \cdot 0{,}85BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}14SiO_2 \cdot 2{,}6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$K_{2,7}Ba_{7,65}[(AlO_2)_{18}(SiO_2)_{18}] \cdot 23H_2O$
Пределы изменения состава:	Si/Al = до 2,7

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,46 г/см³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 18{,}70$ Å	Объем элементарной ячейки:	2271 Å³
	$c = 7{,}50$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.49

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.64. Аналогичен каркасу цеолита L
В. С. Е.:	D6R, S4R
Тип полостей:	ε
Свободный объем:	0,29 см³/см³
Плотность каркаса:	1,57 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.32, *б*. Одномерная, каналы ‖ оси *c*

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	7,1 × 7,8 Å в 12-членных кольцах
Локализация катионов:	В ε-ячейках, между ε-ячейками и в каналах
Локализация H_2O:	В каналах

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации:	Стабилен до 800 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Не меньше неопентана
Кинетический диаметр σ:	6,2 Å

Таблица 2.55

Цеолит H

Структурная группа: Неизвестна
Другие названия: K-I
Литература: 43

Химический состав

Типичная окисная формула: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $K_{14}[(AlO_2)_{14}(SiO_2)_{14}] \cdot 28H_2O$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,18 г/см³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}47$ Å	Объем элементарной ячейки:	2082 Å³
	$c = 13{,}25$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.50

Структурные свойства

Свободный объем: 0,39 см³/см³
Плотность каркаса: 1,35 г/см³
Влияние дегидратации При 200 °C нестабилен

Таблица 2.56

Цеолит L

Структурная группа: 4
Литература: 59, 61, 157, 197

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(K_2, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 22H_2O$
Пределы изменения состава	$K \gg Na$; $Si/Al = 2{,}6—3{,}5$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,11 г/см³
Пространственная группа:	*P6/mmm*	Объем элементарной ячейки:	2205 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 18{,}4$ Å $c = 7{,}5$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.60

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.64. Колонны из канкринитовых ячеек и двойных 6-членных колец, соединенные кислородными мостиками, образуют плоские 12-членные кольца
В. С. Е.:	D6R и S4R
Тип полостей:	ε
Свободный объем:	0,32 см³/см³
Плотность каркаса:	1,61 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.32, *б*. Одномерная, ‖ оси *c*, без сдвигов решетки
Гидратированный цеолит	
Размер окон:	7,1 Å в 12-членных кольцах
Локализация катионов:	4 типа: A в D6R, B в ε-ячейках, C между ε-ячейками, D на стенках каналов
Локализация H_2O:	Слабо связана в кластеры в каналах
Дегидратированный цеолит	
Размер окон:	Не изменяется
Локализация катионов:	Неизвестна. Катионы из мест D смещаются в места E
Влияние дегидратации:	Стабилен на воздухе до 850 °C
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	$(C_4H_9)_3N$ и $(C_4F_9)_3N$, медленно при 50 °C
Кинетический диаметр σ:	8,1 Å

Таблица 2.57

Цеолит P-L

Структурная группа: 4
Литература: 37

Химический состав

Идеализированный состав элементарной ячейки: $K_{23}[(AlO_2)_{33}(SiO_2)_{26}(PO_2)_{13}]\cdot 42H_2O$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,21 г/см³
Пространственная группа:	*P6cc* или *P6/mcc*	Объем элементарной ячейки:	4576 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 18{,}75$ Å $c = 15{,}03$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.62

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.64. Аналогичный цеолиту L с упорядоченным расположением P и Al
В. С. Е.:	S4R и D6R
Тип полостей:	ε
Плотность каркаса:	1,57 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.32, *б*. Каналы ∥ оси *c*
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Изобутан
Кинетический диаметр σ:	5 Å

Таблица 2.58

Цеолит N

Структурная группа: Неизвестна
Литература: 33, 48

Химический состав

Типичная окисная формула: $(Na, TMA)_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2{,}7H_2O$
Пределы изменения состава: $SiO_2/Al_2O_3 = 2{,}0 \pm 0{,}2$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Объем элементарной ячейки:	51557 Å³

Продолжение табл. 2.58

Параметры элементарной ячейки:	$a = 37{,}2$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.70

Структурные свойства

Каркас: Неизвестен
Наибольшие адсорбируемые молекулы: H_2O

Таблица 2.59

Цеолит О

Структурная группа: 2
Другое название: ТМА-оффретит
Литература: 202, 203

Химический состав

Типичная окисная формула: $(TMA_2, K_2, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 3{,}5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $(TMA, K, Na)_4[(AlO_2)_4(SiO_2)_{14}] \cdot 7H_2O$
Пределы изменения состава: $SiO_2/Al_2O_3 = 6{,}8—8{,}5$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	1,99 г/см³ (расч.)
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}31$ Å $c = 7{,}59$ Å	Объем элементарной ячейки:	1160 Å³
		Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.73

Структурные свойства

Каркас: Рис. 2.44. Аналогичен оффретиту
В. С. Е.: D6R, S6R
Тип полостей: Аналогичен оффретиту
Свободный объем: 0,43 см³/см³
Плотность каркаса: 1,55 г/см³
Система каналов: Рис. 2.32, *б*. Аналогична оффретиту

Гидратированный цеолит

Локализация катионов: Ионы ТМА локализованы в 14-гранных полостях

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации: Стабилен не менее чем до 600 °С
Наибольшие адсорбируемые молекулы: Циклогексан
Кинетический диаметр σ: 6 Å

Таблица 2.60

Цеолит P

Структурная группа:	1
Литература:	77—80, 206

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}0—5{,}0SiO_2 \cdot 5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}] \cdot 15H_2O$
Пределы изменения состава:	$Si/Al = 1{,}1—2{,}5$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Близка к кубической	Плотность:	2,01 г/см^3
Пространственная группа:	*I*4/*amd*	Объем элементарной ячейки:	1015 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 10{,}05$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.74 4.75

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.36. Аналогичен жисмондину
В. С. Е.:	S4R
Свободный объем:	0,41 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,57 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.33, *б*. Трехмерная

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	3,1 × 4,4 Å и 2,8 × 4,9 Å в искаженных 8-членных кольцах
Локализация катионов:	Координируются с H_2O в местах пересечения каналов

Дегидратированный цеолит

Размеры окон:	~2,6 Å
Локализация катионов:	Неизвестна; вероятно, блокируют каналы
Влияние дегидратации:	Каркас сжимается до $a = 9{,}6$ Å, объем уменьшается на 31%
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	H_2O
Кинетический диаметр σ:	2,6 Å

Таблица 2.61

Цеолит Т

Структурная группа: 2
Литература: 89, 91, 94—96

Химический состав

Типичная окисная формула:	$0{,}3Na_2O \cdot 0{,}7K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6{,}9SiO_2 \cdot 7{,}2H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{1,2}K_{2,8}[(AlO_2)_4(SiO_2)_{14}] \cdot 14{,}4H_2O$
Пределы изменения состава:	$Si/Al = 3{,}2—3{,}7$; $Na/Al = 0{,}2—0{,}4$; $K/Al = 0{,}5—0{,}9$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Гексагональная	Плотность:	2,12 г/см³
Пространственная группа:	$P6m2$	Объем элементарной ячейки:	1145 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 13{,}21$ Å $c = 7{,}58$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.34

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.42, 2.44. Неупорядоченное взаимное прорастание структур оффретита эрионита
В. С. Е.:	S6R, D6R
Тип полостей:	ε, 14-гранник 2-го типа
Свободный объем:	0,40 см³/см³
Плотность каркаса:	1,50 г/см³
Система каналов:	Трехмерная

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	По-видимому, как у эрионита

Дегидратированный цеолит

Влияние дегидратации:	Стабилен
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Нормальные парафины
Кинетический диаметр σ:	4,3 Å

Таблица 2.62

Цеолит W

Структурная группа: 1
Другие названия: К-М
Литература: 59, 213

Химический состав

Типичная окисная формула: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3{,}6SiO_2 \cdot 5H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $K_{42}[(AlO_2)_{42}(SiO_2)_{76}] \cdot 107H_2O$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	2,18 г/см³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 20{,}1$ Å	Объем элементарной ячейки:	8072 Å³
		Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.86

Структурные свойства

Каркас:	Аналогичен филлипситу
Свободный объем:	0,22 см³/см³
Плотность каркаса:	1,45 г/см³
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	SO_2, не адсорбирует O_2
Кинетический диаметр σ:	3,6 Å

Таблица 2.63

Цеолит P-W

Структурная группа: 1
Литература: 37

Химический состав

Типичная окисная формула: $K_2O \cdot 1{,}8Al_2O_3 \cdot 3{,}1SiO_2 \cdot 0{,}63P_2O_5 \cdot 6{,}9H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $K_{16}[(AlO_2)_{29}(SiO_2)_{25}(PO_2)_{10}] \cdot 55H_2O$
Пределы изменения состава: Содержит до 20% P_2O_5

Кристаллографические данные

Симметрия:	Тетрагональная	Плотность:	2,22 г/см³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 20{,}17$ Å	Объем элементарной ячейки:	4080 Å³
	$c = 10{,}03$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.87

Структурные свойства

Каркас:	Подобен филлипситу
Свободный объем:	0,35 см³/см³
Плотность каркаса:	1,57 г/см³
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	N_2
Кинетический диаметр σ:	3,6 Å

Таблица 2.64

Цеолит X

Структурная группа: 4
Литература: 59, 78, 104, 107, 124, 138, 214, 215

Химический состав

Типичная окисная формула: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки: $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
Пределы изменения состава: Si/Al = 1—1,5; Na/Al = 0,7—1,1; Al можно заменить на Ga

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	1,93 г/см
Пространственная группа:	*Fd3m*	Объем элементарной ячейки:	15 362—15 670 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	a = 25,02—24,86 Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.88

Структурные свойства

Каркас: Рис. 2.54. Аналогичен фожазиту
В. С. Е.: D6R
Тип полостей: β, 26-гранник 2-го типа
Свободный объем: 0,50 см^3/см^3
Плотность каркаса: 1,31 г/см^3
Система каналов: Рис. 2.33. Трехмерная, каналы ‖ направлениям [110]

Гидратированный цеолит

Размеры окон: 7,4 Å в 12-членных кольцах; 2,2 Å в 6-членных кольцах
Локализация катионов: См. табл. 2.12
Локализация H_2O: См. табл. 2.12

Дегидратированный цеолит

Размеры окон: 7,4 Å
Локализация катионов: См. табл. 2.12
Влияние дегидратации: Стабилен, дегидратация обратимая
Наибольшие адсорбируемые молекулы: $(C_4H_9)_3N$
Кинетический диаметр σ: 8,1 Å

Таблица 2.65

Цеолит Y

Структурная группа: 4
Литература: 59, 124, 128, 140, 216

Химический состав

Типичная окисная формула:	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}8SiO_2 \cdot 8{,}9H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$
Пределы изменения состава:	$Si/Al = >1{,}5 - \sim 3$; $Na/Al = 0{,}7 - 1{,}1$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	1,92 г/см³
Пространственная группа:	*Fd3m*	Объем элементарной ячейки:	14 901—15 347 Å³
Параметры элементарной ячейки:	$a = 24{,}85 - 24{,}61$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.90

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.54. Аналогичен фожазиту
В. С. Е.:	D6R
Тип полостей:	β, 26-гранник 2-го типа
Свободный объем:	0,48 см³/см³
Плотность каркаса:	1,25—1,29 г/см³
Система каналов:	Рис. 2.33. Трехмерная, каналы ‖ направлениям [110]

Гидратированный цеолит

Размеры окон:	7,4 Å в 12-членных кольцах; 2,2 Å в 6-членных кольцах
Локализация катионов:	См. табл. 2.13
Локализация H_2O:	Специфическая локализация отсутствует

Дегидратированный цеолит

Размеры окон:	~7,4 Å
Локализация катионов:	См. табл. 2.13
Влияние дегидратации:	Стабилен, дегидратация обратимая
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	$(C_4H_9)_3N$
Кинетический диаметр σ:	8,1 Å

Таблица 2.66

Цеолит ZK-4

Структурная группа: 3
Литература: 118, 217—219

Химический состав

Типичная окисная формула:	$0{,}85Na_2O \cdot 0{,}15(TMA)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3{,}3SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_8TMA[(AlO_2)_9(SiO_2)_{15}] \cdot 28H_2O$
Пределы изменения состава:	$Si/Al = 1{,}25—2{,}0$; $Na/Al = 0{,}7—1{,}0$; $TMA/Al = 0{,}1—0{,}3$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	
Пространственная группа:	*Pm3m*	Объем элементарной ячейки:	1798 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 12{,}16$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.94

Структурные свойства

Каркас:	Рис. 2.48. Аналогичен цеолиту A
В. С. Е.:	D4R
Тип полостей:	α, β
Свободный объем:	0,47 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,32 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.31, *а*. Трехмерная, каналы ‖ направлениям [100]
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	4,2 Å в α-полостях, 2,2 Å в β-полостях
Локализация катионов:	8 ионов в местах S_I в 6-членных кольцах
Дегидратированный цеолит	
Размеры окон:	4,2 Å
Локализация катионов:	8 в местах S_I, 1 в местах S_{II}
Влияние дегидратации:	Стабилен, при прокаливании удаляются TMA и H_2O
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	*н*-Гексан
Кинетический диаметр σ:	4,3 Å

Таблица 2.67

Цеолит ZK-5

Структурная группа: 4
Литература: 155, 156, 220, 221

Химический состав

Типичная окисная формула:	$(R, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}0—6{,}0SiO_2 \cdot 6H_2O$
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$(R, Na_2)_{15}[(AlO_2)_{30}(SiO_2)_{66}] \cdot 98H_2O$
Пределы изменения состава:[a]	$Si/Al = 1{,}75—2{,}55$; $Na/Al = 0{,}3—0{,}7$; $R/Al_2 = 0{,}3—0{,}7$

Кристаллографические данные

Симметрия:	Кубическая	Плотность:	2,07 г/см^3
Пространственная группа:	$Im3m$	Объем элементарной ячейки:	6539 Å^3
Параметры элементарной ячейки:	$a = 18{,}7$ Å	Рентгеноструктурные данные:	Табл. 4.95

Структурные свойства

Каркас	Рис. 2.63. Объемноцентрированная решетка из усеченных кубооктаэдров (α-ячеек), соединенных через двойные 6-членные кольца
В. С. Е.:	D6R
Тип полостей:	α, γ (см. рис. 2.21)
Свободный объем:	0,44 см^3/см^3
Плотность каркаса:	1,46 г/см^3
Система каналов:	Рис. 2.28, *б*. Две независимые трехмерные системы каналов, ‖ направлениям [100] и ограниченны 8-членными кольцами
Гидратированный цеолит	
Размеры окон:	3,9 Å в 8-членных кольцах
Локализация катионов:	16 ионов в α-полостях вблизи центров 6-членных колец
Локализация H_2O:	Неизвестна
Дегидратированный цеолит	
Локализация катионов:	Неизвестна
Влияние дегидратации:	Стабилен до 600 °С, при 150 °С изменяется расположение катионов
Наибольшие адсорбируемые молекулы:	Нормальные парафины
Кинетический диаметр σ:	4,3 Å

[a] R—[1,4-диметил-1,4-диазонийбицикло(2,2,2)октан]$^{2+}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bragg L., Claringbull G. F.*, «The Crystalline State», Crystal Structure of Minerals, Vol. IV, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1965.
2. *Полинг Л.*, Природа химической связи, Госхимиздат, М.— Л., 1947.
3. *Meier W. M.*, Z. Kristallogr., **114**, 478 (1960).
4. *Jamieson P. B., Dent Glasser L. S.*, Acta Crystallogr., **20**, 688 (1966).
5. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, Vol. III, Wiley-Interscience, New York, 1960.
6. *Barclay G. A., Cox E. G.*, Z. Kristallogr., **113**, 23 (1960).
7. *Preisinger A.*, Naturwissenschafter, **15**, 345 (1962).
8. *Kamb W. B.*, Acta Crystallogr., **11**, 437 (1958).
9. *Zachariasen W. H.*, Z. Kristallogr., **74**, 139 (1930).
10. *Gibbs G. V., Breck D. W., Meagher E. P.*, Lithos, **1**, 275 (1968).
11. *Warrern B. E., Bragg W. L.*, Z. Kristallogr., **69**, 168 (1928).
12. *Warren B. E.*, Z. Kristallogr., **72**, 42 (1929).
13. *Liebau F.*, Naturwissenschaften, **24**, 481 (1962).
14. *Whittaker E. J. W.*, Acta Crystallogr., **9**, 855 (1956); **10**, 149 (1957).
15. *Brown G.*, The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineralogical Society, London, 1961.
16. *Barrer R. M., McLeod D. M.*, Trans. Faraday Soc., **51**, 1290 (1955).
17. *Sosman R. B.*, The Phases of Silica, Rutgers Univ. Press, New Brunswick, N. J., 1965.
18. *Smith J. V., Rinaldi F.*, Mineral. Mag., **33**, 202 (1962).
19. *Smith J. V.*, Mineral. Mag., **36**, 640 (1968).
20. *Jaeger F. M.*, Trans. Faraday Soc., **25**, 320 (1929).
21. *Pauling L.*, Z. Kristallogr., **74**, 213 (1930).
22. *Пономарев В. И., Хейкер Д. М., Белов Н. В.*, Кристаллография, **15**, 918 (1970).
23. *Loewenstein W.*, Amer. Mineral., **39**, 92 (1942).
24. *Baerlocher C., Meier W. M.*, Helv. Chim. Acta, **52**, 1853 (1969).
25. *Pauling L.*, Proc. Nat. Acad. Sci., **16**, 453 (1930).
26. *Jarchow O.*, Z. Kristallogr., **122**, 407 (1965).
27. *Barrer R. M., White E. A. D.*, J. Chem. Soc., **1952**, 1561.
28. *Hahn T., Buerger M. J.*, Z. Kristallogr., **106**, 308 (1955).
29. *Papikse J. J., Zoltai T.*, Amer. Mineral., **50**, 641 (1965).
30. *Smith J. V.*, Mineral. Soc. Amer., Spec. Pap. No. 1, 1963.
31. *Fischer K. F., Meier W. M.*, Fortschr. Mineral., **42**, 50 (1965).
32. *Meier W. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 10.
33. *Breck D. W.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 1.
34. *Barrer R. M.*, Chem. Ind., **1968**, 1203.
35. *Kuehl G. H.*, Amer. Mineral., **54**, 1607 (1969).
36. *Barrer R. M., White E. A. D.*, J. Chem. Soc., **1951**, 1167.
37. *Flanigen E. M., Grose R. W.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 155.
38. *Kerr G. T.*, пат. США 3459676 (1969).
39. *Wadlinger R. L., Rosinski E. J., Plank C. J.*, пат. США 3375205 (1968).
40. *Kuehl G. H.*, Inorg. Chem., **10**, 2488 (1971).
41. *Milton R. M.*, пат. США 2996358 (1961).
42. *Barrer R. M., Baynham J. W.*, пат. США 2972516 (1961).
43. *Milton R. M.*, пат. США 3010789 (1961).
44. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 3011869 (1961).
45. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2950952 (1960).
46. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2995423 (1961).
47. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2991151 (1961).
48. *Acara N. A.*, пат. США 3414602 (1968).

49. *Ciric J.*, пат. США 3411874 (1968).
50. *Kokotailo G. T., Ciric J.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 109.
51. *Англ.* пат. 1117568 (1968).
52. *Argauer R. J., Landolt G. R.*, пат. США 3702886 (1972).
53. *Ciric J.*, пат. США 3692470 (1972).
54. *Wadlinger R. D., Kerr G. T., Rosinski E. J.*, пат. США 3308069 (1967).
55. *Duecker H. C., Weiss A., Guerra C. R.*, заявка ФРГ 1935861 (1970).
56. *Kerr I. S.*, Nature, **197**, 1194 (1963).
57. *Kokotailo G. T., Lawton S. I.*, Nature, **203**, 621 (1964).
58. *Moore P. B., Smith J. V.*, Mineral. Mag., **33**, 1008 (1964).
59. *Breck D. W., Flanigen E. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
60. *Lowisnathan S. I., Gibbs G. V.*, Amer. Mineral., **57**, 1089 (1972).
61. *Barrer R. M., Villiger H.*, Z. Kristallogr., **128**, 352 (1969).
62. *Taylor W. H.*, Z. Kristallogr., **74**, 1 (1930); **99**, 283 (1938).
63. *Balgord W. D., Roy R.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. **101**, American Chemical Society, Washington, D. C. 1971, p. 140.
64. *Barrer R. M., Baynham J. W.*, J. Chem. Soc., **1956**, 2882.
65. *Barrer R. M., Ibbitson D. A.*, Trans. Faraday Soc., **40**, 195 (1944).
66. *Ferraris G., Jones D. W., Yerkess J.*, Z. Kristallogr., **135**, 240 (1972).
67. *Coombs D. S.*, Mineral. Mag., **30**, 699 (1955).
68. *Steiner A.*, Mineral. Mag., **30**, 691 (1955).
69. *Barrer R. M., Denny P. J.*, J. Chem. Soc., **1961**, 983.
70. *Koizumi M., Roy R.*, J. Geol., **68**, 41 (1960).
71. *McConnell D.*, Amer. Mineral., **37**, 609 (1952).
72. *McConnell D.*, Mineral. Mag., **33**, 799 (1964).
73. *Sadanaga R., Marumo F., Takeuchi Y.*, Acta Crystallogr., **14**, 1153 (1961).
74. *Steinfink M.*, Acta Crystallogr., **15**, 644 (1962).
75. *Fischer K., Kuzel H.*, Naturwissenschaften, **45**, 488 (1958).
76. *Fisher K.*, Amer. Mineral., **48**, 664 (1963).
77. *Baerlocher Ch., Meier W. M.*, Helv. Chim. Acta, **53**, 1285 (1970).
78. *Barrer R. M., Bultitude F. W., Kerr I. S.*, J. Chem. Soc., **1959**, 1521.
79. *Barrer R. M., Baynham J. W., Bultitude F. W., Meier W. M.*, J. Chem. Soc., **1959**, 195.
80. *Milton R. M.*, пат. США 3008803 (1961).
81. *Gordon E. K., Samson S., Kamb W. B.*, Science, **154**, 1004 (1966).
82. *Bartl H., Fischer K. F.*, Neues Jahrb. Mineral Monat., 33 (1967).
83. *Schramm V., Fischer K. F.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Series 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 259.
84. *Kerr I. S., Williams D. J.*, Z. Kristallogr., **125**, 220 (1967).
85. *Barrer R. M., Marshall D. J.*, Amer. Mineral., **50**, 484 (1965).
86. *Kerr I. S., Williams D. J.*, Acta Crystallogr., B, **25**, 1183 (1969).
87. *Lerner H. W., Slaughter M.*, Z. Kristallogr., **130**, 88 (1969).
88. *Staples L. W., Gard J. A.*, Mineral. Mag., **32**, 261 (1959).
89. *Bennett J. M.*, Ph. D. Thesis, Univ. of Aberdeen, 1966.
90. *Bennett J. M., Gard J. A.*, Nature, **214**, 1005 (1967).
91. *Gard J. A., Tait J. M.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 230.
92. *Kawahara A., Curien H.*, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., **92**, 250 (1969).
93. *Gard J. A., Tait J. M.*, Acta Crystallogr., B, **28**, 825 (1972).
94. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2950952 (1970).
95. *Глонти О. А., Шишаков Н. А.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1275.
96. *Дубинин М. М., Николина В. Я., Пигузова Л. И., Шишакова Т. Н.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1116.
97. *Barrer R. M., Kerr I. S.*, Trans. Faraday Soc., **55**, 1915 (1959).

98. *Barrer R. M., Villiger H.*, J. Chem. Soc., **D**, **1969**, 659.
99. *Жданов С. П., Бунтарь Н. Н.*, ДАН СССР, **147**, 1118 (1962).
100. *Жданов С. П., Бунтарь Н. Н., Егорова Е. Н.*, ДАН СССР, **154**, 419 (1964).
101. *Sieber W.*, Ph. D. Thesis, Eidgenossichem Technischen Hochschule, Zurich, 1972.
102. *Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M., Reed T. B., Thomas T. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5963 (1956).
103. *Reed T. B., Breck D. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5972 (1956).
104. *Breck D. W.*, J. Chem. Educ., **41**, 678 (1964).
105. *Barrer R. M., Meier W. M.*, Trans. Faraday Soc., **54**, 1074 (1958).
106. *Gramlich V., Meier W. M.*, Z. Kristallogr., **133**, 134 (1971).
107. *Broussard L., Shoemaker D. P.*, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1041 (1960).
108. *Seff K.*, Ph. D. Thesis Massachussetts Institute of Technology, 1964.
109. *Seff K., Shoemaker D. P.*, Acta Crystallogr., **22**, 162 (1967).
110. *Smith J. V., Dowell L. G.*, Z. Kristallogr., **126**, 135 (1968).
111. *Yanagida R. Y., Amaro A. A., Seff K.*, J. Phys. Chem., **77**, 805 (1973).
112. *Riley P. E., Seff K., Shoemaker D. P.*, J. Phys. Chem., **76**, 2593 (1972).
113. *Riley P. E., Seff K.*, J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1972**, 1287.
114. *Бакаев В. А., Дубинин М. М.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2156.
115. *Howell P. A.*, Acta Crystallogr., **13**, 737 (1960).
116. *Barrer R. M., Denny P. J., Flanigen E. M.*, пат. США 3306922 (1967).
117. *Smith J. V., Bailey S. W.*, Acta Crystallogr., **16**, 801 (1963).
118. *Kerr G. T.*, Inorg. Chem., **5**, 1537 (1966).
119. *Dempsey E., Kuehl G. H., Olson D. H.*, J. Phys. Chem., **73**, 387 (1969).
120. *Kuehl G. H.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 3261 (1971).
121. *Smith J. V.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. **101**, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 171.
122. *Olson D. H.*, J. Phys. Chem., **74**, 2758 (1970).
123. *Baur W.*, Amer. Mineral., **49**, 697 (1964).
124. *Rabo J. A., Angell C. L., Kasai P. H., Schomaker V.*, Discuss. Faraday Soc., **41**, 328 (1966).
125. *Bennett J. M., Smith J. V.*, Mater. Res. Bull., **3**, 633, 933 (1968).
126. *Smith J. V., Bennett J. M., Flanigen E. M.*, Nature, **215**, 241 (1967).
127. *Dempsey E., Olson D. H.*, J. Phys. Chem., **74**, 305 (1970).
128. *Gallezot P., Ben Taarit Y., Imelik B.*, J. Catal., **26**, 481 (1972).
129. *Dodge R. P.*, неопубликованные данные.
130. *Pluth J., Schomaker V.*, частное сообщение.
131. *Olson D. H.*, J. Phys. Chem., **72**, 1400, 4366 (1968).
132. *Olson D. H., Kokotailo G. T., Charnell J. F.*, Nature, **215**, 270 (1967); J. Colloid Interface Sci., **28**, 305 (1968).
133. *Bennett J. M., Smith J. V.*, Mater. Res. Bull., **3**, 865 (1968); **4**, 7, 343 (1969).
134. *Pluth J. J., Smith J. V.*, Mater. Res. Bull., **7**, 1311 (1972).
135. *Pluth J. J., Smith J. V.*, Mater. Res. Bull., **8**, 459 (1973).
136. *Mortier W. J., Bosmans H. J.*, J. Phys. Chem., **75**, 3327 (1971).
137. *Olson D. H., Sherry H. S.*, J. Phys. Chem., **72**, 4095 (1968).
138. *Bennett J. M., Smith J. V., Angell C. L.*, Mater. Res. Bull., **4**, 77 (1969).
139. *Hunter F. D., Scherzer J.*, J. Catal., **20**, 246 (1971).
140. *Eulenberger G. R., Shoemaker D. P., Keil J. G.*, J. Phys. Chem., **71**, 1812 (1967).
141. *Mortier W. J., Bosmans H. J., Uytterhoeven J. B.*, J. Phys. Chem., **76**, 650 (1972); J. Catalysis, **26**, 295 (1972).
142. *Gallezot P., Ben Taarit Y., Imelik B.*, C.R. Acad. Sci., Ser. C, **272**, 261 (1971).
143. *Smith J. V.*, Acta Crystallogr., **15**, 835 (1962).
144. *Barry T. I., Lay L. A.*, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1821 (1966).

145. *Barry T. I., Lay L. A.*, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 1395 (1968).
146. *Leith I. R., Leach H. F.*, Proc. Roy. Soc., Lond. A, **330**, 247 (1972).
147. *Pickert P. E., Rabo J. A., Dempsey E., Schomaker V.*, Proc. Third Int. Congr. Catal., 714 (1965).
148. *Dempsey E.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 293.
149. *Wyart J.*, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., **56**, 81 (1933).
150. *Smith J. V., Rinaldi F., Dent-Glasser L. S.*, Acta Crystallorg., **16**, 45 (1963).
151. *Ducros P.*, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., **83**, 85 (1960).
152. *Smith J. V.*, J. Chem. Soc. **1964**, 3759.
153. *Fischer K.*, Fortschr. Mineral., **38**, 201 (1960); Neues Jahrb. Mineral Mcnat., 1 (1966).
154. *Barrer R. M.*, Trans. Faraday Soc., **40**, 555 (1944).
155. *Meier W. M., Kokotailo G. T.*, Z. Kristallogr., **121**, 211 (1965).
156. *Barrer R. M., Robinson D. J.*, Z. Kristallogr., **155**, 374 (1972).
157. *Baerlocher Ch., Barrer R. M.*, Z. Kristallogr., **136**, 245 (1972).
158. *Foster M. D.*, Geol. Surv. Prof. Paper, 504-D (1965).
159. *Meier W. M.*, Z. Kristallogr., **115**, 439 (1961).
160. *Sand L. B.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 71.
161. *Rees L. V. C., Rao A.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 2103 (1966).
162. *Gottardi G., Meier W. M.*, Z. Kristallogr., **119**, 53 (1963).
163. *Vaughan P. A.*, Acta Crystallogr., **21**, 983 (1966).
164. *Kerr I. S.*, Nature, **210**, 294 (1966).
165. *Kerr I. S.*, Nature, **202**, 589 (1964).
166. *Perotta A. J.*, Mineral. Mag., **36**, 480 (1967).
167. *Appleman D. E.*, Acta Crystallogr., **13**, 1002 (1960).
168. *Merkle A. B., Slaughter M.*, Amer. Mineral., **52**, 273 (1967); **53**, 1120 (1968).
169. *Galli B.*, Acta Crystallogr. B, **27**, 833 (1971).
170. *Slaughter M.*, Amer. Mineral., **55**, 387 (1970).
171. *Perotta A. J., Smith J. V.*, Acta Crystallogr., **17**, 857 (1964).
172. *Milton R. M.*, пат. США 2882243 (1959).
173. *Beattie I. R.*, Acta Crystallogr., **7**, 357 (1954).
174. *Knowles C. R., Rinaldi F. F., Smith J. V.*, Indian Mineral., **6**, 127 (1965).
175. *Saha P.*, Amer. Mineral., **44**, 300 (1959).
176. *Saha P.*, Amer. Mineral., **46**, 859 (1961).
177. *Phinney W. C., Stewart D. B.*, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, **424-D**, 353—357 (1961).
178. *Smith J. V., Knowles C. R., Rianldi F.*, Acta Crystallogr., **17**, 374 (1964).
179. *Mumpton F. A.*, Amer. Mineral., **45**, 351 (1960).
180. *Shepard A. O., Starkey H.*, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, **475-D**, 89—92 (1963).
181. *Wise W. S., Nokleberg W. J., Kokinos M.*, Amer. Mineral., **54**, 887 (1969).
182. *Bonatti S., Gottardi G.*, Period. Mineral. (Rome), **29**, 103 (1960).
183. *Foster M. D.*, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, **504-E** (1965).
184. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **23**, 483 (1934).
185. *Taylor W. H., Jackson R.*, Z. Kristallogr., **86**, 53 (1933).
186. *Taylor W. H.*, Mineral. Mag., **24**, 208 (1935).
187. *Strunz H.*, Naturwissenschaften, **42**, 485 (1955).
188. *Fischer K., O'Daniel H.*, Naturwissenschaften, **43**, 348 (1956).
189. *Bergerhoff G., Koyama H., Nowacki W.*, Experentia, **12**, 418 (1956).
190. *Bergerhoff G., Baur W. H., Nowacki W.*, Neues Jahrb. Mineral Monat., **9**, 193 (1958).
191. *Walker G. P. L.*, Mineral. Mag., **33**, 173 (1962).
192. *Strunz H.*, Neues Jahrb. Mineral. Monat., **11**, 250 (1956).
193. *Dent L. S., Smith J. V.*, Nature, **181**, 1794 (1958).

194. *Hey M. H., Bannister F. A.*, Mineral. Mag., **23**, 51 (1932).
195. *Sahama Th. G., Lehtinen M.*, Mineral. Mag., **36**, 444 (1967).
196. *Шишакова Т. Н., Дубинин М. М.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1307.
197. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 3216789 (1965).
198. *Taylor W. H., Meek C. A., Jackson W. W.*, Z. Kristallogr., **84**, 373 (1933).
199. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **24**, 227 (1936).
200. *Meier W. M.*, Z. Kristallogr., **113**, 430 (1960).
201. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **23**, 421 (1933).
202. *Aiello A., Barrer R. M.*, J. Chem. Soc. **A**, **1970**, 1029.
203. *Whyte T. E., Wu E. L., Kerr G. T., Venuto P. B.*, J. Catalysis, **20**, 88 (1971).
204. *Sheppard R. A., Gude A. J.*, Amer. Mineral., **54**, 875 (1969).
205. *Flanigen E. M.*, голландская заявка 6710729 (1968).
206. *Baerlocher Ch., Meier W. M.*, Z. Kristallogr., **135**, 339 (1972)
207. *Kamb W. B., Oke W. C.*, Amer. Mineral., **45**, 79 (1960).
208. *Galli E., Ghittoni G. L.*, Amer. Mineral., **57**, 1125 (1972).
209. *Smith G. W., Walls R.*, Mineral. Mag., **38**, 72 (1971).
210. *Galli E., Gottardi G.*, Mineral. Petrogr. Acta, **12**, 1—10 (1966).
211. *Harada K., Tomita K.*, Amer. Mineral., **52**, 1438 (1967).
212. *Milligan W. O., Weiser H. B.*, J. Phys. Chem., **41**, 1029 (1937).
213. *Milton R. M.*, пат. США 3012853 (1961).
214. *Milton R. M.*, пат. США 2882244 (1959).
215. *Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2338 (1956).
216. *Breck D. W.*, пат. США 3130007 (1964).
217. *Kerr G. T.*, J. Phys. Chem., **66**, 2271 (1962).
218. *Kerr G. T., Kokotailo G. T.*, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4675 (1961).
219. *Kerr G. T.*, пат. США 3314752 (1967).
220. *Kerr G. T.*, Science, **140**, 1412 (1963).
221. *Kerr G. T.*, Inorg. Chem., **5**, 1539 (1966).

ГЛАВА 3

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Исследования структуры, адсорбционных, ионообменных и других свойств цеолитов часто проводились на природных образцах. Так, все первые экспериментальные работы по ионному обмену и селективной адсорбции различных газов (см. гл. 1) были выполнены на природных минералах. Эти работы значительно расширили наши знания о цеолитах. Основные сведения о природных цеолитах — их классификация, распространенность, условия образования и свойства — очень важны для понимания процесса синтеза и свойств синтетических цеолитов. Следует отметить, что, хотя некоторые разновидности цеолитов образуют значительные месторождения, природные образцы пока еще не нашли широкого применения в качестве катализаторов и адсорбентов, тогда как ряд их синтетических аналогов успешно используется на практике.

К сожалению, распределение цеолитов в природе не соответствует их промышленному значению. Такие распространенные минералы, как, например, анальцим и филлипсит, не представляют почти никакого практического интереса. В то же время среди известных минералов отсутствуют природные аналоги тех синтетических цеолитов, которые широко используются в промышленности, а некоторые природные цеолиты встречаются в таких ничтожных концентрациях, что при исследовании их свойств приходится работать с миллиграммовыми количествами вещества.

Номенклатура минералов достаточно подробно рассмотрена Флейшером [1] и МакКоннелом [2]. Автор настоящей монографии, как правило, придерживался номенклатуры, изложенной Дана в его известной книге «Система минералогии» [3], опустив некоторые устаревшие названия и синонимы. Читателю может показаться не совсем оправданным выделение некоторых разновидностей цеолитов в самостоятельные минералы. Это касается, в частности, гершелита (близкого к шабазиту), а также стеллерита (близкого к стильбиту) и объясняется в данном случае особенностями химического состава, характером дегидратации и адсорбционных свойств указанных минералов.

Таблица 3.1

Некоторые природные цеолиты

Цеолиты	Структурная группа	Год открытия	Типичные месторождения в изверженных породах	Примеры месторождений в осадочных породах
Анальцим	1	1784	Ирландия, Нью-Джерси (США)	Распространен широко; Вайоминг (США) и др., глубоководные океанические осадки
Бикитаит	6	1957	Родезия	
Брюстерит	7	1822	Шотландия	
Вайракит	1	1955	Новая Зеландия	
Визеит	1	1942	Встречается редко; Бельгия	
Гармотом	1	1775	Шотландия	
Гарронит	1	1962	Ирландия, Исландия	
Гейландит	7	1801	Исландия	Новая Зеландия
Гершелит	4	1825	о. Сицилия	Аризона (США)
Гмелинит	4	1807	Новая Шотландия (Канада)	
Гоннардит	5	1896	Франция, Италия	
Дакиардит	6	1905	о. Эльба (Италия)	
Жисмондин	1	1816	Встречается редко; Италия	
Кехоит	1	1893	Встречается редко; Южная Дакота (США)	
Клиноптилолит	7	1890	Вайоминг (США)	Распространен широко; запад США; глубоководные океанические осадки
Левинит	2	1825	Исландия	
Ломонтит	1	1785	Новая Шотландия (Канада), Фарерские о-ва	Распространен широко; Новая Зеландия, СССР
Мезолит	5	1813	Новая Шотландия (Канада)	
Морденит	6	1864	Новая Шотландия (Канада)	СССР, Япония, запад США
Натролит	5	1758	Ирландия, Нью-Джерси (США)	
Оффретит	2	1890	Встречается редко; Франция	
Полингит	1	1960	Встречается редко; Вашингтон (США)	
Сколецит	5	1801	Исландия, Колорадо (США)	
Стеллерит	7	1909		
Стильбит	7	1756	Исландия, Ирландия, Шотландия	
Томсонит	5	1801	Шотландия, Колорадо (США)	

Продолжение табл. 3.1

Цеолиты	Структурная группа	Год открытия	Типичные месторождения в изверженных породах	Примеры месторождений в осадочных породах
Феррьерит	6	1918	Встречается редко; Британская Колумбия (Канада), Италия	Юта (США), Невада (США)
Филлипсит	1	1824	Ирландия, о. Сицилия	Распространен широко; запад США, Африка; глубоководные океанические осадки
Фожазит	4	1842	Встречается редко, ФРГ	
Шабазит	4	1772	Новая Шотландия (Канада), Ирландия	Аризона (США), Невада (США), Италия
Эдингтонит	5	1825	Шотландия	
Эпистильбит	6	1823	Исландия	
Эрионит	2	1890	Встречается редко; Орегон (США)	Невада (США), Орегон (США), СССР
Югаваралит	1	1952	Япония	

До недавнего времени номенклатура природных цеолитов была довольно запутанной, поскольку идентификация ранее проводилась на основе химического состава, оптических свойств, морфологии и др. После появления рентгеноструктурного анализа некоторые названия минералов потеряли свое значение. Поэтому при составлении табл. 3.1, куда включены 34 природных цеолита, учитывались совершенно определенные их характеристики, а именно структура и состав, рассмотренные в гл. 2. Для удобства минералы расположены в таблице в алфавитном порядке, указаны их структурные группы, распространенность и время открытия. Более подробные данные об этих цеолитах содержатся в табл. 3.4—3.36, приведенных в конце главы.

Подробное обсуждение генезиса и минералогии цеолитов выходит за рамки данной книги (этим темам посвящено много специальных работ [3—6]), а о распространенности и условиях образования природных цеолитов приводятся главным образом такие сведения, которые представляют интерес для синтеза цеолитов, рассматриваемого в гл. 4.

А. ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦЕОЛИТОВ

Горные породы, в которых цеолиты являются породообразующими минералами, широко распространены в земной коре, что послужило причиной выделения этих образований в специальную цеолитовую фацию [7]. Между тем еще лет двадцать назад было

принято считать, что цеолиты встречаются главным образом в пустотах базальтовых и вулканических пород. Начиная с 1756 г., т. е. с того времени, когда Кронстедт открыл стильбит, в многочисленных работах описывается распространение и минералогические особенности парагенетических ассоциаций цеолитов в изверженных базальтоидах. Но за последние пятьдесят лет появился ряд кратких сообщений об обнаружении цеолитов в осадочных породах, продуктах изменения вулканических пеплов и других пирокластических формациях. В 1928 г. Росс [8] высказал предположение, что образование залежей анальцима в озерных отложениях района Уикиап (штат Аризона) является результатом воздействия вод соляных озер на вулканические туфы. Позднее рентгеноструктурный анализ субмикроскопических частиц некоторых типов тонкозернистых осадочных пород позволил выделить среди них цеолиты, происхождение которых связывают с диагенетическими * преобразованиями обломков вулканических туфов в щелочной среде [5]. В 1879 г. Добре [3] обнаружил филлипсит в стенах римских терм в Пломбьере (Франция). Обширные зоны цеолитовой минерализации открыты при изучении кернов из скважин в районе Вайракей (Новая Зеландия) [9]. В 1891 г. филлипсит был найден в красных глинах, поднятых со дна центральной части Тихого океана южнее Сэндвичевых островов во время известной экспедиции на корвете «Челленджер» [10]. В настоящее время филлипсит считается одним из наиболее распространенных минералов в земной коре. Так, на огромных участках дна Тихого океана обнаружены осадки, содержащие более 50% филлипсита [11].

Природный процесс образования цеолитов в осадочных породах, протекающий в условиях метастабильного равновесия, в какой-то степени сходен с лабораторным синтезом этих минералов (гл. 4). Ряд исследований, среди которых можно назвать работы по парагенетическому анализу минеральных ассоциаций цеолитов в Новой Зеландии и в других районах ([5, 12], подтвердили необходимость выделения цеолитов в качестве самостоятельных фаций минералообразования. Однако впоследствии оказалось [13], что представление об образовании фации цеолитов на промежуточной стадии между диагенезом и метаморфизмом не всегда оправдано. Так, например, был сделан вывод, что на процесс образования цеолитов, в частности кальциевых минералов ломонтита и гейландита, влияют не только температура и общее давление, но и соотношение химических потенциалов воды и CO_2. Кроме того, формированию цеолитов на стадии раннего диагенеза значительно способствуют раскристаллизация

* Краткий терминологический указатель см. в разд. Е.

вулканических стекол, наличие высококонцентрированных рассолов, а также малая скорость выпадения осадков [14].

Следует отметить, что все известные сейчас цеолиты обнаружены в изверженных породах, а в осадочных встречается ограниченное их число. Оба генетических типа цеолитов описаны ниже в соответствующих разделах этой главы. Некоторые данные о распространенности природных цеолитов приведены в табл. 3.1. Более подробные данные содержатся в работах Хэя [5] и Шеппарда [6].

Б. ЦЕОЛИТЫ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ

В изверженных горных породах цеолиты обычно встречаются в виде кристаллов правильной формы размером до 2,5 см (рис. 3.1). Предполагается, что они кристаллизуются из постмагматических растворов в пустотах и трещинах базальтов. Большинство пустот заполняется в результате последовательного роста цеолитов различных типов, причем в парагенезисе с ними обычно находятся кальцит (карбонат кальция), кварц и ряд водных минералов. Базальтовые породы Новой Шотландии (Канада) местами содержат до 20% морденита [15], однако обычно доля цеолитов в объеме вмещающих пород редко превышает 5%. По мнению Кумбса, образование цеолитов в изверженных породах трудно объяснить с фи-

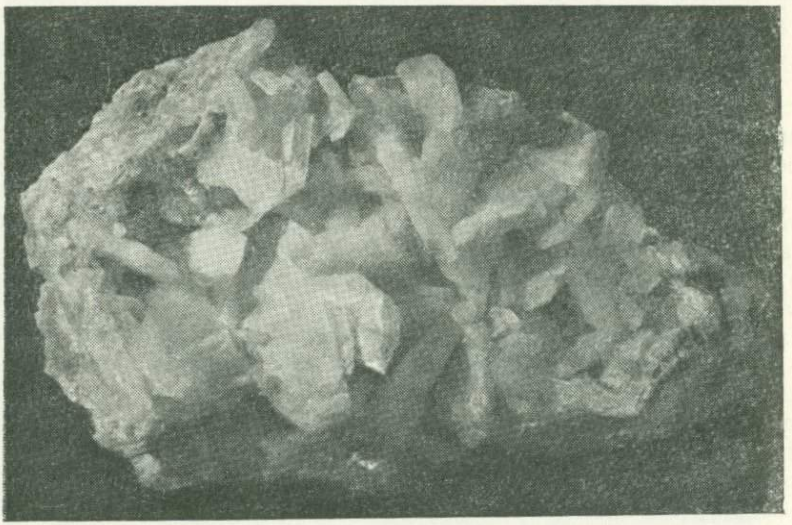


Рис. 3.1. Кристаллы стильбита; этот образец (Орегон, США) достигает 10 см [16].

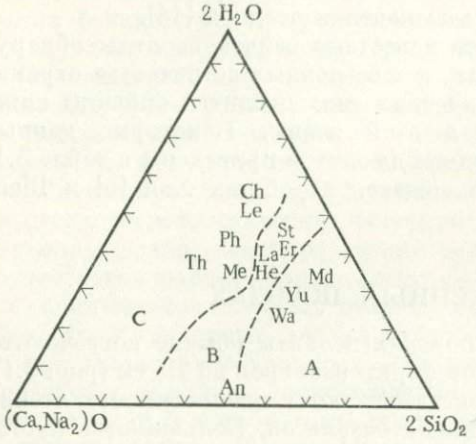


Рис. 3.2. Состав (мольные соотношения) кальциевых цеолитов и некоторых кальциевых алюмосиликатов [12]. Для цеолитов и полевого шпата анортита содержание $(Ca, Na_2)O$ эквивалентно содержанию Al_2O_3.

A — поле фаз, кристаллизации которых способствует пересыщение среды кремнеземом; *B* — поле фаз, которые обычно могут сосуществовать с кварцем (эрионит ассоциирует с опалом); *C* — поле фаз, кристаллизации которых способствует дефицит кремнезема в среде минералообразования. Сокращения: Me — мезолит, Le — левинит, Ch — шабазит, Ph — филлипсит, La — ломонтит, Th — томсонит, St — стильбит, Md — морденит, Wa — вайракит, Yu — югаваралит, He — гейландит, Er — эрионит.

зико-химической точки зрения. И хотя в некоторых работах описана парагенетическая последовательность выделения минералов, выводы этих исследований вряд ли можно признать однозначными. Реальная последовательность минералообразования в пустотах горных пород может определяться, с одной стороны, изменением состава минералообразующих растворов, а с другой — изменением условий кристаллизации, таких, как температура и давление [12].

Чтобы выявить корреляции между условиями нахождения и условиями образования цеолитов, используют закономерности их распределения в различных породах. Для этого содержание окиси кремния в цеолитах сопоставляют с наличием свободного кремнезема во вмещающих породах [12]. Типичными минералами, наблюдаемыми в трещинах пород, содержащих значительные количества кварца, являются стильбит, гейландит, ломонтит и анальцим. На юге Бразилии высококремнеземным цеолитам — морденит, гейландиту, шабазиту и стильбиту — сопутствуют кварц или опал. Выделения морденита вообще очень характерны для таких термальных областей земной коры, в которых химическая активность кремнезема высока. В то же время в базальтах северной части Ирландии, сформировавшихся в условиях низкой активности двуокиси кремния, распространены кальциевые цеолиты: шабазит, левинит, томсонит, натролит, мезолит и филлипсит с относительно невысоким содержанием кремнезема [12]. Рис. 3.2 показывает предполагаемое распространение цеолитов в породах различного химического состава.

В литературе подробно описано одно из типичных месторождений цеолитов, расположенное среди базальтов горного мас-

сива Антрим в Ирландии [17]. В этом месторождении цеолиты образуют плоские вытянутые зоны, расположенные почти параллельно пластам вулканогенных пород. Совершенно очевидно, что цеолиты, обнаруженные среди продуктов извержения лавовых потоков, образовались намного позднее, чем произошел процесс извержения, и, вероятно, только после того, как толща излившейся лавы составила не менее 300 м. Образованию цеолитов, таким образом, предшествовало накопление «критической» толщи вулканогенного материала, под которой стало возможно интенсивное разогревание нижних горизонтов. Образование цеолитов происходило в результате взаимодействия вулканических пород с водами атмосферного происхождения, подогреваемыми частично самой лавой, а частично в результате экзотермических реакций гидратации. Бурение, проведенное в базальтах массива Антрим до глубины 780 м, показало, что шабазитовая минерализация прослеживается по всей глубине скважины, и поэтому шабазит можно считать наиболее распространенным цеолитом в этом месторождении. В исследованных участках обнаружен ряд других равномерно распределенных цеолитов, и в частности томсонит. Филлипситовая минерализация наблюдается вплоть до глубины 300 м и левинитовая — до 400 м. Стильбит, впервые обнаруженный в 180 м от поверхности, широко распространен на глубинах, превышающих 300 м. Следует отметить, что габитус кристаллов шаба-

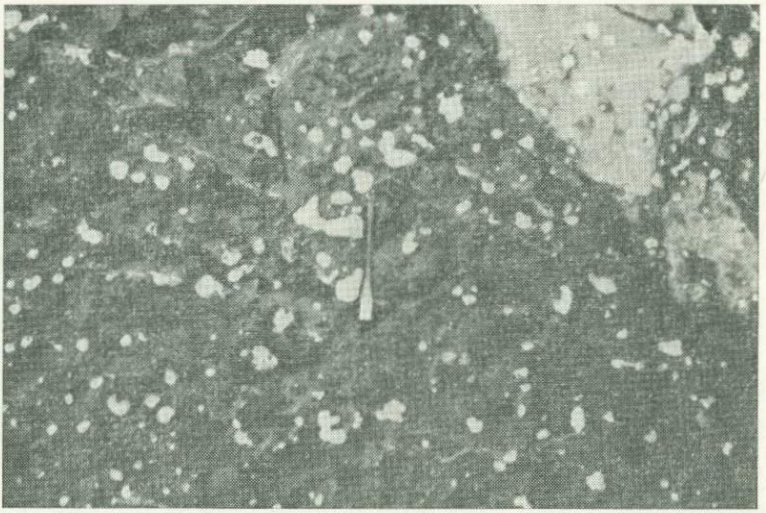


Рис. 3.3. Миндалины морденита в базальтах Новой Шотландии. Чтобы можно было оценить размер миндалин, рядом показано зубило.

зита, встреченных на месторождении, значительно меняется в зависимости от условий кристаллизации.

Типичная для изверженных пород цеолитная минерализация обнаружена в Новой Шотландии (Канада). Эти месторождения в базальтах, простирающихся вдоль залива Фанди, являются, вероятно, важнейшими месторождениями такого типа в Северной Америке. Обнажения базальтовых триасовых пород прослеживаются по северному берегу залива на расстоянии свыше 60 км, а по южному — до 200 км. Залежи цеолитов встречаются по обе стороны залива. Цеолитовые минералы заполняют миндалевидные пустоты в базальтах, причем доля миндалин даже в наиболее богатых участках не превышает 20% объема базальтовых пород. Среди цеолитов этого месторождения наиболее распространен морденит, названный по селению Морден в Новой Шотландии. Необычное проявление морденита представлено миндалекаменными трубчатыми телами [18], диаметр которых колеблется от нескольких дюймов (1 дюйм=2,54 см) до 1 фута (1 фут = 30,5 см), а в отдельных случаях составляет несколько футов. Иногда такие цилиндрические выделения целиком заполнены миндалинами цеолитов, а иногда цеолиты концентрируются только в периферийной зоне. Цеолиты встречаются также в виде гальки, образовавшейся при выветривании базальтов (рис. 3.3). Известны случаи, когда диаметр отдельных кусков морденитовой гальки достигал ~ 8 см.

В. ЦЕОЛИТЫ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

К природным цеолитам, которые встречаются в осадочных породах, относятся анальцим, клиноптилолит, морденит, филлипсит, эрионит, ломонтит, шабазит, вайракит и феррьерит [5, 6]. Полный перечень цеолитов осадочного происхождения содержится в прекрасном обзоре Хея [5]. В недавно опубликованной работе Шеппарда [6] подробно описаны цеолиты осадочных месторождений США.

Хей [5] делит осадочные породы, в которых встречаются цеолиты, на две основные генетически различные группы:

1. Солончаковые и соляные терригенные осадки; цеолиты в них широко распространены и могут образовывать довольно чистые прослои.

2. Осадки морских и пресноводных бассейнов, где цеолиты являются продуктами изменений вулканических стекол в туфогенных толщах.

Однако некоторые осадочные породы трудно отнести к той или иной группе. Реакции образования цеолитов в морских и континентальных водоемах имеют много общего: основное различие

заключается в том, что кристаллизация цеолитов в условиях соляных озер протекает в высокощелочной среде (pH ~ 9,4). Примеры месторождений цеолитов осадочного происхождения приведены в табл. 3.2.

За последние 40 лет опубликован ряд работ, в которых описаны цеолитные минералы (главным образом анальцим и клиноптилолит), обнаруженные в продуктах изменения вулканических туфов и других пирокластических пород. Кроме того, эти цеолиты встречаются в бентонитовых глинах, где они являются основными породообразующими минералами [19]. Известны случаи образования морденита в процессе изменения вулканических стекол [20]. Методом рентгенографического анализа установлено, что концентрация морденита по отношению к вмещающим породам составляет примерно 1%. В подобных образованиях цеолиты обычно являются промежуточными продуктами разрушения вулканических пород. Действительно, в описанном примере химический состав морденита, который при пересчете на элементарную ячейку приводит к формуле $(Mg_{0,2},Ca_{0,8}Na_{3,7}K_{1,8})Al_{7,7}Si_{40,3}O_{96}\cdot 22{,}9\ H_2O$, оказался очень близким к составу исходного вулканического стекла.

Значительные выделения цеолитов (гейландита, анальцима, вайракита и ломонтита), практически целиком выполняющие мощные (несколько сот футов) зоны изменения пирокластических толщ триассового возраста, обнаружены в Новой Зеландии [8]. Клиноптилолит широко распространен среди продуктов изменения третичных туфогенных толщ, к которым также приурочено месторождение глинистого минерала гекторита в районе Гектор в Калифорнии [21]. Цеолиты часто образуются в процессе изменения расстеклованных вулканических туфов третичного или раннеплейстоценового периода. Отдельные частицы этих пород, переносимые ветром, по-видимому, попадали в горные озера, которые в то время были распространены на западе США, и выпадали в виде озерных туфогенных осадков. Под воздействием щелочных озерных и грунтовых вод из вулканического материала образовывались высококремнеземные цеолиты. Прослойки цеолитов подобного происхождения обычно содержат и другие минералы, такие, как кварц, полевой шпат, монтмориллонит, а также частицы неизмененного вулканического пепла. Для вмещающих пород характерно чередование многочисленных слоев монтмориллонитовых глин с прослоями цеолитов и пластами неизмененных туфов. Прослои цеолитов отличаются от вмещающих пород светлой окраской и низкой плотностью, а морфология их залегания отражает вулканогенное происхождение осадков, по которым развивалась цеолитовая минерализация.

Месторождения анальцима, морденита и ломонтита, генетически связанные с различными типами осадочных пород, обнару-

Таблица 3.2

Месторождения цеолитов в осадочных породах [5]

Возраст	Местонахождение	Цеолиты	Условия отложения осадков
1. Некоторые цеолиты, характерные для отложений соляных щелочных континентальныых водоемов			
Современные осадки	Озеро Натрон, Танзания	Анальцим	Содовое озеро высокой солености
Ранний — поздний плейстоцен	Тилс-Марш, Невада (США)	Филлипсит, клиноптилолит, анальцим	Содовое озеро
Поздний плейстоцен	Оуэнс-Лейк, Калифорния (США)	Филлипсит, клиноптилолит, эрионит, анальцим	Соляное щелочное озеро
Поздний плейстоцен	Олдувай Горж, Танзания	Анальцим, шабазит, филлипсит	Озера
Средний плиоцен — средний плейстоцен	Север центральной части Невады (США)	Эрионит, филлипсит	Соляное щелочное озеро
Плиоцен	Центральная часть Невады (США)	Эрионит, клиноптилолит, филлипсит	Соляное щелочное озеро
Ранний и средний эоцен	Вайоминг (США)	Анальцим	Соляное содовое озеро
Триас	Нью-Джерси (США)	Анальцим	Соляное озеро с высоким содержанием карбоната натрия
Ранний карбон	Тува (СССР)	Анальцим, ломонтит	Соляное щелочное озеро или лагуна
2. Цеолиты из отложений морских и пресноводных водоемов			
Современные осадки	Неаполитанский залив	Анальцим	Мелководный морской бассейн
Современные и плейстоценовые осадки	Тихий и Индийский океаны	Филлипсит, гармотом, клиноптилолит, натролит	Глубоководный морской бассейн
Ранний и поздний плейстоцен	Атлантический океан	Клиноптилолит	Глубоководный морской бассейн
Поздний миоцен и плиоцен	Центральная часть Невады (США)	Клиноптилолит	Озера
Олигоцен — ранний плиоцен	Север центральной части Невады (США)	Клиноптилолит	Озера
Миоцен	Северная часть о. Хонсю (Япония)	Клиноптилолит, морденит	Морские и озерные водоемы
Олигоцен	Южная часть Дакоты и Вайоминг (США)	Клиноптилолит, эрионит	Реки
Олигоцен	Южная часть Дакоты и Вайоминг (США)	Клиноптилолит, эрионит	Морские водоемы
Меловой период	Новая Гвинея	Ломонтит	Морские водоемы
Меловой период	Урал (СССР)	Морденит	Морские водоемы
Ранний — поздний триас	Новая Зеландия	Анальцим, гейландит, клиноптилолит, ломонтит	Морские водоемы
Карбон	Англия	Анальцим	Поверхность земли
Ранний палеозой или докембрий	Джорджия (США)	Ломонтит	Континентальные или подводные участки

жены во многих районах СССР * [22]. Морденит и клиноптилолит найдены в кремнистых вулканических туфах Японии [23]. Филлипсит, шабазит и гершелит найдены в Италии.

В геологическом прошлом в районе Большого бассейна (западные области США) практически непрерывно происходили процессы осадкообразования. Особенности морфологии погребенных остатков и минералогический состав осадочных пород, развитых в долинах Джерси и Пайн (штат Невада), указывают на то, что цеолиты, найденные в этих породах, являются продуктами изменения пепловых туфов [24, 25]. Другими свидетельствами в пользу озерного происхождения цеолитов служат находки ископаемых рыб в напластованиях донных осадков и следов ряби, характерных для озерных отложений (рис. 3.4).

На рис. 3.5 приведен аэрофотоснимок обнажения осадочных пород, содержащих цеолитовую минерализацию. Рис. 3.6 показывает горизонтальное простирание пластов цеолитов, а на рис. 3.7 видны обогащенные цеолитами, наклонно залегающие слои (штат Невада).

Для объяснения образования цеолитов осадочного генезиса предложен следующий механизм. Вначале под действием воды происходит гидролиз вулканического стекла, сопровождающийся вымыванием натрия и калия. В результате щелочность водных растворов увеличивается и возрастает количество растворенного кремнезема. Известно, что скорость растворения обычного стекла со 100 см^2 поверхности колеблется от 1 до 100 мкг в день [24]. Частицы стекла, размер которых соответствует обломкам, встречающимся в осадочных породах, могли бы в таком случае полностью раствориться уже в течение 30—3000 лет. Следовательно, образование цеолитов, по всей вероятности, не связано с процессом раскристаллизации стекла, а происходит путем растворения стекла с поверхности и последующей перекристаллизации растворенного материала. Подобная схема близка к механизму, предложенному для объяснения образования синтетических цеолитов из различных аморфных веществ (гл. 4).

Температурные условия минералообразования некоторых месторождений цеолитов приведены в табл. 3.3. До последнего времени при изучении вещественного состава месторождений возможность образования минералов в условиях низких температур и давлений практически не учитывалась. Тем не менее в условиях невысоких температур и давлений, характерных для верхней части земной коры, процессы минералообразования вполне могут протекать и в настоящее время.

---

* Сводка работ по природным цеолитам СССР содержится в монографии: *Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И.*, Цеолиты, их синтез и условия образования в природе, М., «Наука», 1970. — *Прим. перев.*

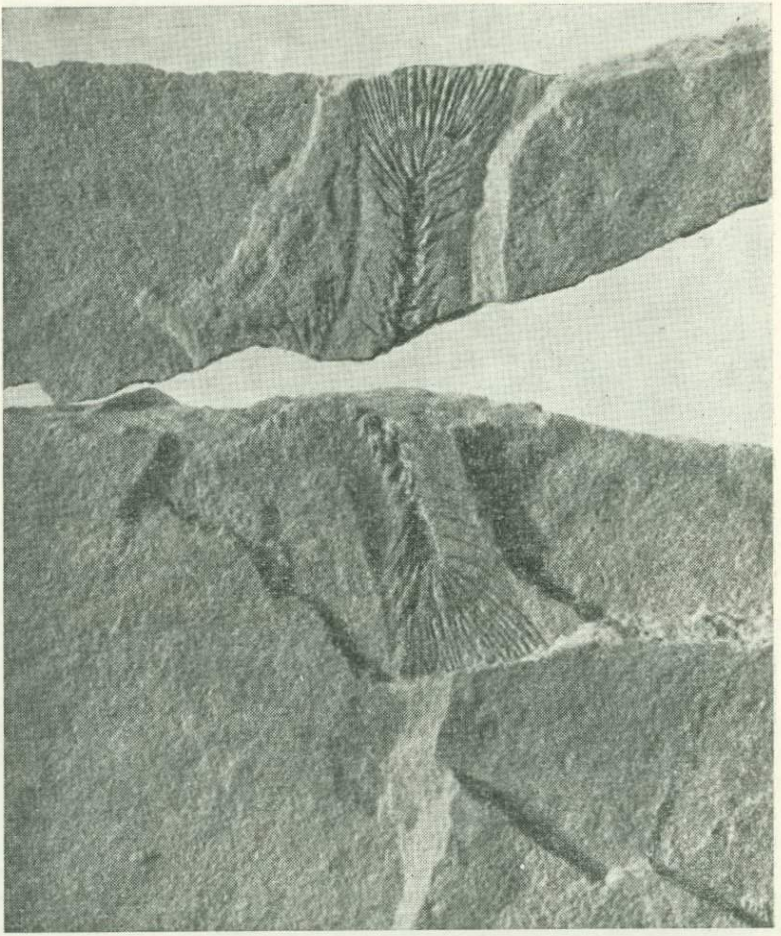


Рис. 3.4. Образец эрионита из Невады с отпечатком хвоста ископаемой рыбы, сохранившимся в плоскости напластования. Ширина хвоста равна примерно 14 мм [16].

Не исключено, что в наши дни образование цеолитов непрерывно происходит, например, на дне океанов. Результаты работы, выполненной в Океанографическом институте Скриппса, показали, что филлипсит является одним из самых распространенных минералов в земной коре. Действительно, на огромных участках тихоокеанского дна обнаружены осадки, содержащие более 50% филлипсита [11, 26]. Образование филлипсита в этих осадках, вероятно, происходило при воздействии морской воды на частично

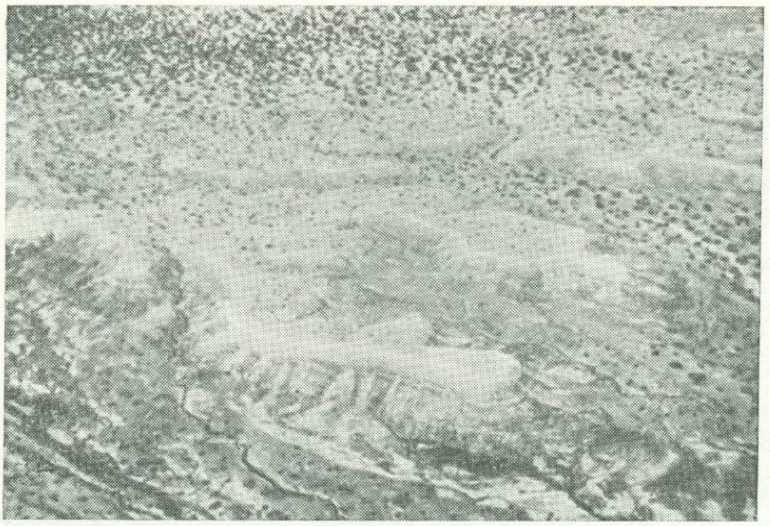


Рис. 3.5. Аэрофотоснимок обнажения осадочных пород, содержащих цеолиты, в долине Сан-Симон (Аризона).

Отчетливо видны светлые пласты цеолитов, выходящие на поверхность в участках, подвергшихся эрозии под действием древних речных потоков. Некогда существовавшее озеро, в котором происходила цеолитизация вулканического пепла, высохло и обнажившееся дно эродировалось мощными речными потоками.

раскристаллизованные вулканические стекла, появившиеся в результате извержения подводных вулканов. В ассоциации с филлипситом обычно находятся конкреции окислов железа и марганца. Быстрое охлаждение горячей лавы при соприкосновении с водой, очевидно, привело к диспергированию извергаемого вулканического материала. Взаимодействие такой пылевидной лавы с морской водой приводило к образованию палагонита, который в ходе последующих реакций постепенно превратился в филлипсит. Другой цеолит клиноптилолит также обнаружен на дне океана в экваториальном районе среднеатлантического хребта [27]. С взаимодействием морской воды и вулканического стекла связывают и образование минерала гармотома, который представляет собой бариевый цеолит со структурой, близкой к филлипситу. Кристаллы гармотома служат ядрами, на которых происходит последовательный рост филлипсита [28].

Образование цеолитов в областях деятельности термальных источников известно уже много лет. Так, в районе Вайракей (Новая Зеландия) найдены обширные зоны цеолитовой минерализации [29]. Верхние участки этих зон представлены в основном морденитом, в нижних — преобладает вайракит, который в результате кристаллизации из растворов заполнил жилы и пустоты.

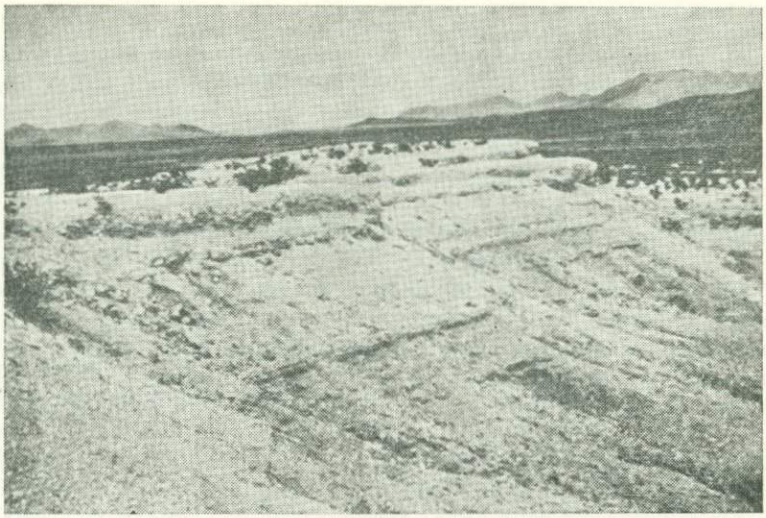


Рис. 3.6. Обнажение горизонтально залегающего пласта цеолитов в долине Сан-Симон (Аризона). Пласт цеолитов покрывает эродированную поверхность склона.

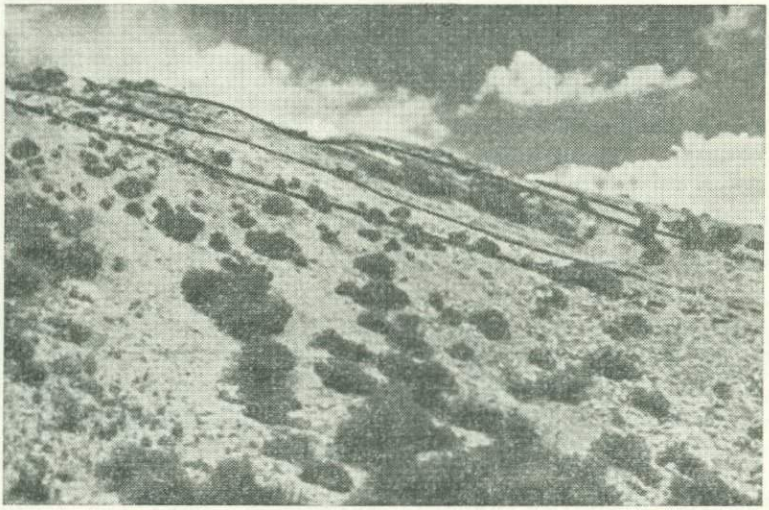


Рис. 3.7. Горизонт эрионита в долине Джерси (Невада). Обратите внимание на мощный слой серого вулканического пепла между двумя светлыми слоями эрионита.

Таблица 3.3

Температурные условия месторождений некоторых цеолитов и ассоциирующих с ними минералов [12]

Минералы	Месторождение	Температура, °С	Глубина, м
Филлипсит	Глубоководные океанические осадки	0	4000—5000
Шабазит, филлипсит, натролит	Мазонри, римские термы (Франция)	40—70	Поверхность
Клиноптиолит, анальцим	Диагенетические образования	Низкая	?
Стильбит	Горячие источники Хантерс и Боулдер (США)	64, 73	Поверхность
Клиноптилолит	Йеллоустон (США)	125	19—26
Анальцим	Йеллоустон (США)	125—155	26—60
Морденит	Вайракей[a] (Новая Зеландия)	150—230	73—300
Гейландит	Вайракей	Внутри области образования морденита	
Ломонтит	Вайракей	195—220	150—275
Пренит	Вайракей	200	100
Вайракит	Вайракей	200—250	180—600
Альбит	Вайракей	160—240	100—600
Адуляр	Вайракей	230—250	385—650
Цеолиты в ассоциации с адуляром	Источники Стимбоут (США)	170	52

[a] Максимальная температура, отмеченная в скважинах Вайракей, составляет 250—260 °С.

Образование ломонтита происходило в зоне между выделениями морденита и вайракита при температурах 195—220 °С. Клиноптилолит и анальцим, как указано в табл. 3.3, обнаружены в кернах скважин, пробуренных в одном из районов Йеллоустонского национального парка. Вайракит найден в отложениях гейзеров в Калифорнии.

Недавно открытый минерал югаваралит найден в Японии. Его образование связывают с воздействием горячих источников на вулканические туфы [30]. Ассоциирует с ломонтитом, шабазитом и морденитом.

Анальцим, гейландит и стильбит обнаружены в ископаемых раковинах в Орегоне. Очевидно, цеолиты кристаллизовались

из гидротермальных растворов, отщепившихся при внедрении базальтов в осадочные породы, содержащие ископаемые остатки [31]. Кристаллизация цеолита типа морденита наблюдалась в образце вулканического стекла, который был опущен на глубину 366 м в скважину в Вайракей и в течение 17 дней подвергался воздействию природных гидротермальных растворов при 230 °С [32]. Значение pH, вычисленное для этих гидротерм, составляет 5,7, т. е. цеолит кристаллизовался из кислого раствора. Правда, это данные только одной работы [32], и пока они никем не подтверждены *.

Описан эксперимент, в ходе которого образец светлого пеплового туфа, целиком состоявший из обломков вулканического стекла, был измельчен до пудры и обработан при 100 °С растворами хлористого натрия и едкого кали [33]. В результате получена смесь кристаллической фазы, структура которой подобна содалиту, и неидентифицированного вещества, напоминающего, судя по порошкограммам, синтетический фожазит (гл. 4).

Процесс образования клиноптилолита в вулканических породах формации Джон Дей в Орегоне подробно проанализирован Хеем [34] с физико-химической точки зрения. Петрографические наблюдения и данные химического анализа указывают, что в большинстве случаев клиноптилолит замещает частицы вулканического стекла, осаждаясь в пустотах вмещающих пород, возникших при растворении стекла. Образование клиноптилолита при замещении стекла протекает с привносом воды, кальция и выносом кремнезема, натрия, калия и железа. Водные растворы, играющие главную роль в образовании клиноптилолита, формируются из атмосферных осадков, которые при циркуляции в вертикальном и горизонтальном направлениях внутри вулканического тела становятся более щелочными и более минерализованными вследствие выноса некоторых компонентов из вмещающих пород. Большая часть цеолитов образуется на глубине 400—1200 м при температурах 27,5—55 °С. Гидростатическое давление на этих глубинах, вероятно, составляет от 35 до 120 атм. Для образования высококремнеземного цеолита, каким является клиноптилолит, необходимо высокое отношение Si/Al в исходном стекле. Поскольку наряду с клиноптилолитом наблюдается осаждение различных форм аморфного кремнезема, очевидно, что кристаллизация клиноптилолита происходила из растворов, пересыщенных по отношению к кристаллическим формам кремнезема. Известно, что растворимость SiO_2 и Al_2O_3 при комнатной темпе-

* Более поздние расчеты с использованием исправленного значения первой константы диссоциации угольной кислоты, выполненные Э. Э. Сендеровым, показали, что величина pH термальных вод Вайракей в действительности равна 6, что близко к величине pH чистой воды при температурах, для которых проводился расчет. — *Прим. перев.*

ратуре возрастает при pH > 9, поэтому можно ожидать, что в такой щелочной среде растворимость стекла будет быстро увеличиваться. Эксперименты показали, что суспензия тонкоизмельченного стекла имеет pH 8,5, что свидетельствует о гидролизе катионов металлов поверхностного слоя стекла.

Кристаллизация клиноптилолита, вероятно, происходила вблизи основания вулканической формации, где растворы должны отличаться самым высоким значением pH и максимальной концентрацией щелочных катионов. По мере развития процесса кристаллизации растворы становятся все более ненасыщенными по отношению к кремнезему, в результате скорость растворения возрастает и в раствор переходит дополнительное количество стекла. Кристаллизация стекла в этих условиях происходит до полного растворения вулканического стекла из породы.

Г. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Как показал Хей [5], минералогические особенности цеолитов осадочных пород определенным образом зависят от химического состава вмещающих пород, химизма водной среды, в которой происходило отложение и преобразование осадков, а также от возраста и глубины захоронения осадков. Подобные корреляции химических составов лучше всего проявляются в тех месторождениях, где цеолиты образовались при изменении вулканических туфов, отложившихся в морских и пресноводных водоемах на сравнительно небольших глубинах. В этих месторождениях высококремнеземные цеолиты с большим содержанием щелочей, типа клиноптилолита, наиболее широко распространены в кислых породах, в то время как низкокремнеземные цеолиты, например филлипсит и анальцим, характерны для более основных пород с низким содержанием кремнезема.

Состав минеральных ассоциаций зависит от величины pH, общей концентрации солей и ионного состава водной среды во время осадкообразования. Величина pH, например, влияет, по-видимому, на скорость образования цеолитов и тип образующихся минералов. Так, в условиях морских бассейнов, где pH колеблется от 7,5 до 8,1, вулканическое стекло в течение миллионов лет не подвергается изменениям. В более щелочных содовых озерах, где pH составляет от 9,1 до 9,9, стекло, вероятно, изменяется уже через несколько десятков тысяч лет.

Образованию цеолитов из вулканических стекол способствует также определенная концентрация солей в водной среде; причем на тип образующегося цеолита влияют природа катионов и соотношение их концентраций (см. гл. 4). Так, в осадках содовых озер едва ли могли бы накапливаться кальциевые цеолиты. В то же время для озерных вод трудно установить какую-либо зави-

симость между соотношением типично щелочных катионов натрия и калия и видом цеолита. Например, природный цеолит филлипсит, у которого среди катионов преобладает калий, встречается в кремнистых вулканических туфах, отлагавшихся в таких озерах, где отношение натрия к калию в водах менялось от 6 до 150.

В распределении цеолитов среди осадочных толщ, образовавшихся в условиях морских и пресноводных бассейнов, наблюдается вертикальная зональность. При этом наиболее гидратированные минералы с меньшим удельным весом располагаются обычно вблизи поверхности. С увеличением глубины погружения осадков цеолиты постепенно замещаются безводными каркасными алюмосиликатами, такими, как полевые шпаты. В целом вертикальная зональность совпадает с уменьшением степени гидратации и уменьшением содержания кремнезема в цеолитах с глубиной. В толщах вулканических туфов, отлагавшихся в морской и пресноводной средах, верхние горизонты (на глубинах 300—900 м от поверхности) содержат неизмененное вулканическое стекло, и в них практически отсутствует цеолитная минерализация. Цеолиты распространены в нижних частях верхнего горизонта под зоной вулканического стекла. Здесь они представлены морденитом и клиноптилолитом. На еще больших глубинах встречаются сначала анальцим, а затем ломонтит. В осадках, для которых характерна небольшая глубина погружения, содержание анальцима по отношению к суммарному содержанию клиноптилолита, шабазита, эрионита и филлипсита возрастает с увеличением возраста отложения (рис. 3.8). Размер кристаллов анальцима в осадочных породах щелочных соляных озер увеличивается с возрастом осадконакопления: от 0,005 мм в современных осадках до 1—2 мм в эоценовых. Это позволяет предположить, что рост кристаллов цеолитов продолжается в течение нескольких миллионов лет после их образования. Псевдоморфозы ломонтита

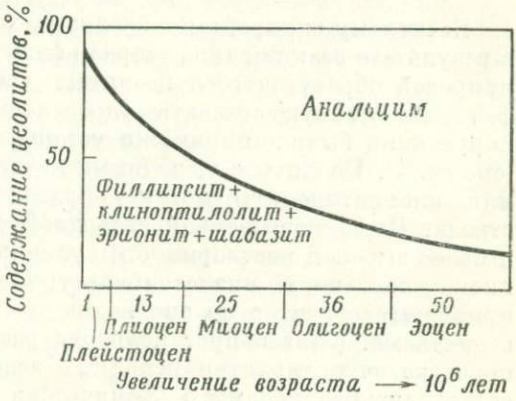


Рис. 3.8. Диаграмма, показывающая изменение содержания анальцима по отношению к суммарному содержанию филлипсита, клиноптилолита, эрионита и шабазита в породах различного возраста, от эоцена до позднего плейстоцена (кремнистые туфы из отложений соляных щелочных озер)[5].

по анальциму, встречающиеся в нижней части десятикилометровой толщи пород в Новой Зеландии, свидетельствуют о развитии реакций замещения анальцима ломонтитом. Последовательность изменения минеральных ассоциаций цеолитов с глубиной обычно объясняют влиянием геотермического градиента, хотя, по мнению Хея, эти изменения могут быть обусловлены различиями в солености воды. Действительно, наблюдаемое увеличение солености воды с глубиной может, подобно изменениям температуры и давления, способствовать развитию вертикальной зональности.

Давление и температура

Цеолиты представляют собой водные алюмосиликаты с низкой плотностью, поэтому давление и температура среды минералообразования оказывают существенное влияние на тип образующегося минерала. В условиях повышенных температур и давлений менее гидратированные цеолиты с большей плотностью, такие, как ломонтит и анальцим, значительно устойчивее более гидратированных цеолитов с низким удельным весом, подобных шабазиту и стильбиту. При постепенном возрастании давления с увеличением глубины погружения осадков создаются условия, которые благоприятствуют вначале развитию более плотных цеолитов за счет цеолитов с низким удельным весом, а затем — образованию безводных алюмосиликатов, таких, как полевые шпаты. Замещение цеолитов полевыми шпатами наблюдалось в тех случаях, когда осадочные породы погружались на такие глубины, где температура превышала 150 °С. Возможность перехода цеолитов в безводные алюмосиликаты при высоких температурах и давлениях подтверждена экспериментами (см. гл. 6).

Состав среды минералообразования

Поскольку природные цеолиты, по-видимому, образуются в результате реакций типа твердая фаза + водный раствор, между природой образующегося цеолита и составом твердых и жидких фаз должны существовать определенные корреляции. Такие корреляции были эмпирически установлены при синтезе цеолитов (см. гл. 4). Цеолиты с щелочными катионами, например морденит или клиноптилолит, могли образоваться из вулканического стекла. Из-за повышенной свободной энергии, а следовательно, и более высокой растворимости вулканическое стекло более реакционноспособно в низкотемпературных процессах образования природных цеолитов по сравнению с другими кристаллическими веществами. (Этот вопрос подробно рассматривается в гл. 4, где показано, что характер исходных веществ определяет природу синтезируемого цеолита.) Химическая активность катионов ме-

таллов, окиси кремния и воды также влияет на вид цеолита, кристаллизующегося из раствора; образованию цеолитов с большим содержанием ионообменных катионов способствует высокий pH. Если в растворе содержатся ионы водорода, они конкурируют с ионообменными катионами, и в зависимости от соотношения концентраций конкурирующих ионов образуются либо каркасные силикаты, т. е. цеолиты, либо силикаты со слоистой структурой, например глинистые минералы.

Концентрация кремнезема

Определенное влияние на тип образующегося цеолита оказывает и активность кремнезема в растворе. Так, морденит кристаллизуется из раствора, в котором активность кремнезема достаточно высока. От присутствия гидроксильных ионов зависит концентрация или активность кремнезема, поскольку эти ионы сами по себе способны катализировать кристаллизацию аморфного кремнезема до кварца, что в конечном счете уменьшает концентрацию свободного кремнезема в растворе.

Опубликованы данные по растворимости кремнистого стекла в растворах с возрастающей концентрацией щелочи [35]. Эти данные показывают, что растворимость стекла увеличивается с ростом pH и одновременно уменьшается отношение Si/Al в растворе. В результате было высказано предположение, что относительно низкокремнеземные цеолиты образуются в таких условиях, когда в процессе минералообразования увеличивается щелочность раствора, соприкасающегося со стеклом. Согласно экспериментальным данным, состав синтетического филлипсита меняется при изменении щелочности среды. Увеличение pH от 9 до 11,5 приводит к снижению отношения Si/Al в филлипсите от 3,4 до 2,2. Подобные же изменения в соотношении концентраций $Si(OH)_4$ и $Al(OH)_4^-$ в растворе наблюдаются при изменении pH [35].

Как показано в гл. 4, синтетические цеолиты кристаллизуются в условиях метастабильного равновесия. Вполне возможно, что метастабильное образование цеолитов имеет место и в природных условиях, вероятно, при невысоких температурах и давлениях на поверхности земли, когда кинетические факторы оказывают существенное влияние на тип образующегося цеолита.

Так, образование цеолитов из вулканического стекла происходит уже при атмосферном давлении, поскольку это стекло обладает повышенной свободной энергией. Предполагается, что механизм образования цеолитов из природного вулканического стекла включает взаимодействие стекла с омывающими его растворами; в результате образуется гель, перекристаллизовывающийся затем в цеолит. В процессе такой реакции раствора со стеклом вначале должна происходить гидратация, а затем гидролиз. В щелочных

озерах (pH>9), где образуются цеолиты, концентрация кремнезема может достигать $1{,}25 \cdot 10^{-2}\%$. Время, необходимое для кристаллизации цеолитов, может изменяться от нескольких сот до десятков миллионов лет в зависимости от характера и состава среды минералообразования. Гидролиз стекла способен также привести к формированию какого-либо глинистого минерала, например монтмориллонита. Отложение глин вызывает повышение щелочности и возрастание концентрации кремнезема в растворе, т. е. создает условия, необходимые для образования цеолитов.

Образование цеолитов в естественных условиях, возможно, происходит и за счет других силикатов. Глинистые минералы, как правило, не участвуют в реакции образования цеолитов, протекающих в природе, хотя в лабораторных условиях эти минералы могут быть перекристаллизованы до цеолитов. Из известных нам глинистых минералов наибольшей реакционной способностью обладает галлуазит, так как он отличается малым размером частиц и невысокой степенью упорядоченности структуры. Образование анальцима можно связать в ряде случаев с реакциями гидратации и ионного обмена калия на натрий, которым подвергался лейцит.

Считается, что цеолиты могут также образовываться в процессе отложения хемогенных осадков. Так, залежи анальцима, обнаруженные в осадочной формации Локатонг (Нью-Джерси), очевидно, являются результатом прямого осаждения этого цеолита из природных растворов. Установлено, что содержание SiO_2 и Al_2O_3 в речной воде достаточно для того, чтобы анальцим мог кристаллизоваться непосредственно из раствора. Вместе с тем высказанное ранее предположение об образовании цеолитов в процессе отложения осадков на дне океана до сих пор не получило подтверждения.

Д. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Чистые цеолиты бесцветны, наличие окрашенных разновидностей объясняется присутствием тонкодиспергированных окислов железа и других примесей. Окраска некоторых синтетических цеолитов (см. гл. 5), модифицированных ионным обменом, может быть обусловлена присутствием в них ионов переходных металлов, таких, как Co^{2+}. Плотность цеолитов обычно равна 2—2,3 г/см³. Наличие обменных катионов изменяет плотность минералов, которая определяется прежде всего строением каркаса, т. е. степенью открытости структуры и объемом полостей. У цеолитов, содержащих большие количества бария, плотность достигает 2,5—2,8 г/см³. Что касается оптических свойств этих минералов, то следует отметить, что показатели преломления цеолитов

обычно изменяются от 1,47 до 1,52, а двупреломление — от 0 до 0,015. В табл. 3.4—3.36 приведены наиболее характерные свойства цеолитов. В ряде случаев отнесение порошковых дифрактограмм оказалось довольно затруднительным, поскольку некоторые различия на рентгенограмме могут быть обусловлены изменением состава ионообменных катионов. Каждый минерал описывается в отдельной таблице, в которую включены данные порошкограмм, взятые из различных работ, в том числе из картотеки порошковых дифрактограмм. Интенсивности дифракционных максимумов приводятся в тех же шкалах, в которых они даны в оригинальных работах. В некоторых случаях значения интенсивностей линий выражены в относительной шкале с использованием следующих обозначений: о. с.— очень сильная, с.— сильная, ср. с.— среднесильная, ср.— средняя, сл.— слабая, о. сл.— очень слабая и о. о. сл.— очень-очень слабая.

Рентгенография — наиболее важный метод идентификации цеолитов, встречающихся в осадочных породах в виде мелкозернистых кристаллов. Рутинный дифрактометрический анализ позволяет, как правило, идентифицировать цеолиты, если их содержание в породе превышает 10%. В противном случае, необходимо прибегать к методам обогащения. Для идентификации сравнительно крупных кристаллов цеолитов, встречающихся в изверженных породах, можно использовать кристаллооптические константы. Так, по показателю преломления удалось отличить клиноптилолит от гейландита. Однако обычно кристаллооптические данные только дополняют результаты рентгенографического анализа.

Трудности, возникающие при отнесении набора линий на порошкограммах к тому или иному цеолиту, становятся понятными, если обратиться к рис. 3.9, где приведены порошковые дифрактограммы трех образцов филлипсита из трех различных месторождений. Два образца взяты из изверженных пород, третий — из глубоководных осадков района Сильвания Си-Маунт. Здесь же показаны дифрактограммы других цеолитов группы филлипсита: гармотома и жисмондина. При сравнении рентгенограмм создается впечатление, что гармотом, так же как и жисмондин, близки к филлипситу, хотя на самом деле каркас жисмондина имеет другую структуру.

Предложены и другие способы идентификации цеолитов. Один из них предусматривает обработку цеолита, содержащего ионообменные катионы, раствором такой соли, катион которой слишком велик, чтобы проникнуть внутрь кристаллов, в данном случае раствором хлористого тетрабутиламмония. Вначале цеолит переводят в серебряную форму, используя реакцию обмена с азотнокислым серебром, а затем обрабатывают раствором алкиламмониевой соли. Поскольку алкиламмониевый катион не может проник-

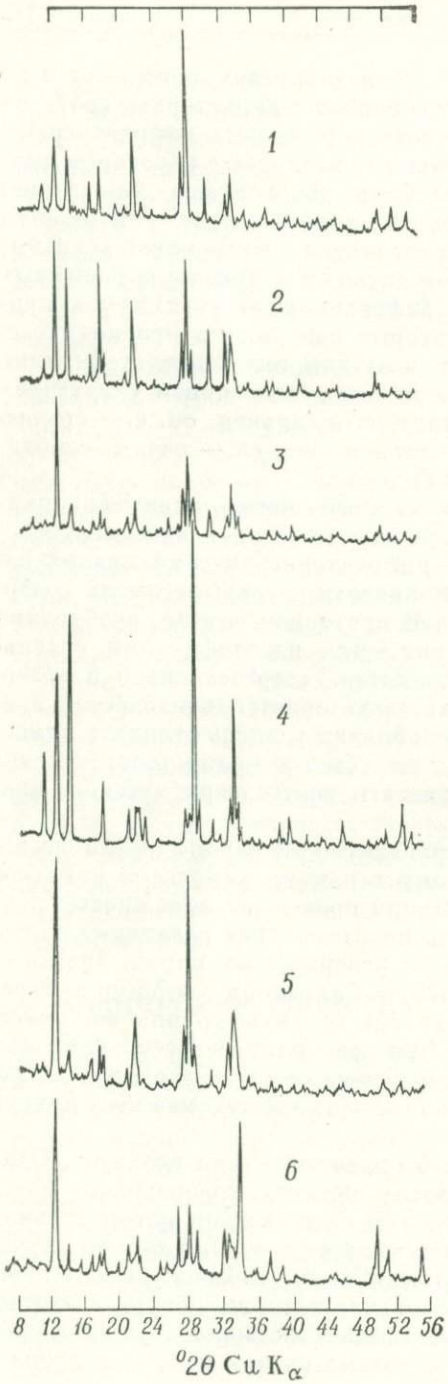


Рис. 3.9. Дифрактограммы филлипсита (*1—3*), гармотома (*4*) и жисмондина (*5*, *6*).

Месторождения: *1* — Сильвания, Си-Маунт, США; *2* — Нидда, Гессен, ФРГ, *3* — Рим, Италия; *4*, *5* — Монте-Сомме, Италия; *6* — Капо ди Бове, Италия.

нуть внутрь кристаллов цеолита, ион серебра переходит из цеолита в раствор и осаждается в виде хлорида серебра (см. гл. 7). В этом случае происходит обмен катионов серебра на ионы водорода, и в результате раствор становится щелочным.

Присутствие цеолита можно установить по увеличению pH раствора от 6 до > 9. Если же подобному испытанию подвергаются другие способные к ионному обмену минералы, например глины, pH изменяется только в пределах от 6,5 до 7,5, так как крупные органические катионы обмениваются с ними без гидролиза [36].

Е. КРАТКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТЕРМИНОВ *

Для читателей, не знакомых со специальными геологическими терминами, ниже приводится краткий указатель терминов, использованных в данной главе [37].

Аутигенные — минералы, образовавшиеся in situ перед захоронением осадков и превращением их в горные породы.

Базальт — темноцветная, мелкозернистая изверженная горная порода, изливающаяся на поверхность в виде лавы. Состоит главным образом из кальциевого полевого шпата и пироксена.

Граувакка — разновидность песчаника.

Диагенез — химические и физические изменения рыхлых осадков в процессе их накопления и в последующий период.
Вслед за диагенезом начинается этап консолидации осадков.

Кислые породы — породы, содержащие $> 66\%$ SiO_2.

Метасоматоз — процесс замещения одного минерала другим, приводящий к изменению химического состава. Метасоматоз является результатом реакций, протекающих вследствие привноса вещества из различных источников.

Миндалины — пустоты в вулканических породах, остающиеся после удаления газов. Впоследствии эти пустоты заполняются вторичными минералами, такими, как цеолиты или кварц.

Минералоид — термин, используемый для обозначения образований, которые принято считать минералами, хотя они аморфные, как, например, аллофан.

Обломочные минералы — минералы осадочных пород, являются продуктами разрушения более древних изверженных, осадочных или метаморфических пород.

Палагонит — минералоид, встречающийся в виде изотропных частиц желтого или оранжевого цвета; образуется при гидратации или других изменениях базальтового стекла.

---

* Более подробно геологическая терминология объясняется в двухтомном издании «Геологического словаря» (М., «Недра», 1973). — *Прим. перев.*

Парагенезис — общий термин, используемый для обозначения ассоциаций сосуществующих минералов в пределах единого этапа минералообразования.

Пирокластический — общий термин, используемый для обозначения обломков вулканического вещества, извергнутых из вулканического кратера в результате взрыва или выброса. Термин употребляется также по отношению к горным породам, состоящим из таких обломков.

Сингенетические — термин, используемый для обозначения месторождений, которые образуются одновременно с вмещающими породами, в отличие от эпигенетических выделений, образующихся позднее вмещающих пород.

Туф — плотная порода, состоящая из обломков вулканического вещества; размер частиц обычно меньше 4 мм.

Фация — понятие, используемое для разделения осадков по минералогическому составу, условиям отложения, содержанию ископаемых организмов и т. д.

Эпигенетический — термин, используемый для обозначения месторождений, образовавшихся позднее вмещающих пород, или вторичных минералов, образовавшихся при изменении первичных.

Таблица 3.4

Анальцим

Структурная группа:	1
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}]\cdot 16H_2O$
Возможные изменения в составе:	$Si/Al = 1{,}8—2{,}8$; $H_2O/Al_2O_3 = 2—2{,}6$
Месторождения:	Изверженные и осадочные породы; Исландия, Новая Шотландия (Канада), Нью-Джерси, Вайоминг, Аризона, Юта, Калифорния, Невада (США)
Сингония:	Кубическая, $a = 13{,}72$ Å
Габитус, формы выделения:	Тетрагон-триоктаэдры, радиальные агрегаты
Двойникование:	[001], [110]
Спайность:	Несовершенная по [001]
Плотность:	2,24—2,29
Твердость:	5,5
Оптические свойства:	Изотропный, $n = 1{,}479—1{,}493$; двупреломление слабое, $\delta < 0{,}001$
Литература:	3—6, 38—40

Рентгеноструктурные данные [40]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
200 [a]	6,87	<10	631	2,022	10	842	1,498	20
211	5,61	80	543	1,940	<10	761	1,480	20
220	4,86	40	640	1,903	50	664	1,463	10
321	3,67	20	633	1,867	40	754	1,447	10
400	3,43	100	642	1,833	<10	932	1,415	40
332	2,925	80	732	1,743	60	763		
422	2,801	20	651			941	1,386	<10
431	2,693	50	800	1,716	30	853		
521	2,505	50	741	1,689	40	860	1,372	10
440	2,426	30	820	1,664	10	1011	1,359	40
611	2,226	40	822	1,618	20	1031	1,308	10
532			660			871	1,285	20
620	2,168	<10	831	1,596	30	1033	1,263	20
541	2,115	<10	743			963	1,220	30

[a] (200) не соответствует пространственной группе *Ia3d*.

Таблица 3.5

Бикитаит

Структурная группа:	6
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Li_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_4]\cdot 2H_2O$
Возможные колебания в составе:	Дефицит катионов, среди которых преобладает литий
Месторождения:	Бикита (Родезия)
Сингония:	Моноклинная, $a=8{,}61$; $b=4{,}96$; $c=7{,}61$; $\beta=114°26'$
Габитус:	Псевдоромбический
Спайность:	Совершенная по [001], [100]
Плотность:	2,29
Твердость:	6
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\alpha=1{,}510$, $\beta=1{,}521$, $\gamma=1{,}523$, $r<V$, $\gamma=6$, $c=28°$; двупреломление, $2V=45°$
Литература:	41—43

Рентгеноструктурные данные [41]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
100	7,865	80	111	3,284	40	120	2,364	20
001	6,930	50	$\bar{2}11$	3,215	40	312		
$\bar{1}01$	6,732	30	210	3,076	40	021	2,337	10
101	4,374	40	$\bar{1}12$	3,023	10	$\bar{1}21$	2,323	10
$\bar{2}01$	4,265	10	201	2,930	10	310	2,316	10
110	4,195	90	$\bar{3}01$	2,870	20	$\bar{1}13$	2,240	10
001	4,022	20	$\bar{2}12$	2,794	10	301	2,167	10
$\bar{1}11$	3,991	10	102	2,739	10	$\bar{2}21$	2,141	10
200	3,926	10	300	2,629	10	220	2,097	10
$\bar{1}02$	3,806	30	211	2,523	20	013	2,094	10
002	3,462	100	020	2,479	90	$\bar{1}22$	2,077	20
$\bar{2}02$	3,371	100	112	2,423	10	022	2,012	10
						103	2,005	10

Таблица 3.6

Брюстерит

Структурная группа:	7
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$(Sr, Ba, Ca)_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}]\cdot 10\,H_2O$
Возможные изменения в составе:	$Sr > Ba > Ca$; $Si/Al = 2{,}57—3{,}03$
Месторождения:	Стронциан, Арджилшир (Шотландия)
Сингония:	Моноклинная, $a = 6{,}77$, $b = 17{,}51$, $c = 7{,}74$; $\beta = 94°\,18'$
Габитус:	Таблитчатый
Спайность:	[010]
Плотность:	2,453
Твердость:	5
Оптические свойства:	Двуосный (+), $\alpha = 1{,}510$, $\beta = 1{,}512$, $\gamma = 1{,}523$; двупреломление, $\delta = 0{,}013$, $2V_\gamma = 47°$
Литература:	3, 4, 44

Рентгеноструктурные данные [44]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
100	6,81	30	060	2,885	90		1,824	10
110	6,15	90	$\bar{1}51$				1,771	10
$\bar{1}11$	4,98	40	160	2,667	30		1,728	10
101			240				1,642	40
$\bar{1}21$	4,53	100	003	2,549	30		1,595	20
$\bar{1}31$	3,87	70	$\bar{2}42$				1,542	20
140	3,71	10		2,442	30		1,514	10
131				2,309	30		1,471	10
050	3,48	10		2,243	30		1,435	20
$\bar{1}41$	3,35	10		2,191	20		1,386	20
$\bar{1}12$				2,103	30		1,359	20
112	3,21	80		1,989	40		1,324	20
201	3,02	10		1,933	20		1,302	20
				1,866	10		1,272	20

Таблица 3.7

Вайракит

Структурная группа:	1
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_8[AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}]\cdot 16H_2O$
Месторождения:	Осадочные месторождения в Новой Зеландии, Калифорнии, Вашингтоне (США)
Сингония:	Моноклинная, псевдокубическая, $a = 13{,}69$, $b = 13{,}68$, $c = 13{,}56$; $\beta = 90{,}5°$
Формы выделения:	Микроскопические зерна
Двойникование	[110]
Плотность:	2,265
Твердость:	5,5—6
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\alpha = 1{,}498$, $\gamma = 1{,}502$; двупреломление, $\delta = 0{,}004$, $2V_\gamma = 70—105°$
Литература:	9, 40

Рентгеноструктурные данные [a] [40]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
(200)	6,85	40	440	2,418	30	633	1,857	30
211	5,57	80	(530)	2,35	<10ш	721		
220	4,84	40	(433)			552		
321	3,64	30	(600)	2,26—2,28	10ш	—	1,844	10
400	3,42	60	(422)			642	1,822	<10ш
	3,39	100	611	2,215	40	732	1,722—1,732	40ш
(411)	3,21	<10ш [б]	532			651		
(330)			620	2,17	<10	800	1,708	<10
420	3,04—3,06	10ш		2,147	10		1,696	<10
322	2,909	50	541	2,115	10	741	1,680	20ш
	2,897	30		2,095	<10	820	1,66	<10ш
422	2,783	10	631	1,996	20	(644)		
	2,770	10	543	1,93	<10ш	822	1,612	10ш
431	2,680	40	640	1,886—1,895	30ш	660		
(510)	2,67	10		1,867	10	831	1,595	<10
521	2,50	<10					1,586	20
	2,489	40						

[a] Индексы в скобках относятся к псевдокубической элементарной ячейке.
[б] Ш — широкая линия.

Таблица 3.8

Визент

Структурная группа:	1
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_2Ca_{10}[(AlO_2)_{20}(SiO_2)_6(PO_2)_{10}(H_3O_2)_{12}]\times$ $\times 16H_2O$
Сингония:	Кубическая, $a = 13{,}65$
Плотность:	2,2
Оптические свойства:	Изотропный, $n = 1{,}53$
Литература:	107

Рентгеноструктурные данные [107]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
211	5,68	40	541	2,11	<10		1,323	10
220	4,98	10	631	2,014	<10		1,282	10
400	3,46	50	640	1,886	30		1,196	20
332	2,92	100	651	1,740	60		1,155	20
532	2,20	20	732				1,138	10
611				1,380	10		1,105	10

Таблица 3.9

Гармотом

Структурная группа:	1
Идеализированный состав элементарной ячейки	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}]\cdot 12\ H_2O$
Возможные изменения в составе:	$Ba \gg K$, Na; Si/Al = 2,31—2,53
Месторождения:	Стронциан (Шотландия); Новая Зеландия
Сингония:	Моноклинная, $a = 9{,}87$, $b = 14{,}14$ $c = 8{,}72$; $\beta = 124°\ 50'$
Габитус:	Призматический
Двойникование:	Взаимные прорастания по [001], [021], [110]
Спайность:	[010]
Плотность:	2,35—2,442
Твердость:	4,5
Оптические свойства:	Двуосный (+), $\alpha = 1{,}503$—$1{,}508$, $\beta = 1{,}505$—$1{,}509$, $\gamma = 1{,}508$—$1{,}514$; двупреломление, $\delta = 0{,}005$—$0{,}008$, $2V = 80°$
Литература:	3, 4, 38, 57, 79—81

Рентгеноструктурные данные

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
100	8,10	40	$\bar{3}01$	3,20	10		2,670	70
001	7,16	50	131	3,17	60		2,630	20
011	6,38	100	041				2,527	20
021	5,03	40	$\bar{3}12$	3,13	80		2,470	10
$\bar{1}02$	4,30	40	$\bar{3}11$				2,374	20
101			$\bar{2}32$	3,08	40		2,315	20
200	4,08	60	230				2,148	20
$\bar{2}02$				2,920	20		2,058	20
$\bar{2}12$	3,90	30		2,847	20		1,953	10
210				2,751	20		1,713	20
012	3,47	10		2,730	60		1,675	20
140	3,24	60		2,698	60			

Таблица 3.10

Гарронит

Структурная группа:	1
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$NaCa_{2,5}[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}]\cdot 14H_2O$
Колебания в составе:	Низкие концентрации K, следы Ba; Si/Al = = 1,5—1,67
Месторождения:	Антрим (Ирландия), Исландия, СССР
Сингония:	Тетрагональная, $a = 10{,}0$, $c = 9{,}9$
Формы выделения:	Радиальные агрегаты
Плотность:	2,13—2,17
Твердость:	4,5
Оптические свойства:	Одноосный, $\varepsilon = 1{,}502—1{,}512$, $\omega = 1{,}500—1{,}515$
Литература:	71—73

Рентгеноструктурные данные [72]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
110	7,15	ср.	400	2,54	о. сл.	215	1,805	сл.
002	4,95	ср.	303	2,34	сл.	440	1,770	ср.
211	4,12	с.	204	2,22	сл.	522	1,730	о. сл.
112	4,07	ср.	323	2,12	о. сл.	433	1,705	ср.
311	3,22	ср.	422	2,05	о. сл.	600	1,665	о. сл.
103	3,14	с.	224	2,03	о. о. сл.	610	1,645	ср.
222	2,88	сл.	005	1,97	сл.	116	1,605	ср.
213	2,68	о. сл.	314	1,938	сл.			

Таблица 3.11

Гейландит [a]

Структурная группа:	7
Другое название:	Оризит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}]\cdot 24H_2O$
Возможные изменения в составе:	$Ca \gg Na$; $Si/Al = 2{,}47—3{,}73$
Месторождения:	Беруфорд (Исландия), Новая Шотландия (Канада); осадочные месторождения в Новой Зеландии
Сингония:	Моноклинная, $a = 17{,}73$, $b = 17{,}82$, $c = 7{,}43$; $\beta = 116°\ 20'$
Габитус:	Таблитчатый
Спайность:	[010]
Плотность:	2,20
Твердость:	3,5—4
Оптические свойства:	Двуосный (+), $\alpha = 1{,}491—1{,}505$, $\beta = 1{,}493—1{,}503$, $\gamma = 1{,}500—1{,}512$, $2V$ изменяется, обычно $\sim 34°$
Литература:	3, 4, 38, 57, 84—86, 111

Рентгеноструктурные данные [86]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
020	8,845	80	$\bar{1}52$	2,529	20	$\bar{9}51$	1,698	20
200	7,796	70	261	2,430	30	$\bar{1}021$		
001	6,631	60	441			004	1,662	10
220	5,945	10	$\bar{7}12$			$\bar{5}54$	1,639	10
$\bar{3}11$	5,277	50	$\bar{2}23$	2,350	10	024		
310	5,096	70	$\bar{6}03$	2,270	10	713	1,608	10
$\bar{1}31$	4,646	60	$\bar{6}23$	2,196	10	$\bar{2}102$		
$\bar{4}01$	4,364	20	730	2,120	20	$\bar{1}43$	1,585	10
421	3,917	100	$\bar{1}72$	2,078	20	$\bar{1}54$	1,561	10
$\bar{2}41$	3,723	20	$\bar{7}52$	2,010	20	$\bar{8}81$		
$\bar{3}21$	3,562	20	$\bar{7}53$			$\bar{8}82$		
$\bar{2}22$	3,420	70	$\bar{8}41$	1,963	30	$\bar{1}93$	1,512	10
002	3,320	10	$\bar{5}72$			$\bar{1}131$		
$\bar{4}22$	3,186	50	082	1,850	10	$\bar{5}111$	1,473	10
510	3,132	40	840	1,814	10	$\bar{1}063$		
350	2,959	90	$\bar{1}02$	1,770	30	$\bar{7}93$	1,449	10
530	2,805	70	243			0121		
$\bar{6}21$			$\bar{2}101$	1,722	10	$\bar{1}151$	1,431	10
$\bar{5}32$	2,730	40	0101			1060	1,401	10
042	2,667	10				6103		
						1105	1,360	10

[a] Образец из района Нельсон-Грик, Вашингтон (США) с повышенным содержанием воды (30 молекул H_2O на элементарную ячейку).

Таблица 3.12

Гершелит

Структурная группа:	4
Другое название:	Себашит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_4[(AlO_2)_4(SiO_2)_8]\cdot 10—11H_2O$
Возможные изменения в составе:	Na > K, Ca; в осадочных месторождениях Si/Al = 3,2
Месторождения:	О. Сицилия, осадочное месторождение в Аризоне (США)
Сингония:	Гексагональная, $a = 13{,}80$, $c = 15{,}10$
Габитус, формы выделения:	Таблитчатый, гексагональные призмы
Двойникование:	[0001]
Плотность:	2,06
Твердость:	4,5
Оптические свойства:	Средний показатель преломления 1,4846; двупреломление, $\delta = 0{,}002—0{,}004$
Литература:	3, 46, 82, 83

Рентгеноструктурные данные [46]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
101	9,361	51	311	3,235	11	116	2,364	2
110	6,894	22	204	3,193	7	413	2,316	7
102	6,379	3	303	3,125	2	330	2,300	5
201	5,555	15	312	3,031	2	315	2,228	1
003	5,032	40	401	2,930	100	422	2,163	2
202	4,679	6	214	2,897	29	306	2,130	5
211	4,322	67	223	2,852	9	511	2,125	4
113	4,109	9	402	2,778	5	333	2,092	15
300	3,976	8	205	2,695	11	512	2,064	2
212	3,877	23	410	2,606	18	504	2,020	1
104	3,600	21	322	2,576	4	217	1,947	2
220	3,448	18	215	2,511	12	520	1,914	4

Таблица 3.13

Гмелинит

Структурная группа:	4
Другое название:	Гродекит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}]\cdot 24H_2O$
Возможные изменения в составе:	$Na > Ca$, K; $Si/Al = 1{,}92—2{,}46$
Месторождения:	Новая Шотландия, Ирландия, Нью-Джерси (США)
Сингония:	Гексагональная, $a = 13{,}75$, $c = 10{,}05$
Габитус:	Таблитчатый, ромбоэдрический
Двойникование:	По оси c
Спайность:	[1010], [0001]
Плотность:	2,028
Твердость:	4,5
Оптические свойства:	Одноосный (—), $\varepsilon = 1{,}474—1{,}480$, $\omega = 1{,}476—1{,}494$; двупреломление, $\delta = 0{,}002—0{,}015$
Литература:	3, 4, 45, 57, 75

Рентгеноструктурные данные [57]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
100	11,95	70	222	2,849	50		1,631	< 10
101	7,69	50	401				1,598	< 10
110	6,81	40	213	2,675	50		1,580	< 20
200	5,985	10	402	2,571	10		1,519	10
201	5,067	50		2,292	20		1,465	20
102	4,529	20		2,196	< 10		≈ 1,435	< 10
210				2,076	40		1,412	30
211	4,095	80		1,989 ?	< 10		1,388	20
220	3,440	20		1,941	10		1,37	< 10
221	3,220	50		1,907	10		1,349	< 10
302	3,089	< 10		1,801	40		1,324	40
400	2,959	60		1,722	40		1,296	30
113				1,678	20			

Таблица 3.14

Гоннардит

Структурная группа:	5
Другое название:	Ранит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_4Ca_2[(AlO_2)_8(SiO_2)_{12}]\cdot 14H_2O$
Возможные изменения в составе:	Mg, K; Si/Al = 1,1—1,38
Месторождения:	Франция, Италия, о. Сицилия, Япония
Сингония:	Ромбическая, $a = 13{,}19$, $b = 13{,}32$, $c = 6{,}55$
Формы выделения:	Сферолиты, волокнистые образования
Плотность:	2,25
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\alpha = 1{,}497$—$1{,}506$, $\beta = 1{,}508$, $\gamma = 1{,}499$—$1{,}508$; двупреломление, $2V = 50°$
Литература:	4, 38, 57, 64, 76—78

Рентгеноструктурные данные [57]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
001	6,70	60	311	3,52	5		2,28	20
200			410	3,23	50		2,22	40
210	5,93	80	321				2,16	10ш [a]
101			112	3,12	40		2,12	10ш
111	5,25	20	411	2,92	100		2,07	20
220	4,74	50	212				1,98	20ш
201			510	2,61	40		1,895	30
300	4,44	60	312				1,851	20
211			520	2,48	40		1,818	30
310	4,22	30	501				1,759	30ш
320	3,69	10	440	2,36	20		1,697	20
301			521	2,33	50		1,647	40

[a] ш — широкая линия.

Таблица 3.15

Дакиардит

Структурная группа:	6
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$K_{0,7}Na_{1,1}Ca_{1,6}Mg_{0,2}[(AlO_2)_5[SiO_2)_{19}]\cdot 12,7H_2O$
Месторождения:	Встречается редко; о. Эльба (Италия)
Сингония:	Моноклинная, $a = 18,73$, $b = 7,54$, $c = 10,30$; $\beta = 107° 54'$
Спайность:	[100]
Плотность:	2,165
Твердость:	4,5
Оптические свойства:	Двуосный (+), $\alpha = 1,491$, $\beta = 1,496$, $\gamma = 1,499$; двупреломление, $2V_\gamma = 65—73$
Литература:	38, 54—56

Рентгеноструктурные данные [56]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
010	9,79	о. сл.	121	3,773	сл.	$\bar{3}31$	3,018	сл.
200	8,90	ср.	002	3,750	сл.	$\bar{3}21$		
$\bar{1}01$	6,91	ср.	410	3,634	сл.	$\bar{6}20$	2,964	ср.
$\bar{1}11$	6,00	ср. сл.	012	3,498	сл.	420	2,862	ср.
111	5,349	сл.	202	3,452	с.	402		
$\bar{2}20$	4,966	ср.	$\bar{2}30$	3,396	ср. сл.	$\bar{4}22$	2,712	ср.
020	4,882	ср.	$\bar{2}12$	3,375	сл.	222	2,666	ср.
$\bar{4}10$	4,610	о. сл.	$\bar{5}11$	3,328	ср. сл.	412	2,607	о. сл.
400	4,445	о. сл.	501	3,204	с.	$\bar{2}40$	2,550	ср.
$\bar{1}21$	4,228	о. сл.	430	3,114	о. сл.	$\bar{7}11$	2,517	сл.
$\bar{4}20$	3,932	ср.	$\bar{5}21$			103	2,472	сл.
311	3,848	о. сл.	$\bar{1}31$	3,077	о. сл.	$\bar{7}21$	2,449	сл.
220	3,801	ср.				032		

Таблица 3.16

Жисмондин

Структурная группа:	1
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_8]\cdot 16H_2O$
Возможные изменения в составе:	Si/Al = 1,12—1,49; содержит некоторое количество калия
Месторождения:	Италия, Пенсильвания (США), Гавайские острова
Сингония:	Моноклинная, $a = 10{,}02$, $b = 10{,}62$, $c = 9{,}84$; $\beta = 92°\ 25'$
Габитус:	Тетрагональные бипирамиды
Спайность:	Отсутствует
Плотность:	2,27
Твердость:	4,5—5
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\beta = 1{,}539$; двупреломление, $2V = 83°$
Литература:	3, 38, 48, 57, 74

Рентгеноструктурные данные [57, 58]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
100	9,99	2	$3\bar{1}0$	3,19	18	042	2,34	2
110	7,28	26	013	3,13	14	$31\bar{3}$		
$11\bar{1}$	5,93	2	$31\bar{1}$	3,06	2	$14\bar{2}$	2,28	6
111	5,76	4	311	2,99	2	313	2,24	4
020	5,28	2	032	2,87	2	$23\bar{3}$	2,19	2
200	5,01	4	$30\bar{2}$	2,82	2	$12\bar{4}$		
002	4,91	16	132	2,74	14	214	2,13	6
021	4,67	4	$32\bar{1}$			$15\bar{1}$	2,04	2
012	4,47	4	$21\bar{3}$	2,70	18	143	2,01	2
$12\bar{1}$	4,27	35	123	2,66	10	224		
121	4,19	12	312	2,62	2	$33\bar{3}$	1,981	4
211	4,05	4	041	2,56	2	015	1,933	2
022	3,61	2	140			$34\bar{2}$		
$12\bar{2}$	3,43	2	$23\bar{2}$	2,51	2	413	1,916	2
202			400			511		
130	3,34	100	004	2,46	8	234	1,850	2
300			223	2,40	2			

Таблица 3.17

Кехоит

Структурная группа:	1
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Zn_{5,5}Ca_{2,5}[(AlO_2)_{16}(PO_2)_{16}(H_3O_2)_{16}]\cdot 32H_2O$
Месторождения:	Встречается редко
Сингония:	Кубическая, $a = 13{,}7$
Плотность:	2,34
Оптические свойства:	Изотропный, $n = 1{,}52-1{,}54$
Литература:	87

Рентгеноструктурные данные [87]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
111	7,63	30	332	2,96	10	543	1,916	70
211	5,68	30	422	2,816	20	550		
220	4,85	10	431	2,708	30	710		
310	4,28	50	510			642	1,816	20
222	3,91	10	532	2,223	20	651	1,749	10
321	3,49	30	611			732		
400	3,35	100	541	2,078	10	644	1,669	10
330	3,13	100	631	1,993	20	820		
411						653	1,633	60

Таблица 3.18

Клиноптилолит

Структурная группа:	7
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}]\cdot 24H_2O$
Возможные изменения в составе:	Na, K $\gg$ Ca, Mg; Si/Al = 4,25—5,25; в осадочных месторождениях $\frac{Si}{Al + Fe^{3+}} = 4{,}1—5{,}6$
Месторождения:	Вайоминг (США); крупные осадочные месторождения в западных районах США
Сингония:	Моноклинная, $a = 7{,}41$, $b = 17{,}89$, $c = 15{,}85$; $\beta = 91° 29'$
Габитус:	Таблитчатый, пластинчатый
Спайность:	[010]
Плотность	2,16
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\alpha = 1{,}476$, $\beta = 1{,}479$, $\gamma = 1{,}479$
Литература:	6, 38, 49—53

Рентгеноструктурные данные [52]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
020	8,92	100	004	3,964	55	222	3,168	14
002	7,97	3	042	3,897	57	222	3,119	15
$10\bar{1}$	6,78	2	$14\bar{1}$	3,74	7	231	3,07	8
031	5,61	2	$21\bar{1}$	3,55	6	044	2,974	80
112	5,15	7	051	3,48	3	035	2,793	15
130	4,65	14	$11\bar{4}$			$12\bar{5}$	2,793	15
$10\bar{3}$	4,35	2	220	2,419	16	$16\bar{1}$	2,728	33
132	3,964	55	202	3,324	4			

Таблица 3.19

Левинит

Структурная группа:	2
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{12}]\cdot 18H_2O$
Возможные изменения в составе:	$Ca \gg Na$, K; $Si/Al = 1{,}59—1{,}83$
Месторождения:	Антрим (Ирландия), Исландия
Сингония:	Гексагональная, $a = 13{,}32$, $c = 22{,}51$
Габитус:	Таблитчатый
Двойникование:	Взаимные прорастания
Спайность:	[012]
Плотность:	2,14
Твердость:	4,5
Оптические свойства:	Одноосный (—), $\varepsilon = 1{,}491—1{,}500$, $\omega = 1{,}496—1{,}505$; двупреломление, $\delta = 0{,}002—0{,}006$
Литература:	3, 4, 38, 45, 57, 90

Рентгеноструктурные данные [57]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
101	10,4	35	220	3,35	14	235	2,303	10
012	8,19	65	125	3,17	50	1,0,10	2,256	4
003	7,69	18	312	3,10	20	330	2,234	14
110	6,72	18	401	2,882	10	333	2,136	18
021	5,64	4	027	2,861	10	0,2,10		
202	5,19	30	042	2,815	80	416	2,113	2
015	4,28	50	306	2,725	6	511	2,072	6
122	4,10	100	217	2,634	40	152	2,050	4
300	3,87	20	232	2,593	6	244		
006	3,84	6	410	2,534	16	425	1,981	2
205	3,61	6	045	2,453	2	514	1,960	6
214	3,49	16	128	2,406	16	057	1,896	6
303	3,46	6	413					

Таблица 3.20

Ломонтит

Структурная группа:	1
Другое название:	Леонгардит (частично дегидратированный ломонтит)
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}]\cdot 16H_2O$
Возможные изменения в составе:	Si/Al = 1,75—2,28
Месторождения:	Новая Шотландия (Канада), осадочные месторождения в Новой Зеландии
Сингония:	Моноклинная, $a = 7{,}55$, $b = 14{,}74$, $c = 13{,}07$; $\beta = 111° 9'$
Габитус, формы выделения:	Призматический, волокнистые кристаллы
Двойникование:	[100]
Спайность:	[010], [110]
Плотность:	2,30
Твердость:	3—3,5
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\alpha = 1{,}502$—$1{,}514$, $\beta = 1{,}512$—$1{,}522$, $\gamma = 1{,}514$—$1{,}525$; двупреломление, $\delta = 0{,}01$; $2V_\alpha = 26$—$27°$
Литература:	3, 38, 57, 88, 89

Рентгеноструктурные данные [57]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
110	9,49	100	400	3,411	8		2,575	14
200	6,86	35	131				2,521	4
020	6,54	2	$\bar{3}12$	3,367	4		2,463	4
$\bar{2}01$	6,19	2	012				2,439	14
011			040	3,272	20		2,361	12
120	5,91	2	$\bar{3}31$	3,205	8	600	2,278	2
111	5,052	6	311				2,268	6
220	4,731	20	330	3,152	16		2,217	4
$\bar{2}21$	4,500	8	420	3,033	25	060	2,180	6
310	4,314	2	112				2,153	18
130	4,156	60	240	2,950	4		2,082	2
201			041				2,060	2
131	3,768	2	511	2,881	14		2,042	2
$\bar{4}01$	3,667	14	$\bar{2}41$				1,991	4
002	3,510	30		2,798	2		1,955	12
221				2,629	4		1,887	4

Таблица 3.21

Мезолит

Структурная группа:	5
Другое название:	Метасколецит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{16}Ca_{16}[(AlO_2)_{48}(SiO_2)_{72}]\cdot 64H_2O$
Возможные изменения в составе:	$Ca/Na \geqslant 1$; $Si/Al = 1{,}44—1{,}58$
Месторождения:	Новая Шотландия (Канада), Ирландия, Орегон (США)
Сингония:	Ромбическая, $a = 18{,}43$, $b = 56{,}45$, $c = 6{,}55$
Формы выделения:	Призмы, волокнистые агрегаты
Двойникование:	[100]
Спайность:	[101], [10$\bar{1}$]
Плотность:	2,26
Твердость:	5
Оптические свойства:	Двуосный (+), $\alpha = 1{,}504$, $\beta = 1{,}504—1{,}508$, $\gamma = 1{,}507$; двупреломление, $\delta \leqslant 0{,}001$, $2V = \sim 80°$
Литература:	3, 4, 57, 76, 91, 92

Рентгеноструктурные данные [57]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
	6,44	40		2,34	10		1,52	10
	5,79	70		2,27	10		1,47	30
	5,46	10		2,19	30		1,43	10
	4,66	30		2,05	10		1,40	10
	4,35	50		1,95	10		1,39	10
	4,16	10		1,86	10		1,35	10
	3,89	10		1,81	30		1,30	10
	3,18	30		1,75	10		1,24	10
	3,08	20		1,72	10		1,21	10
	2,86	100		1,68	10		1,19	10
	2,57	10		1,64	10		1,15	10
	2,47	10		1,59	10		1,15	10
	2,41	10		1,54	10		1,15	10

Таблица 3.22

Морденит

Структурная группа:	6
Другие названия:	Птилолит, ардунит, аштонит, флокит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]\cdot 24H_2O$
Возможные изменения в составе:	Na, Ca > K; Si/Al = 4,17—5,0; Sr — в одной разновидности
Месторождения:	Миндалевидные выделения в Новой Шотландии (Канада); осадочные месторождения в СССР, Шотландии, Калифорнии, Неваде (США)
Сингония:	Ромбическая, $a = 18{,}13$, $b = 20{,}49$, $c = 7{,}52$
Габитус:	Лейстовидные, волокнистые кристаллы
Спайность:	[010]
Плотность:	2,12
Твердость:	3—4
Оптические свойства:	Двуосный (+) (—), $\alpha = 1{,}472$—$1{,}483$, $\beta = 1{,}475$—$1{,}485$, $\gamma = 1{,}477$—$1{,}487$; двупреломление, $\delta = \sim 0{,}005$, $2V_\alpha = 76$—$104°$
Литература:	3, 4, 20, 38, 93, 94

Рентгеноструктурные данные [20]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
110	13,52	42	241	3,830	5	171	2,697	33
020	10,19	7	002	3,757	8		2,556	18
200	9,03	100	510	3,563	14		2,519	4
220	6,77	4	151	3,528	3		2,460	4
111	6,57	8	202	3,471	24		2,227	2
130	6,38	37	060	3,410	23		2,130	3
021	6,06	3	350	3,386	44		2,124	2
310	5,78	28	511	3,218	24		2,045	11
330	4,51	42	260	3,198	35		2,041	5
041	4,26	6	261	2,939	3		1,952	5
420	4,133	9	332	2,891	11		1,876	4
150	3,980	100	550	2,710	2		1,808	11

Таблица 3.23

Натролит

Структурная группа:	5
Другие названия:	Лаубанит, элагит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}]\cdot 16H_2O$
Возможные изменения в составе:	Примеси K и Ca; Si/Al = 1,44—1,58
Месторождения:	Новая Шотландия (Канада), Нью-Джерси (США), северная Ирландия, Новая Зеландия и т. д.
Сингония:	Ромбическая, $a = 18{,}30$, $b = 18{,}63$, $c = 6{,}60$
Формы выделения:	Иглы, призмы, радиальные агрегаты
Двойникование:	[110]
Спайность:	[110], $[1\bar{1}0]$
Плотность:	2,23—2,25
Твердость:	5
Оптические свойства:	Двуосный (+), $\alpha = 1{,}473$—$1{,}483$, $\beta = 1{,}476$—$1{,}486$, $\gamma = 1{,}485$—$1{,}496$; двупреломление, $\delta = 0{,}012$, $2V = 58$—64
Литература:	3, 4, 38, 77, 85, 92, 95, 96

Рентгеноструктурные данные [77]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
220	6,53	с.	—	2,67	о. о. сл.	153	1,876	ср. сл.
111	5,87	о. с.	242	2,58	ср.	2,10,0	1,831	о. о. сл.
040	4,64	ср.	—	2,52	о. о. сл.	353	1,799	ср.
311	4,36	о. с.	171	2,45	ср.	482	1,754	сл.
240	4,14	ср. с.	711	2,41	ср.	4,10,0	1,728	ср. сл.
—	3,90	о. о. сл.	080	2,33	ср. сл.	10,4,0	1,700	сл.
331	3,64	о. о. сл.	062	2,26	сл.	553	1,676	о. сл.
151	3,17	ср. с.	262	2,19	ср.	004	1,647	сл.
202	3,11	ср.	—	2,12	о. о. сл.	733	1,627	ср. сл.
022			133	2,06	сл.	10,0,2	1,600	ср. сл.
222	2,95	ср.	191	2,02	о. о. сл.	971	1,571	о. сл.
351	2,86	о. о. с.	333	1,96	сл.			
	2,75	о. о. сл.	911	1,93	о. о. сл.			

Таблица 3.24

Оффретит

Структурная группа:	2
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$(Mg, Ca, K_2)_{2,25}[(AlO_2)_5(SiO_2)_{13}]\cdot 15H_2O$
Возможные изменения в составе:	Si/Al = 2,5; содержание щелочноземельных элементов выше, чем щелочных; натрий отсутствует
Месторождения:	Монбризон, Луара (Франция)
Сингония:	Гексагональная, $a = 13{,}29$, $c = 7{,}58$
Плотность:	2,13
Оптические свойства:	Одноосный (—), $\omega = 1{,}489$, $\varepsilon = 1{,}486$; двупреломление 0,003
Литература:	60, 97, 98

Рентгеноструктурные данные [60]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
100	11,50	100	310	3,190	17	331	2,126	4
110	6,64	20	311	2,942	3	303	2,110	2
200	5,76	35	400	2,880	64	421	2,091	2
201	4,581	4	212	2,858	15	510	2,068	2
210	4,352	59	401	2,693	3	511	1,995	2
300	3,837	43	320	2,642	4	502	1,967	2
211	3,774	11	410	2,510	20	430	1,893	1
102	3,600	3	500	2,300	5	520	1,844	3
301	3,429	2	330	2,214	22	431	1,838	5
220	3,322	22	420	2,177	2			

Таблица 3.25

Полингит

Структурная группа:	1
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$K_{68}Na_{13}Ca_{36}Ba_{1,5}[(AlO_2)_{152}(SiO_2)_{520}]\cdot 700H_2O$
Месторождения:	р. Колумбия, Вашингтон (США)
Сингония:	Кубическая, $a = 35{,}093$
Формы выделения:	Ромбододекаэдры
Плотность:	2,21
Твердость:	5
Оптические свойства:	Изотропный, $n^{23°} = 1{,}473 \pm 0{,}001$
Литература:	62, 85, 99

Рентгеноструктурные данные [62]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
220	12,37	10	642	4,68	30	864	3,261	90
321	9,45	10	800	4,385	40	10,4,0		
411	8,29	100	820	4,25	40	954	3,176	20
330			644			873		
420	7,86	10	831	4,08	40	11,1,0		
422	7,14	20	750			963	3,129	70
510	6,88	100	743			10,5,1		
431			910	3,875	40	11,2,1		
440	6,21	40	833			970	3,078	90
600	5,86	50	930	3,694	20	11,3,0		
442			851				2,983	80
611	5,70	50	754				2,851	20
532			844	3,582	80		2,789	20
541	5,42	30	862	3,440	10		2,725	60
710	4,96	50	10,2,0				2,615	70
550			952	3,346	80		2,574	10
543			265				2,520	20
721	4,78	90	10,3,1				2,484	10
633							2,448	10
552							2,046	30

Таблица 3.26

Сколецит

Структурная группа:	5
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_8[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}]\cdot 24H_2O$
Возможные изменения в составе:	Si/Al не изменяется
Месторождения:	Исландия, Колорадо (США)
Сингония:	Моноклинная, $a = 9{,}848$, $b = 19{,}978$, $c = 6{,}522$; $\beta = 110°\,6'$
Габитус, формы выделения:	Призматические двойники, радиальные волокна
Двойникование:	Обычно по [100]
Спайность:	[110], [100]
Плотность:	2,27—2,243
Твердость:	5
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\alpha = 1{,}507$—$1{,}513$, $\beta = 1{,}516$—$1{,}520$, $\gamma = 1{,}517$—$1{,}521$; двупреломление, $\delta = -0{,}007$, $2V = 36$—$56°$
Литература:	3, 4, 57, 91, 92, 103, 104

Рентгеноструктурные данные [103]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
120	6,590	90	$33\bar{1}$	2,882	100	$26\bar{2}$		
$11\bar{1}$	5,848	100	231	2,851	70	360	2,204	40
011			$14\bar{2}$	2,684	<5	062		
040	4,722	60	260	2,608	<5	$42\bar{2}$	2,191	<5
200	4,608	50	$32\bar{2}$	2,578	15	222	2,169	5
$21\bar{1}$	4,387	90	042			$21\bar{3}$	2,143	<5
140	4,208	30	122	2,549	<5	$11\bar{3}$		
220	4,144	20	071	2,474	15	280	2,106	<5
131	3,633	20	$41\bar{1}$	2,440	10	440	2,076	5
240	3,304	<5	310	2,416	15	$37\bar{1}$		
051	3,221	30	080	2,366	<5	133	2,039	5
$31\bar{1}$	3,181	30	$17\bar{1}$			162	2,030	5
211	3,151	30	400	2,315	10	013		
$20\bar{2}$	3,078	20	142			$19\bar{1}$	1,991	5
122			180	2,291	10	091		
002	3,071	10	$43\bar{1}$			$51\bar{1}$	1,954	10
160	2,987	10	$16\bar{2}$	2,267	10	$33\bar{3}$		
$22\bar{2}$	2,929	60	$40\bar{2}$	2,248	10	411	1,943	<5
320			420			033		
251	2,900	10						

Таблица 3.27[a]

Стильбит[3,4,57,105,106]

Структурная группа:	7
Другие названия:	Форезит, эпидесмин, десмин
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_2Ca_4[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{26}]\cdot 28H_2O$
Возможные изменения в составе:	Si/Al = 2,47—3,85, содержание Na и K меняется; в разновидности, богатой натрием, Na/Ca = 1,3
Месторождения:	Миндалевидные выделения в Исландии, Шотландии, Нью-Джерси (США), Новой Шотландии (Канада), Японии
Сингония:	Моноклинная, $a = 13{,}64$, $b = 18{,}24$, $c = 11{,}27$; $\beta = 128°$
Формы выделения:	Таблитчатые, сноповидные агрегаты
Двойникование:	Обычно по [001], взаимное прорастание
Спайность: [010]; Плотность: 2,16; Твердость: 3,5—4	
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\alpha = 1{,}484$—$1{,}500$, $\beta = 1{,}492$—$1{,}507$, $\gamma = 1{,}494$—$1{,}513$; двупреломление, $\delta = 0{,}01$, $2V = 30$—$49°$

Рентгеноструктурные данные [57]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
001	9,04	100	$\bar{2}43$	2,882	6	380	1,889	6
020			241	2,826	4	$\bar{4}06$	1,873	2
$\bar{2}21$	5,43	6	$\bar{3}14$	2,780	35	054		
$\bar{2}02$			$\bar{3}51$			$\bar{6}06$	1,826	18
$\bar{1}31$	5,30	12	$\bar{4}04$	2,704	6	$\bar{3}06$	1,811	6
220	4,65	40	222	2,567	12	$\bar{4}46$	1,731	6
$\bar{2}22$			$\bar{4}41$			$\bar{5}75$	1,667	4
$\bar{3}11$	4,28	14	170	2,516	8	204		
$\bar{3}12$			071	2,483	6	$\bar{3}94$	1,640	4
041	4,07	95	$\bar{2}63$	2,356	10	045	1,626	2
$\bar{2}03$	3,73	14	360	2,317	4	$\bar{4}66$	1,591	8
$\bar{2}42$	3,49	10	072	2,270	2	$\bar{3}37$	1,555	8
$\bar{1}13$	3,40	20	$\bar{5}53$	2,167	2		1,517	2
$\bar{4}02$			024	2,127	4		1,497	2
$\bar{4}03$	3,19	18	$\bar{1}73$	2,065	8		1,442	4
$\bar{1}52$	3,04	70	$\bar{4}64$	2,029	10		1,412	2
330								

[a] Стеллерит считают ромбической разновидностью кальциевого стильбита.

Таблица 3.28

Томсонит

Структурная группа:	5
Другие названия:	Фароэит, эшелит, гаррингтонит, уйгит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_4Ca_8[(AlO_2)_{20}(SiO_2)_{20}]\cdot 24H_2O$
Возможные изменения в составе:	Mg и K; Si/Al = 1,0—1,1
Месторождения:	Шотландия, Колорадо, Нью-Джерси (США), Фаррерские острова, Ирландия, Новая Шотландия (Канада)
Сингония:	Ромбическая, $a = 13{,}07$, $b = 13{,}08$, $c = 13{,}18$
Формы выделения:	Призматические, радиальные агрегаты
Двойниковые:	[110]
Спайность:	[010], [100]
Плотность:	2,36
Твердость:	5,5
Оптические свойства:	Двуосный (+), $\alpha = 1{,}497$—$1{,}530$, $\beta = 1{,}513$—$1{,}533$, $\gamma = 1{,}518$—$1{,}544$; двупреломление, $\delta = 0{,}006$—$0{,}015$, $2V = 42$—$75°$
Литература:	3, 4, 57, 76, 77

Рентгеноструктурные данные [57]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
101	9,30	10	223	3,19	45	442	2,18	40
011			204	2,95	70	060		
020	6,60	60	024			611	2,12	6
102	5,90	40	142	2,86	100	532		
112	5,37	6	412			026	2,09	6
121			332	2,79	10	206		
220	4,64	90	242	2,68	80	405	2,06	8
202			422			415	2,03	6
212	4,38	30	314	2,58	25	154		
122			134			524	1,956	6
301	4,13	30	423	2,44	18	263	1,876	8
222	3,80	8	243			064	1,822	10
132	3,51	65	522	2,28	6	640	1,813	20
312			441			460		
040	3,27	8	053	2,25	20	721	1,779	6
400			343			712		

Таблица 3.29

Феррьерит

Структурная группа:	6
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{1,5}Mg_2[(AlO_2)_{5,5}(SiO_2)_{30,5}]\cdot 18H_2O$
Возможные изменения в составе:	Na, K в феррьерите из Невады, образец из Айгуры обеднен магнием
Месторождения:	Кэмлупс (Британская Колумбия, Канада), Виченца (Италия), Айгура (Калифорния, США), осадочные месторождения в Неваде (США)
Сингония:	Ромбическая, $a = 19{,}16$, $b = 14{,}13$, $c = 7{,}49$
Формы выделения:	Удлиненно-пластинчатые, игольчатые кристаллы
Спайность:	[100]
Плотность:	2,136—2,21
Твердость:	3—3,25
Оптические свойства:	Средний показатель преломления 1,484 в Na, K-феррьерите; двуосный (+), $\alpha = 1{,}478$, $\beta = 1{,}479$, $\gamma = 1{,}482$; двупреломление, $\delta = 0{,}004$, $2V_\gamma = 50°$
Литература:	38, 52, 67—70

Рентгеноструктурные данные [67]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
110	11,33	20	112	3,54	80	350	2,58	30
200	9,61	100	040			042		
020	7,00	30	202	3,49	80	701		
101			501	3,42	20		2,49	20
011	6,61	20	240	3,31	20		2,43	20
310	5,84	50	600	3,20	10		2,37	40
121	4,96	10	141	3,15	30		2,32	10
301	4,80	10	312				2,26	10
400			521	3,07	30		2,11	20
130	4,58	10	431				2,04	20
321	3,99	90	530	2,97	30		2,00	30
031			620	2,90	20		1,94	30
411	3,88	10	132				1,87	30
330	3,79	20	422	2,72	20		1,78	40
510	3,69	50						

Таблица 3.30

Филлипсит

Структурная группа:	1
Другое название:	Уэллсит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$(K, Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}]\cdot 20H_2O$
Возможные изменения в составе:	Si/Al = 1,3—2,2; уэллсит содержит Ba и Ca, содержание воды в расчете на элементарную ячейку достигает 24 молекул, в филлипсите из глубоководных осадков Si/Al + Fe = 2,4—2,8; в образцах из озерных осадков Si/Al + Fe $\geqslant$ 3,0
Месторождения:	Ирландия, Италия, о. Сицилия; тихоокеанские осадки; месторождения осадочного происхождения в западной части США (Орегон, Невада, Калифорния)
Сингония:	Ромбическая, $a = 9{,}96$, $b = 14{,}25$, $c = 14{,}25$
Двойникование:	Крестообразные двойники взаимопрорастания
Спайность:	[010], [100]
Плотность:	2,15—2,19
Твердость:	4—4,5
Оптические свойства:	Двуосный (+), $\alpha = 1{,}483$—$1{,}505$, $\beta = 1{,}484$—$1{,}511$, $\gamma = 1{,}486$—$1{,}514$; двупреломление, $\delta = 0{,}003$—$0{,}010$, $2V = 60$—$80°$, у филлипсита из озерных отложений показатель преломления $n = 1{,}44$—$1{,}48$
Литература:	3, 4, 6, 38, 64, 85, 100—102

Рентгеноструктурные данные [64]

hkl[a]	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
101	8,19	5	024	3,19	85	343	2,160	4
020	7,19	100	042			305		
002			123			315	2,136	3
012	6,41	12	311	3,14	34	351		
121	5,37	10	321	2,930	14	262	2,053	6
022	5,06	25	240	2,893	6	226		
200	4,98	17	204			344	2,001	3
210	4,69	3	034	2,857	4	064	1,981	8
103	4,31	10	143	2,754	21	046		
131	4,13	40	105			155		
113			151	2,698	34	117		
202	4,07	13	115			171		
220			331	2,667	9	424	1,964	7
032	3,96	6	313			442		
123	3,70	3	125	2,577	6	361	1,910	3
222	3,54	6	323	2,542	8	264	1,834	7
014	3,47	6	341	2,389	8	246		
141	3,26	30		2,309	2	452	1,810	3
			062	2,259	4			
			026					

[a] При условии, что $a = 9{,}96$, $b = 14{,}23$, $c = 14{,}23$.

Таблица 3.31

Фожазит

Структурная группа:	4
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Na_{12}Ca_{12}Mg_{11}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}]\cdot 235H_2O$
Возможные изменения в составе:	Si/Al = 2,1—2,3; некоторое количество K
Месторождения:	Кайзерштул (ФРГ), о. Оаху (Гавайские острова)
Сингония:	Кубическая, $a = 24{,}67$
Габитус:	Октаэдрический
Спайность:	[111]
Плотность:	1,91
Твердость:	5
Оптические свойства:	Изотропный, $n = 1{,}48$; 1,471
Литература:	3, 38, 48, 66

Рентгеноструктурные данные [66]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
111	14,418	100	533	3,779	32	751	2,860	22
220	8,784	9	444	3,580	2	555		
311	7,487	5	711	3,468	5	840	2,767	5
222	7,173	2	551			911	2,719	3
331	5,695	30	642	3,311	16	753		
422	5,062	1	731	3,227	5	664	2,641	7
333	4,772	13	553			931	2,600	4
511			733	3,025	6	10,2,2	2,382	5
440	4,387	32	822	2,919	10	666		
620	3,915	4	660			880	2,189	3

Таблица 3.32

Шабазит

Структурная группа:	4
Другие названия:	Акадиалит, гайденит, факолит, глотталит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8]\cdot 13H_2O$
Возможные изменения в составе:	Na и K; Ca > Na, K; Si/Al = 1,6—3; в минералах осадочного генезиса Si/Al = = 3,2—3,8
Месторождения:	Ирландия, Новая Шотландия (Канада), Колорадо (США), осадочные месторождения в Италии, Африке, Аризоне, Калифорнии, Неваде (США)
Сингония:	Тригональная, $a = 9{,}42$, $\alpha = 94°28'$ Гексагональная, $a = 13{,}78$, $c = 15{,}06$
Габитус:	Ромбоэдрический
Двойникование:	Взаимное прорастание по [0001]
Спайность:	[1011]
Плотность:	2,05—2,10
Твердость:	4,5
Оптические свойства:	Одноосный (—), $\varepsilon = 1{,}48$—$1{,}50$, $\omega =$ = 1,480—1,50; двупреломление, $\delta =$ = 0,002—0,005; средний показатель преломления шабазитов из осадочных пород 1,46—1,47
Литература:	3, 4, 6, 38, 45—48

Рентгеноструктурные данные [46]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
101	9,351	50	311	3,235	6	501	2,358	2
110	6,894	10	204	3,190	5	413	2,310	3
102	6,384	5	312	3,033	2	330	2,300	4
201	5,555	9	401	2,925	100	502	2,277	1
003	5,021	30	214	2,890	30	421	2,233	1
202	4,677	6	223	2,842	3	306	2,123	2
211	4,324	76	402	2,776	4	107	2,119	2
113	4,044	1	205	2,690	7	333	2,090	6
300	3,976	2	410	2,605	10	504	2,016	1
212	3,870	28	322	2,574	2	217	1,941	1
104	3,590	23	215	2,507	11	520	1,911	3
220	3,448	13	116	2,361	2	505	1,871	3

Таблица 3.33

Эдингтонит

Структурная группа:	5
Другое название:	Глотталит
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_6]\cdot 8H_2O$
Возможные изменения в составе:	Ca, Na, K
Месторождения:	Глазго (Шотландия)
Сингония:	Ромбическая, $a = 9{,}54$, $b = 9{,}65$, $c = 6{,}50$
Габитус:	Диэдры
Спайность:	[110]
Плотность:	2,777
Твердость:	4
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\alpha = 1{,}541$, $\beta = 1{,}553$, $\gamma = 1{,}557$; двупреломление, $\delta = 0{,}015$, $2V = 54°$
Литература:	3, 4, 57, 58

Рентгеноструктурные данные [57]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
001	6,49	80	311	2,749	100	241	2,035	50
101	5,37	80	131			421		
011			230	2,655	40	023	1,974	50
200	4,80	90	320			203		
020			212	2,591	90	213	1,933	60
111	4,64	90	122			123		
210	4,29	40	231	2,461	50	412	1,889	50ш
120			321			142		
201	3,86	20	302	2,232	80	431	1,834	70ш
021			032			341		
121	3,58	100	330	2,260	80			
211			141	2,201	60		1,795	50
220	3,39	60	411	2,178	60		1,766	50
002	3,255	50	003				1,694	40
102	3,078	60	420	2,143	20		1,678	20
012			240				1,653	60
310	3,010	80	331	2,132	70		1,644	60
130			332	2,062	70		1,623	40
112	2,934	70	232				1,606	40

Таблица 3.34

Эпистильбит

Структурная группа:	6
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{18}]\cdot 18H_2O$
Возможные изменения в составе:	Si/Al = 2,58—3,02; доминирует Ca, содержится некоторое количество Na и K
Месторождения:	Беруфьорд (Исландия), Гавайские о-ва
Сингония:	Моноклинная, $a = 9{,}08$, $b = 17{,}74$, $c = 10{,}25$, $\beta = 125{,}54°$
Формы выделения:	Призматические, сноповидные агрегаты
Двойникование:	Крестообразные двойники взаимопрорастания
Спайность:	[010]
Твердость:	4—4,5
Плотность:	2,21
Оптические свойства:	Двуосный (—), $\alpha = 1{,}502$, $\beta = 1{,}510$, $\gamma = 1{,}512$; двупреломление, $\delta = 0{,}010$—$0{,}014$, $2V = 44°$
Литература:	3, 4, 38, 57, 59

Рентгеноструктурные данные [57, 85]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
020	8,89	90	220	3,45	100	260	2,322	4
001	8,41	6	$\bar{2}03$	3,33	14	$\bar{2}63$	2,214	6
110	6,89	60	113	3,27	25	$\bar{4}23$	2,187	2
$\bar{1}12$	4,91	65	150	3,21	90	$\bar{4}24$	2,060	4
130	4,65	6	$\bar{2}42$	3,06	8	$\bar{3}54$	2,004	6
$\bar{2}01$	4,49	10	060	2,957	12	$\bar{2}82$	1,964	2
040	4,44	12	$\bar{1}52$	2,917	60	172	1,939	6
$\bar{2}02$	4,23	20	240	2,858	25	044	1,907	4
221	4,01	8	061	2,788	6	400	1,871	2
041	3,92	20	$\bar{3}32$	2,696	12	420	1,838	30
$\bar{1}32$	3,87	70	023	2,682	16	$\bar{5}14$	1,778	30
$\bar{2}22$	3,82	12	$\bar{2}04$	2,557	12	114	1,775	4
022	3,80	14	310	2,451	4	$\bar{1}112$	1,538	2
200	3,74	8	$\bar{1}71$	2,426	16	$5\bar{5}0$	1,377	6

Таблица 3.35

Эрионит

Структурная группа:	2
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$(Ca, Mg, Na_2, K_2)_{4,5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}]\cdot 27H_2O$
Возможные изменения в составе:	Si/Al = 2,9—3,7; до 31 молекулы H_2O на элементарную ячейку. До 15% Al может быть замещено на Fe^{3+}
Месторождения:	Орегон, Вашингтон, осадочные месторождения в Неваде, Орегоне, Калифорнии (все США), СССР
Сингония:	Гексагональная, $a = 13{,}26$, $c = 15{,}12$
Габитус, формы выделения:	Игольчатые, волокнистые кристаллы
Плотность:	2,02—2,08
Оптические свойства:	Одноосный (+), $\varepsilon = 1{,}473$—$1{,}476$, $\omega = 1{,}468$—$1{,}472$
Литература:	4, 6, 60—65

Рентгеноструктурные данные [60]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
100	11,41	100	212	3,746	65	401	2,812	52
101	9,07	11	104	3,570	24	304	2,676	15
002	7,51	7	302	3,402	4	402	2,680	12
110	6,61	73	220	3,303	39	205	2,673	8
102	6,28	5	213	3,276	25	410	2,496	20
200	5,72	16	114	3,271	25	224	2,480	17
201	5,34	14	311	3,106	12	330	2,200	11
103	4,595	8	312	2,923	10	107	2,113	6
202	4,551	12	105	2,910	10	422	2,079	5
210	4,322	67	400	2,860	60	512	1,982	4
211	4,156	24	214	2,839	50	430	1,882	6
300	3,813	37				520	1,834	8

Таблица 3.36

Югаваралит

Структурная группа:	1
Идеализированный состав элементарной ячейки:	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{20}]\cdot 16H_2O$
Месторождения:	Горячие источники: Югавара (Япония), Черра (Аляска)
Сингония:	Моноклинная $a = 6{,}73$, $b = 13{,}95$, $c = 10{,}03$, $\beta = 111° 31'$
Габитус:	Таблички, лейсты, вытянутые параллельно [010]
Двойникование:	Отсутствует
Спайность:	[010]
Плотность:	2,20
Твердость:	5
Оптические свойства:	Двуосный (+), $\alpha = 1{,}496$, $\beta = 1{,}497$, $\gamma = 1{,}504$, $2V = 78°$
	Практически нерастворим в горячей HCl, HNO_3
Литература:	30, 85, 108—110

Рентгеноструктурные данные [85]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
011	7,79	20	$12\bar{2}$	3,87	5	$22\bar{2}$	2,907	60
020	6,99	60	121	3,78	25	220	2,864	10
100	6,26	25	$13\bar{1}$	3,75	5	$14\bar{1}$	2,763	30
$11\bar{1}$	5,82	90	130			$21\bar{3}$	2,720	35
021	5,62	5	032	3,30	5	$13\bar{3}$	2,706	5
002	4,68	85	041	3,27	5	051	2,680	25
$10\bar{2}$	4,65	85	131	3,235	55	132	2,650	20
$01\bar{2}$	4,45	10	$20\bar{2}$	3,198	10	$23\bar{2}$	2,638	15
$11\bar{2}$	4,41	30	200	3,135	20	230	2,603	5
111	4,30	65	140	3,056	100	$22\bar{3}$	2,578	15
031	4,18	30	$12\bar{3}$	2,997	10	$15\bar{1}$	2,562	5
022	3,89	15	122	2,937	30	$10\bar{4}$ 221	2,513	15

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fleischer M.*, Amer. Mineral., **51**, 1247 (1966).
2. *McConnell D.*, Amer. Mineral., **43**, 260 (1948).
3. *Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Палач У., Берман Г., Фрондель К.*, Система минералогии, ИЛ, М., 1950.
4. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.*, Породообразующие минералы, т. 4, «Мир», М., 1966.
5. *Hay R. L.*, «Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks», Spec. Paper. No 85, Geological Society of America, New York, 1966.
6. *Sheppard R. A.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971.
7. *Fyfe W. S., Turner F. J., Verhoogen J.*, Geol. Soc. Amer. Mem., **73**, 167 (1958).
8. *Ross C. S.*, Amer. Mineral., **26**, 627 (1931).
9. *Steiner A.*, Mineral. Mag., **30**, 691 (1955).
10. *Murray J., Renard A. F.*, Deep Sea Deposits; Scientific Results of the Voyage of H.M.S. Challenger, 1873—1876, Eyre and Spottiswood, London, 1891.
11. *Bonatti E.*, Trans. New York, Acad. Sci., **75**, 938 (1963).
12. *Coombs D. S., Ellis A. J., Fyfe W. S., Taylor A. M.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **17**, 53 (1959).
13. *Zen E.*, Amer. J. Sci., **259**, 401 (1961).
14. *Coombs D. S.*, Australian J. Sci., **24**, 203 (1961).
15. *Klein G.*, Thesis M. A., Univ. of Kansas, 1957.
16. *Breck D. W.*, J. Chem. Educ., **41**, 678 (1964).
17. *Walker G. P. L.*, Mineral. Mag., **32**, 503 (1960).
18. *Walker T. L., Parsons A. L.*, Univ. of Toronto Studies, Geol. Ser., **14**, 5 (1922).
19. *Bramlette M. N., Posnjak E.*, Amer. Mineral., **18**, 167 (1933).
20. *Harris P. G., Brindley G. W.*, Amer. Mineral., **39**, 819 (1954).
21. *Ames L. L., Jr., Sand L. B., Goldich S. S.*, Econ. Geol., **53**, 22 (1958).
22. *Васильев В. С.*, ДАН СССР, **95**, 149 (1954).
23. *Sudo T., Nisiiyama T., Chin K.*, Chishitsugaku Zasshi, 69, 1 (1963).
24. *Deffeyes K. S.*, J. Sediment. Petrol., **29**, 602 (1959).
25. *Regnier J.*, Bull. Geol. Soc. Amer., **71**, 1189 (1960).
26. *Goldberg E. D., Arrhenius G.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **13**, 153 (1958).
27. *Hathaway J. C., Sachs P. L.*, Amer. Mineral., **50**, 852 (1965).
28. *Arrhenius G., Bonatti E.*, Progress in Oceanography, **3**, 7 (1965).
29. *Steiner A.*, Econ. Geol., **48**, 1 (1953).
30. *Sakurai K., Hayashi A.*, Sci. Rep. Yokohama, Nat. Univ., Sect. II, **1**, 69 (1952).
31. *Staples L. W.*, Amer. Mineral., **50**, 1796 (1965).
32. *Ellis A. J.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **19**, 145 (1960).
33. *Sudo T., Matsuoka M.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **17**, 1 (1959).
34. *Hay R. L.*, Publ. Geol. Sci., **42**, 199 (1963).
35. *Mariner R. H., Surdam R. C.*, Science, **170**, 977 (1970).
36. *Helfferich F.*, Amer. Mineral., **49**, 1752 (1964).
37. *Howell J. V.*, Chairman, Glossary of Geology and Related Sciences, 2nd Ed. American Geological Institute, Washington, 1960.
38. *Ларсен Е., Берман Г.*, Определение прозрачных минералов под микроскопом, «Недра», М., 1965.
39. *Saha P.*, Amer. Mineral., **44**, 300 (1959).
40. *Coombs D. S.*, Mineral. Mag., **30**, 699 (1955).
41. *Hurlburt C. S.*, Jr., Amer. Mineral., **42**, 792 (1957); **43**, 768 (1958).
42. *Phinney W. C., Stewart D. B.*, U.S. Geol. Survey Prof. Paper, **424-D**, 353 (1961).

43. *Leavens P. B., Hurlburt C. S., Jr., Nelen J. A.*, Amer. Mineral., **53**, 1202 (1963).
44. *Strunz H., Tennyson C.*, Neues Jahrb. Mineral. Monat., **11** (1956).
45. *Strunz H.*, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., **11**, 250 (1956).
46. *Gude A. J., Sheppard R. A.*, Amer. Mineral., **51**, 909 (1966).
47. *Passaglia E.*, Amer. Mineral., **55**, 1278 (1970).
48. *Iijima A., Harada K.*, Amer. Mineral., **54**, 182 (1969).
49. *Mumpton F. A.*, Amer. Mineral., **45**, 351 (1960).
50. *Mason B., Sand L. B.*, Amer. Mineral., **45**, 341 (1960).
51. *Schaller W. T.*, Amer. Mineral., **17**, 128 (1932).
52. *Wise W. S., Nokleberg W. S., Kokinos M.*, Amer. Mineral., **54**, 887 (1969).
53. *Sheppard R. A.*, U.S. Geol. Surv. Bull., No **1332-B** (1971).
54. *Berman H.*, Amer. Mineral., **10**, 421 (1925).
55. *Bonatti S.*, Atti Soc. Toscana Sci. Nat., **50**, 14 (1942).
56. *Galli E.*, Periodico Mineral., **34**, 129 (1965).
57. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1972.
58. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **23**, 483 (1934).
59. *Buckner D. A.*, Ph. D., Thesis Univ. of Utah, 1958.
60. *Sheppard R. A., Gude A. J.*, III, Amer. Mineral., **54**, 875 (1969).
61. *Staples L. W., Gard J. A.*, Mineral. Mag., **32**, 261 (1959).
62. *Kamb W. B., Oke W. C.*, Amer. Mineral., **45**, 79 (1960).
63. *Deffeyes K. S.*, Amer. Mineral., **44**, 501 (1959).
64. *Harada K., Iwamoto S., Kihara K.*, Amer. Mineral., **52**, 1785 (1967).
65. *Белицкий И. А., Букин Г. В.*, ДАН СССР, **178**, 169 (1968).
66. *Breck D. W., Flanigen E. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
67. *Staples L. W.*, Amer. Mineral., **40**, 1095 (1955).
68. *Graham R. P. D.*, Trans. Roy. Soc., **12**, 185 (1918).
69. *Sand L. B., Regis A. J.*, Abst. Geol. Soc. Amer. Meeting, 1966; *Regis A. J.*, Abstr. Geol. Soc. Amer. Meeting, 1970.
70. *Alietti A., Passglia E., Scaini G.*, Amer. Mineral., **52**, 1562 (1967).
71. *Walker G. P. L.*, Mineral. Mag., **33**, 173 (1962).
72. *Barrer R. M., Bultitude F. W., Kerr I. S.*, J. Chem. Soc., **1959**, 1521.
73. *Феоктистов Г. Д., Ушаковская З. Ф., Лахно Т. А.*, ДАН СССР, **188**, 670 (1969).
74. *Walker G. P. L.*, Mineral. Mag., **33**, 187 (1962).
75. *Walker G. P. L.*, Mineral. Mag., **32**, 202 (1960).
76. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **23**, 51 (1932).
77. *Meixner H., Hey M. H., Moss A. A.*, Mineral. Mag., **31**, 265 (1956).
78. *Foster M. D.*, U.S. Geol. Survey Prof. Paper, **504E** (1965).
79. *Waterson C. D.*, Mineral Mag., **30**, 136 (1953).
80. *Sahama T. G., Lehtinen M.*, Mineral. Mag., **36**, 444 (1967).
81. *Black P. M.*, Mineral. Mag., **37**, 453 (1969).
82. *Mason B.*, Amer. Mineral., **47**, 985 (1962).
83. *Regis A. J., Sand L. B.*, Proc. Clay Miner. Conf., Pittsburgh, Pa., 1966; S. W. Bailey, (Ed.), Pergamon, N.Y., 1967, p. 193.
84. *Wise W. S.*, Mineral. Mag., **64**, 277 (1967).
85. *Borg I. Y., Smith D. K.*, Calculated X-ray Powder Patterns for Silicate Minerals, Geo. Soc. Amer., 122 (1969).
86. *Merkle A. B., Slaughter M.*, Amer. Mineral., **53**, 1120 (1968).
87. *McConnell D.*, Mineral. Mag., **33**, 799 (1964).
88. *Coombs D. S.*, Amer. Mineral., **37**, 812 (1952).
89. *Kaley M. E., Hanson R. F.*, Amer. Mineral., **40**, 923 (1955).
90. *Walker G. P. L.*, Mineral. Mag., **29**, 773 (1951).
91. *Peng C. J.*, Amer. Mineral., **40**, 834 (1955).
92. *Foster M. D.*, U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 504D (1965).

93. *Stringham B.*, Amer. Mineral., **39**, 819 (1954).
94. *Reay A.*, *Coombs D. S.*, Mineral. Mag., **38**, 383 (1971).
95. *Hey M. H.*, *Bannister F. A.*, Mineral. Mag., **23**, 243 (1932).
96. *Pabst A.*, Amer. Mineral., **56**, 560 (1971).
97. *Hey M. H.*, *Fejer E. E.*, Mineral. Mag., **33**, 66 (1962).
98. *Bennett J. M.*, *Gard J. A.*, Nature, **214**, 1005 (1967).
99. *Gordon E. K.*, *Samson S.*, *Kamb B.*, Science, **154**, 1004 (1966).
100. *Sheppard R. A.*, *Gude A. J.*, III, *Griffin J. J.*, Amer. Mineral., **55**, 2053 (1970).
101. *Beard W. C.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 237.
102. *Galli E.*, *Ghittoni A. G. L.*, Amer. Mineral., **57**, 1125 (1972).
103. *Smith G. W.*, *Walls R.*, Mineral Mag., 38, 72 (1971).
104. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **24**, 227 (1936).
105. *Sekanina J.*, *Wyart J.*, Mineral. Cristallogr., **59**, 377 (1936).
106. *Harada K.*, *Tomita K.*, Amer. Mineral., **52**, 1438 (1967).
107. *McConnell D.*, Amer. Mineral., **37**, 609 (1952).
108. *Barrer R. M.*, *Marshall D. J.*, Amer. Mineral., **50**, 484 (1965).
109. *Harada K.*, *Sakurai K. I.*, Amer. Mineral., **54**, 306 (1969).
110. *Eberlein G. D.*, *Erd R. C.*, *Weber F.*, *Beatty L. B.*, Amer. Mineral., **56**, 1699 (1971).
111. *Boles J. R.*, Amer. Mineral., **57**, 1463 (1972).

ГЛАВА 4

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ

Цеолиты — гидратированные алюмосиликаты, образовавшиеся в гидротермальных условиях. Термин «гидротермальный» используется в широком смысле и включает кристаллизацию цеолитов из водных систем, содержащих необходимые химические компоненты. Впервые синтез силикатов в гидротермальных условиях был осуществлен Шафотле в 1845 г. Нагревая в автоклаве в воде гель кремнезема, он получил кварц. В 1862 г. был описан синтез «левинита» нагреванием водных растворов силиката калия и алюмината натрия в стеклянных трубках при 170 °С. В 1882 г. Шультен [1] опубликовал синтез «анальцима». В последующие годы появились сообщения о синтезе еще нескольких «цеолитов»; однако только в очень немногих работах приведены данные, необходимые для идентификации синтезированных соединений.

В течение многих десятилетий геологи и минералоги стремились воспроизвести в лабораторных условиях естественные процессы образования минералов, пытаясь объяснить условия образования минералов в геологических процессах.

А. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ

Первые гидротермальные синтезы проводились только при температурах выше 200 °С и, следовательно, высоких давлениях. Реакционные смеси составлялись из компонентов, взятых в количествах, соответствующих составу целевого продукта. Смеси выдерживались определенное время при постоянных давлении и температуре в присутствии большого избытка воды. Сама вода обычно не рассматривалась как реагент. Хотя при этом и были достигнуты некоторые успехи, полученные продукты не были надежно идентифицированы, и последующим исследователям эксперименты воспроизвести не удалось.

Данные, полученные в опытах по синтезу минералов из многокомпонентных систем, интерпретировались с использованием диаграмм фазовых равновесий [2]. Большинство синтетических

цеолитов образуется в неравновесных условиях, и в термодинамическом смысле их следует считать метастабильными фазами. Например, в четырехкомпонентной системе Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O при давлении 1000 атм и избытке воды в интервале 290—700 °С образуются синтетические фазы, относящиеся к альбиту, анальциму, морденит, гидроканкриниту, натролиту, гидрату нефелина, гидросодалиту и монтмориллониту [2]. Однако из смеси компонентов идентичного или близкого химического состава при давлении насыщенных паров и температуре ниже 200 °С могут образоваться в качестве метастабильных фаз совершенно иные цеолиты. Наиболее важными факторами, определяющими особенности синтеза цеолитов из реакционных смесей при низких температурах, являются природа исходных веществ, параметры, влияющие на зародышеобразование, и длительность реакции.

Синтез при низких температурах

Такой подход не позволял достаточно полно описать влияние на процесс образования цеолитов состава реакционной смеси и таких условий синтеза, как температура и давление [3]. Новый подход к синтезу цеолитов, развитый Р. М. Мильтоном и сотрудниками компании «Union Carbide Corporation», предполагает, что в качестве исходных компонентов используются высокореакционноспособные вещества, синтез проводится в замкнутых системах и температуры кристаллизации более типичны для синтеза органических соединений, нежели для образования минералов [4, 5]. Многие синтетические цеолиты образуются в интервале температур от комнатной до температуры кипения воды. Собрано много эмпирических данных, касающихся соотношений между составом смеси, температурой, типом реагирующих веществ и другими факторами, важными в синтезе цеолитов.

При проведении первых синтезов цеолитов предполагалось, что условия их синтеза должны напоминать условия образования этих минералов в базальтовых породах. Полученные позднее данные показали, что цеолиты распространены и в осадочных породах, где они образуются при относительно низких температурах. Распространение цеолитов в осадочных породах на дне океана подтверждает обоснованность относительно мягких температурных условий, используемых в лабораторных синтезах. Это очень важное обстоятельство, свидетельствующее о том, что условия синтеза важных цеолитов, применяемых в качестве молекулярных сит, позволяют получать их в промышленных масштабах.

Таким образом, общие представления о синтезе цеолитов были получены при изучении химических аспектов кристаллиации,

а не фазовых диаграмм. Условия синтеза цеолитов согласуются с теоретическими представлениями, развиваемыми Голдшмидтом и Кумбсом [6—8].

Принцип наибольшей простоты Голдшмидта

Кристаллизация цеолитов согласуется с предложенным Голдшмидтом [7] принципом наибольшей простоты, связывающим легкость кристаллизации с «простотой» образующихся структур. Голдшмидт определяет понятие «очень простой структуры» как «синоним разупорядоченной, или простой, структуры или структуры с высокой энтропией». Разупорядоченная форма алюмосиликата отличается от его упорядоченной формы большей простотой структуры и большей энтропией. Согласно правилу Оствальда, многие полиморфные вещества сначала кристаллизуются в виде высокотемпературной модификации.

Процессу кристаллизации алюмосиликатов типа цеолитов предшествует образование ядер кристаллизации. В системах с высокой разупорядоченностью в соответствии с принципом Голдшмидта образуются ядра наиболее простой формы, которые могут быть ядрами кристалла метастабильной фазы.

В алюмосиликатах ион алюминия может иметь координационное число 4 или 6, в то время как ион кремния в алюмосиликатах всегда имеет координационное число 4. В цеолитах ион алюминия связан с 4 ионами кислорода, и эти структуры кристаллизуются гораздо легче (в силу большей простоты), чем алюмосиликаты, в которых ион алюминия локализован либо в упорядоченной структуре, либо находится в 6-координированном состоянии. Ядра разупорядоченной структуры меньше, чем упорядоченной структуры, и поэтому больше вероятность того, что ядра разупорядоченной формы достигнут своего критического размера. Чтобы сложная цеолитная структура могла образоваться, кристаллическое ядро должно содержать относительно большое число атомов. В этих системах ядра нескольких метастабильных фаз могут развиваться быстрее, чем ядро упорядоченной, более стабильной фазы [9].

Как указывалось в гл. 2, наименьшими вторичными структурными единицами цеолитов являются, вероятно, единичные 4- или 6-членные кольца. В процессе зародышеобразования могут возникать и более сложные структурные единицы типа двойных 4- и 6-членных колец или усеченного октаэдра (рис. 2.21). Элементарная ячейка цеолитов содержит большое число атомов. Поскольку размер мельчайших ядер, выполняющих роль центров роста, меньше размера элементарной ячейки, то ядра разупорядоченной структуры становятся стабильнее в отношении роста при меньших критических размерах, нежели ядра упорядоченной

формы. Образование меньших по размеру ядер облегчается при беспорядочных флуктуациях.

Метастабильность цеолитов

Природные цеолиты, существовавшие в течение длительных геологических периодов, и синтетические цеолиты близкой структуры, синтезированные в быстром лабораторном процессе, могут различаться по свойствам вследствие различной степени упорядоченности структуры; природные цеолиты характеризуются большей упорядоченностью. Например, синтезированные различные типы анальцима показывают различную степень упорядоченности. Аналогично синтетические типы шабазита обнаруживают в отличие от природного минерала сильную разупорядоченность. В настоящее время имеется лишь несколько примеров [10] исследования структурной упорядоченности Al — Si в природных цеолитах.

Вследствие малых скоростей реакций большинства из компонентов, истинное равновесие в системе никогда не достигается. Вероятно, большинство синтетических цеолитов, не имеющих природных аналогов, являются неравновесными фазами, которые не существуют после достижения истинно равновесных условий. Многие из известных синтетических цеолитов структурно не связаны с природными цеолитами. Это объясняется метастабильностью синтетических цеолитов и легкостью их перехода в более стабильные формы. Хотя уже получено около 100 синтетических цеолитов, синтетические аналоги многих природных цеолитов и других алюмосиликатов еще не известны.

В системах, содержащих водные растворы щелочей, существенную роль играет характер связи гидроксильных групп. Гидроксильные группы могут быть связаны предпочтительно с атомами алюминия, а не кремния, как это имеет место в случае глинистых минералов, кристаллизующихся также при достаточно низких температурах.

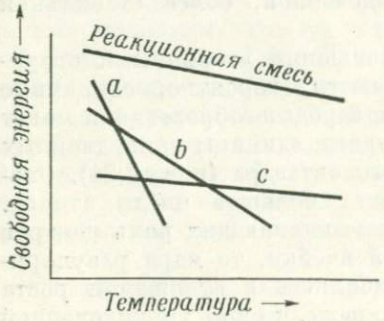


Рис. 4.1. Схематическое соотношение свободных энергий реакционных смесей и различных цеолитных фаз (*a*, *b* и *c*) [6].

Кристаллизацию силикатов из реакционноспособных гелей или стекол можно рассмотреть, основываясь на соотношении свободных энергий (рис. 4.1). Исходная реакционная смесь состоит из компонентов, которые сначала образуют фазу *a*, способную со временем перейти в фазы *b* или *c*. В той области температур, в которой может образоваться как фаза *a*, так и фаза *b*, скорости зародышеобразования и роста являются очень важными; предпочтительно образующаяся метастабильная фаза *a* может превращаться в более стабильную фазу *b* и далее последовательно в *c* [6].

Реакционные диаграммы

Описание равновесия между минералами с использованием диаграмм равновесия — обычный прием, применявшийся в течение нескольких десятилетий при изучении процессов синтеза и образования минералов. Эти диаграммы помогают понять, как минерал образуется в природных условиях, однако при анализе данных, полученных для неравновесных систем, они менее ценны. Перед химиками стоит задача разработать воспроизводимые методы получения синтетических алюмосиликатов типа цеолитов в возможно наиболее мягких условиях. В литературе имеются многочисленные данные относительно синтеза различных фаз и их сосуществования, однако многие из опубликованных результатов противоречивы и воспроизвести их нельзя, так как описанные фазы получены в неравновесных условиях.

Весьма полезно путем построения диаграмм фазовых равновесий сопоставить составы цеолитов и реакционных смесей. Для этой цели мы использовали различные типы диаграмм, построенных как в треугольных, так и в прямоугольных координатах.

Некоторые общие условия синтеза

Обычно синтез цеолитов проводится при следующих условиях [11, 12]:

1) реакционноспособные исходные соединения типа свежеосажденных гелей или аморфных твердых тел;

2) относительно высокие pH в результате использования гидроокисей щелочных металлов или других сильных оснований;

3) низкотемпературные гидротермальные условия с сопутствующим низким автоклавным давлением, создаваемым насыщенными парами воды;

4) высокая степень перенасыщения по компонентам геля, ведущая к образованию зародышей большого числа кристаллов.

Используемый гель представляет гидратированный алюмосиликат металла, полученный либо из водных растворов, реакционноспособных твердых тел или коллоидных золей, либо из реакционноспособных алюмосиликатов типа остаточных структур метакаолина (получены из каолина путем дегидроксилирования) или стекол. Получение и свойства аморфных силикатных гелей типа силикагелей были предметом многочисленных исследований в течение ряда лет. Силикагель определяют как «коллоидную систему твердого типа, в которой коллоидные частицы в какой-то степени образуют когерентную структуру, причем эта структура пронизана системой, состоящей из кинетических единиц, меньших, чем коллоидные частицы (обычно жидкостью)» [13].

Гели кристаллизуются в закрытых гидротермальных системах, обычно при температурах от комнатной до 175 °С. В некоторых случаях используются и более высокие температуры, до 300 °С. Давление обычно соответствует давлению насыщенных паров воды при данной температуре. Длительность кристаллизации изменяется от нескольких часов до нескольких дней. Полученные алюмосиликатные гели сильно различаются по внешнему виду: это могут быть плотные полупрозрачные вещества, непрозрачные желатинообразные осадки и гетерогенные смеси аморфных твердых тел, диспергированных в водном растворе. Щелочные металлы образуют растворимые гидроокиси, алюминаты и силикаты и поэтому весьма удобны при приготовлении гомогенных смесей [11, 14].

Получение геля и кристаллизацию в системе Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O можно представить схематически следующим образом:

$$\mathrm{NaOH(aq) + NaAl(OH)_4(aq) + Na_2SiO_3(aq)}$$

$$\downarrow T_1 \approx 25\ ^\circ\mathrm{C}$$

$$\mathrm{[Na_a(AlO_2)_b(SiO_2)_c \cdot NaOH \cdot H_2O]}\ \text{(гель)}$$

$$\downarrow T_2 \approx 25 - 175\ ^\circ\mathrm{C}$$

$$\underset{\text{кристаллы цеолита}}{\mathrm{Na_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O}} + \text{Раствор}$$

Легкость, с которой кристаллизуются цеолиты, объясняется высокой реакционной способностью геля, соответствующей концентрацией щелочи и высокой поверхностной активностью, обусловленной небольшими размерами частиц рассматриваемых твердых фаз. Гель, вероятно, образуется вследствие сополимеризации индивидуальных силикатов и алюминатов по механизму конденсационной полимеризации. Состав геля и его структура, по-видимому, определяются размером и структурой полимеризующихся частиц.

Б. ОБЗОР РАННИХ РАБОТ

Гидротермальное старение и синтез силикатов описаны в 156 статьях, опубликованных в период с 1845 по 1937 г.; все эти работы суммированы в подробном обзоре Морея и Ингерсона [1]. В данный обзор включены результаты работ по получению синтетических цеолитов за последние 100 лет (табл. 4.1). Иденти-

Таблица 4.1

Некоторые данные по невоспроизведенным синтезам цеолитов [1]

Год	Цеолит	Условия гидротермального синтеза	Исследователь
1862	Левинит	Силикат K + алюминат Na, 170 °C	Сент Клер Девиль
1880	Анальцим	Силикат Na + Al_2O_3 (стекло), 180 °C	А. де Шалтен
1882	Анальцим	Силикат Na + алюминат Na, 180 °C	А. де Шалтен
1883	Анальцим	SiO_2, раствор NaOH, Al_2O_3, 400 °C	К. Фридель, Е. Саразен
1885	Анальцим	Превращение шабазита, 200 °C	И. Лемберг
1887	Анальцим	Каолин + силикат Na, 200—220 °C	И. Лемберг
	Анальцим	Полевой шпат + Na_2CO_3, 200 °C	
	Натролит	Сколецит + NaCl	
	Шабазит	Полевой шпат + Na_2CO_3, 100 °C	
1890	Шабазит	Рекристаллизация, 150—170 °C	К. Долтер
	Гейландит	Анортит + H_2O + CO_2, 200 °C	
	Анальцим	Na_2O + Al_2O_3 + SiO_2 + H_2O, 100—200 °C	
	Сколецит	Рекристаллизация	
1894	Натролит	Анортит, 174—177 °C	Сент Дж. Тугут
1896	Томсонит	Мусковит + NaOH, 200 °C	Ж. Фридель
1906	Анальцим	Нефелин + Na_2CO_3 + H_2O, 200 °C	К. Долтер
	Натролит	Na_2CO_3 + Al_2O_3 + SiO_2, 90 °C	К. Долтер
1911	К-Фожазит[a]	K_2O + Al_2O_3 + SiO_2, 350 °C	Е. Баур
1916	Анальцим	Прозрачный ортоклаз + $NaAlO_2$, 280 °C	Е. А. Стефенсон
1918	Анальцим	Na_2O + Al_2O_3 + SiO_2, 300 °C	В. И. Мюллер, И. Кенигсбергер
1927	Морденит Филлипсит	Полевой шпат + карбонаты при 300—500 °C в парах воды при низком давлении	Р. И. Леонард
1929	Натролит	Парагонит + NaOH, 400 °C	Е. Грюнер
1936	Анальцим	Силикат Na + алюминат Na, 282 °C	Ф. Г. Штрауб

[a] Как показали авторы работы [15], хиратит K_2SiF_6.

фикация полученных продуктов проводилась по данным химического и оптического анализов. Поскольку в большинстве случаев размер частиц продуктов был мал, то едва ли эти результаты можно считать достоверными. Например, Баур описал синтез калиевого «фожазита», который, как было позднее показано, оказался соединением K_2SiF_6 [15]. До тех пор пока идентификация поликристаллических соединений не стала проводиться методами порошковой рентгенографии, надежная идентификация продуктов типа цеолитов была невозможной.

Синтез анальцима

Многие исследователи публиковали сообщения о получении синтетических веществ, химический состав которых соответствует анальциму (табл. 4.1). Обзор этих работ дан Баррером [16].

В 1911 г. Баур опубликовал результаты ряда экспериментов, касающихся гидротермального синтеза силикатов. Предварительно приготовленные растворы соединений, обеспечивающие необходимое соотношение Na_2O, K_2O, Al_2O_3, SiO_2 и CaO, помещали в стальной цилиндр, который герметически закрывали и нагревали определенное время в печи. В большинстве случаев нагревание проводилось при температуре около 450 °С и продолжалось от 12 до 16 ч. Полученные кристаллические продукты изучались под микроскопом и идентифицировались по их оптическим характеристикам и кристаллической структуре. Баур считает, что из смеси SiO_2, $Na_2O \cdot Al_2O_3$ и $Al(OH)_3$ он получил анальцим в форме икосатетраэдра. Основываясь на полученных результатах, Баур пришел к выводу, что увеличение длительности реакции не повышает выхода, а изменение температур в интервале 350—550 °С не влияет заметно на результаты; лучше всего вести синтез цеолита в щелочной среде.

В работе [17] сообщается, что отложения анальцима обнаружены в паровых котлах. В 1936 г. Штрауб описал получение анальцима гидротермальной обработкой при 282 °С в течение 46 ч. смеси раствора силиката натрия (10,8 г SiO_2 в 70 см³ раствора) и 8 г алюмината натрия (чистотой 93,5%), содержавшего 4,6 г Al_2O_3. Рентгенографический анализ не проводился [163].

Первый синтез цеолита типа анальцима, подтвержденный рентгеноструктурным анализом, был проведен Баррером и Уайтом [18].

Попытки синтезировать шабазит

Среди первых работ, посвященных синтезу цеолитов, имеется несколько неподтвержденных сообщений о синтезе цеолитов типа шабазита. Нагревая растворы силиката калия и алюмината

натрия в запаянной трубке, Девилл в 1862 г. получил, как он считает, левинит. Долтер сообщил о получении шабазита в форме ромбических кристаллов путем продолжительного нагревания кремневой кислоты, гидроокиси алюминия, гидроокиси кальция и насыщенной CO_2 воды при 200 °С в запаянной трубке. Упоминалось также о получении шабазита растворением кремневой кислоты и гидроокиси алюминия в растворе гидроокиси натрия. Лемберг сообщил о получении шабазита в результате 14-дневного нагревания в автоклаве при 200 °С смеси порошкообразного анортита (полевой шпат, обогащенный известью), свежеосажденной кремневой кислоты и насыщенной CO_2 воды.

Обсуждая методы выращивания кристаллических минералов и, в частности, методы синтеза цеолитов, Баррер выразил сомнение в том, что указанными методами действительно были синтезированы шабазиты. Попытки воспроизвести описанные синтезы к успеху не привели: ни по одной из описанных методик шабазит получить не удалось [19].

Синтезы морденита

В 1927 г. Леонард изучил гидротермальную реакцию между полевыми шпатами и щелочными карбонатами; в результате 7-дневного нагревания исходной смеси при 200 °С и 15 атм образовывались морденит и томсонит [1]. Кроме того, он сообщил,что получил цеолит типа филлипсита из полевого шпата, нагревая последний при 350 °С в присутствии фторидов и перегретых паров воды при атмосферном давлении. Хотя Леонард один из первых применил рентгенографию для характеристики продуктов синтеза, полученные соединения не были идентифицированы однозначно.

Первые воспроизводимые синтезы цеолита типа морденита были проведены Баррером [20]. Водный раствор алюмината натрия, содержавший карбонат натрия, хорошо перемешивали с водной суспензией геля кремневой кислоты, к которой предварительно добавляли некоторое количество щелочи. Гелеобразную смесь выпаривали досуха при температуре не выше 110 °С и получали гель, химический состав которого при соответствующем соотношении компонентов был близок к составу морденита. Кристаллизацию завершали, нагревая гель с водой в автоклаве при температуре вплоть до 300 °С. Хотя щелочная среда необходима для кристаллизации морденита, в сильнощелочных растворах выпадающие сначала кристаллы обычно растворяются и переходят в другие неидентифицированные продукты, если их оставить в маточном растворе при высокой температуре. При pH между 7 и 8 кристаллизация замедлялась, уменьшалось число образовавшихся кристаллов, размер их также становился меньше.

Попытки синтеза фожазита

Баур [1] сообщил о получении гидротермальным синтезом калиевого фожазита и стильбита. По данным этого автора, смеси SiO_2 и алюмината калия или SiO_2, алюмината калия и гидроокиси алюминия образуют калиевый фожазит, а смесь калийнатриевого стекла и алюмината натрия — стильбит. Однако Баур считает, что идентификация калиевого фожазита не бесспорна. Полученные кристаллы были отнесены к калиевой форме фожазита на том основании, что они имели низкий показатель преломления и октаэдрическую форму. Точно идентифицировать стильбит автор не смог. Позднее Шлепфер и Ниггли [15] установили, что Баур получил не фожазит, а хиратит K_2SiF_6; кристаллы были отнесены к калиевой форме фожазита в связи с тем, что реакция образования его протекает с участием HF, содержащегося в силикагеле.

Синтезы других цеолитов

Опубликованы также сообщения [1] о синтезе других цеолитов, включая сколецит, томсонит, филлипсит и различные неидентифицированные продукты.

Работы Кенигсбергера и Мюллера. Мы считаем целесообразным обсудить некоторые эксперименты, опубликованные Кенигсбергером и Мюллером в 1918 г. [21]. Эти исследователи провели серию гидротермальных опытов при температурах от 100 до 440 °С. В качестве исходных реакционноспособных соединений они использовали свежеосажденную гидроокись алюминия, алюминат калия и силикат калия. Опыты проводили в стальной бомбе с платино-иридиевым покрытием. Результаты опытов суммированы в табл. 4.2. Приведенные синтезы четырех цеолитовых материалов, которые не были отнесены к известным минералам (за исключением, возможно, анальцима), воспроизвести не удалось, поскольку полученные продукты не были охарактеризованы рентгенографически. В некоторых случаях показатели преломления, плотность и химический состав соответствовали цеолитным минералам. Буквенные обозначения (A, X, Y и Z), использованные Кенигсбергером и Мюллером в этих экспериментах, не соответствуют используемым в настоящее время. Условия образования и свойства, приведенные для цеолита «А», не соответствуют условиям образования и свойствам синтетического цеолита типа А, о котором говорилось в гл. 3. Аналогично цеолиты «X» и «Y» не соответствуют цеолитам X и Y. Условия образования и свойства продуктов, обозначенных Кенигсбергером и Мюллером символом «X», аналогичны свойствам цеолита К-М, синтезированного Баррером и Бенхемом [22].

Обобщенные результаты некоторых опытов Кенигсбергера и Мюллера [21]

Номер опыта	Состав реакционной смеси, моль					Условия синтеза				Полученные продукты [б]
	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	температура, °С	время, ч	давление [а], атм	реагенты	
80	0,65	0,22	1,0	3,7	136	300	12	84	Na_2CO_3	Анальцим, нефелин
1	3,3	—	1,0	19	673	310	3	98	CO_2	Цеолит „А“, лейцит
52	0,76	0,51	1,0	3,7	194	100	48	1,0	$CaCl_2$, CO_2, $CaSO_4$	Цеолит „Х“, анальцим
53	0,76	0,51	1,0	3,7	194	100	180	1,0	Те же, что и в опыте 52	Цеолит „Х“
67	5,7	0,76	1,0	15	265	340	12	147	NaCl, CO_2	Цеолит „Y“, нефелин, пирофиллит
62	Полевой шпат лабрадорит									
	1,1 CaO	0,41	1,0	4,2	Избыток	400	24	280 Наполнение 24%	NaCl, K_2CO_3	Цеолит „Z“ и др.

[а] В оригинальных работах давление дано в атмосферах.

[б] Свойства продуктов: Анальцим, $n = 1{,}465$—$1{,}478$.
Цеолит „А“, широкие иголки, параллельная экстинкция, $d = 2{,}3$ г/см³, не проверен на натролит.
Цеолит „Х“, слабо двупреломляющий, растворим в HCl, $n = 1{,}48$—$1{,}485$, $d = 2{,}17$; химический анализ дает состав $(R_2O)_{2,5}(Al_2O_3)_2(SiO_2)_{5,5} \cdot 3H_2O$. Цеолит „Y“, длинные иглы, растворим в HCl, $n = 1{,}478$, $d = 2{,}3$ г/см³. Цеолит „Z“, двуосный, $n = 1{,}495$—$1{,}497$, $d = 2{,}35$ г/см³, тонкие иглы, растворим в HCl; химический анализ дает состав $3{,}3\,(CaO + Na_2O + K_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 3{,}5SiO_2 \cdot 3{,}4H_2O$. Опыты 52 и 53 были повторены, хлорид добавляли в виде $CaCl_2$, карбонат — в виде Na_2CO_3. сульфат — в виде Na_2SO_4. Получены аморфные продукты.

Синтез производных шабазита. Баррер [23, 24] описал гидротермальный метод превращения минералов типа анальцима или лейцита, а также различных алюмосиликатных гелей в цеолиты путем высокотемпературной обработки концентрированными растворами хлористого или иодистого бария или других подобных солей. В такого рода процессах можно использовать алюмосиликатные гели, полученные из силиката натрия и алюмината натрия, с молярным отношением SiO_2/Al_2O_3 от 3 до 5.

В типичном опыте минерал или гель измельчают и тщательно перемешивают с 0,5—1,5-кратным (по объему) количеством твердого хлористого или бромистого бария. К полученной смеси добавляют воду (0,5—1,0 объема от полного объема твердой массы) и нагревают в автоклаве при температурах от 180 до 220 °С предпочтительно в течение 2—6 дней. Продукт многократно экстрагируют водой при 180—270 °С. После дегидратации получают вещество, которое по своим адсорбционным и молекулярно-ситовым характеристикам идентично шабазиту.

Исследуя влияние различных солей, используемых в качестве минерализаторов в процессе синтеза, Баррер пришел к выводу, что их действие специфически зависит как от характера катиона, так и от характера аниона. Так, $BaCl_2$, $BaBr_2$, KCl и KBr оказались эффективными минерализаторами, а NaCl, $SrCl_2$, $CaCl_2$, KNO_3, KF и $Ba(NO_3)_2$ такого действия не оказывают. Анализ показал, что «минерализатор» входит в состав вновь образованных продуктов в виде твердого раствора внедрения. Рентгенографическое исследование, проведенное на порошках продуктов, содержащих хлористый или бромистый барий, показало, что межплоскостные расстояния уменьшаются при удалении экстракцией окклюдированных $BaCl_2$ и $BaBr_2$. Продуктов, похожих на шабазит (см. разд. 3), обнаружено не было.

В 1948 г. Блек [25] сообщил о получении адсорбентов, способных разделять смеси углеводородов. По разработанной им методике смесь гидратированных окиси алюминия, силикагеля и окисла металла II группы, например CaO, нагревают с раствором соли металла II группы (концентрация 1—10%) при 220—400 °С в течение 48—216 ч. Конечный продукт дегидратируют в вакууме. Полученный в итоге белый порошок формуют в агломераты умеренной прочности, высушивая влажные брикеты. Кристаллическая структура определена рентгенографически методом порошка.

В одном из опытов гидроокись кальция, алюмогель и силикагель (4:1:4) смешивали в шаровой мельнице. Продукт сушили при 121 °С и формовали в гранулы. 200 $см^3$ полученного вещества и 2 л 1%-ного раствора ацетата кальция нагревали 84 ч в бомбе под давлением 21 атм, промывали дистиллированной водой, высушивали при 93 °С и дегидратировали в вакууме при 500 °С.

Изменение экспериментальных условий приводит к изменению результатов. При температурах выше 200 °С выход продукта повышается. Помимо ацетатов, в этих же целях успешно использо-

вались и другие соли элементов II группы. Увеличение концентрации раствора солей от 1 до 5% сопровождается возрастанием адсорбционной емкости продукта. Положительно сказывается и увеличение длительности реакции. В своей более поздней работе Баррер и Денни [26] писали, что полученный продукт может быть кальциевой формой анальцима.

Кристаллический пермутит Курнакова. Получение «кристаллического» пермутита описано Курнаковым [27]. Вещество состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ было получено смешением разбавленных растворов алюмината натрия и силиката натрия при 100 °С. Рентгенографический анализ показал, что данный продукт является кристаллическим. Позднее Свешникова и Курнаков повторили синтез и табулировали рентгенографические данные. Полученный продукт был идентифицирован как гидросодалит [28, 29].

В. ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ ИЗ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ГЕЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Проведены интенсивные исследования образования цеолитов в системах на основе смесей гидроокисей щелочных металлов и гидратированных алюмосиликатных гелей [11, 12]. Хотя в некоторых случаях синтез проводился в условиях, близких к равновесным, однако значительно чаще реакция протекала в неравновесных условиях, что способствовало образованию метастабильных промежуточных цеолитных фаз. При последующем обсуждении синтезов цеолиты разбиты на группы в соответствии с использованными гидроокисями металлов.

Литийалюмосиликатные цеолиты

Основным обменным катионом известного природного цеолита бикитаита является литий. Известен и синтетический аналог бикитаита [30]. Первая работа о синтезе цеолита в системе Li_2O — — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O опубликована Баррером и Уайтом [18].

Ряд гелей состава Li_2O, Al_2O_3, $n SiO_2$, $m H_2O$, (где $n = 1$—10) был получен смешением взятых в необходимых пропорциях LiOH, свежеприготовленной гидратированной окиси алюминия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и силикагеля, содержащего 50% SiO_2, с последующим выпариванием смеси досуха при 120 °С. (Позднее было установлено, что такое выпаривание снижает реакционную способность геля — затрудняет его кристаллизацию в цеолитную фазу.) Часть высушенного геля смешивали с H_2O или раствором LiOH в автоклаве из нержавеющей стали и нагревали до 300 °С. Кристаллизация длилась 3—4 дня при температуре ниже 150 °С и 36—60 ч при более высоких температурах.

Помимо нескольких нецеолитных фаз, рентгенографический, оптический и химический анализы показали наличие двух новых типов цеолитов, которые были названы Li-A и Li-H. Типичные условия синтеза этих соединений и их свойства приведены

Таблица 4.3

Синтетические цеолиты системы $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

Тип цеолита	Типичное соотношение реагентов, моль/Al_2O_3			Реагенты	Условия синтеза	Состав цеолита, моль/Al_2O_3			Свойство	Таблицы рентгеноструктурных данных	Литература
	Li_2O	SiO_2	H_2O			Li_2O	SiO_2	H_2O			
Li-A	1,0	2,0		Силикагель, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, LiOH	250 °C 36—60 ч	1,0	2,0	4,0	Вытянутые стержневидные кристаллы 30 мкм, $\alpha = 1{,}535$, $\gamma = 1{,}525$	4,31	18, 30
Li-A	2,0	2,0	100	То же	100 °C 40 ч	1,0	2,0	3,0	—	—	31
Li-H	>1,0	8,0		Силикагель, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, LiOH	220 °C 36—60 ч pH 11 [а]	1,0	8,0	5,0	Палочки длиной 30 мкм, $n = 1{,}480$	4,51	18
Li-Цеолит	2,0	8,0	8,5	Силикагель, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, LiOH	254 °C 44 атм, pH 7,5	Не анализировался, похож на клиноптилолит			—	4,34	33
"Бикитаит"	2,0	4,0	в	LiOH, Li_2CO_3, силикат Li, $Al(OH)_3$	300—350 °C ~ 2000 атм	Не анализировался			—	—	30
ZSM-2	6,0	9,0	г	Стекло [д]	60 °C 30 дней	1,0	3,3—4,0	—	—	4,99	34
"Анальцим"	1	4	34	LiOH, Li_2CO_3, силиказоль, $Al(OH)_3$	152 °C 67 ч	Не анализировался			20—80 мкм, $a = 13{,}64$—$13{,}69$ $n = 1{,}483$—$1{,}488$	—	9
"Морденит"	3	40	314	LiOH, Li_2CO_3, силиказоль, $Al(OH)_3$	150 °C 65 ч	Содержит "филлипсит"			5—25 мкм, $n = 1{,}470$	4,67	9
"Филлипсит"	12	34,3	270	LiOH, Li_2CO_3, силиказоль, $Al(OH)_3$	150 °C 370 ч	Содержит "морденит"			Игольчатые кристаллы, 15 мкм, $n = 1{,}504$	—	9

[а] Добавлен избыток LiOH, pH конечного раствора. [б] pH конечного раствора. [в] 50% геля, [г] H_2O/стекло = 5. [д] Состав стекла $6Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$.

в табл. 4.3. Позднее изучение ионообменных и адсорбционных свойств показало, что полученные соединения являются новыми цеолитами. Цеолит Li-A легче всего образуется из смеси состава $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ при температуре 250 °С. После дегидратации при 220 °С он адсорбирует NH_3 при комнатной температуре и не адсорбирует N_2. На основании этого можно предположить, что в цеолите имеются узкие внутрикристаллические каналы. Цеолит Li-H образуется при 220 °С из смеси состава $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ в присутствии избытка LiOH. После дегидратации при 320 °С он также адсорбирует NH_3. Цеолит Li-A был синтезирован при 100 °С из свежеприготовленных гелей $LiOH - Al_2O_3 - SiO_2$ [31] (табл. 4.3).

Другой синтетический литиевый цеолит получен по реакции LiOH с кальцинированным каолином (см. разд. Е), его химический состав дается формулой $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO \cdot 4H_2O$. Некоторые характеристики и рентгенографический анализ показывают, что синтезированное соединение является цеолитом [32].

Цеолит типа клиноптилолита синтезирован Амисом [33], изучавшим кристаллизацию гелей, полученных из смесей гидроокиси лития, гидроокиси алюминия и силикагеля. Кристаллизация проводилась в течение 35 дней в гидротермальных условиях при температуре 250—300 °С и общем давлении 44—81 атм. Поскольку на образование цеолитовой фазы расходуется литий, введенный в виде гидроокиси лития, за скоростью реакции можно следить по изменению pH раствора. Конечный pH равнялся 7,5, образовавшийся при этом цеолит был получен в достаточно чистом виде. Изучение порошковых рентгенограмм этого цеолита (табл. 4.26) показало хорошее структурное соответствие клиноптилолиту. Типичный клиноптилолит обогащен натрием, но не содержит лития, поэтому то, что синтезированный Амисом цеолит закристаллизовался в литиевой форме, являлось неожиданным. Хотя описанный Баррером цеолит Li-H не отличается по химическому составу от описанного выше цеолита, согласно данным рентгеноструктурного анализа, он имеет структуру иную, чем клиноптилолит.

Литиевый цеолит ZSM-2 образуется из стекла, обрабатываемого водой при 60 °С в течение месяца. По литературным данным, этот цеолит широкопористый [34].

Синтетические аналоги анальцима, филлипсита и морденита образуются в температурном интервале 150—200 °С при давлении насыщенных паров (табл. 4.3). Наилучшие результаты получены при использовании в качестве исходных веществ коллоидного силиказоля, гидроокиси алюминия и карбоната лития. В указанных условиях был синтезирован чистый цеолит типа анальцима, однако степень чистоты литиевых форм «морденита» и «филлипсита» не превышала 75%. Изучение адсорбционных характеристик литиевого «морденита» показало, что это узкопористый цеолит [9].

Натрийалюмосиликатные цеолиты

Большинство натриевых цеолитов кристаллизуется из натрийалюмосиликатных гелей при температуре ниже 150 °С. Скорость кристаллизации и стабильность Na-цеолитных фаз оптимальны при температуре примерно 100 °С. Поскольку природа исходных веществ и температура синтеза определяют характер кристаллизующихся цеолитов, синтез натриевых цеолитов будет обсуждаться в зависимости от природы реагирующей системы и температур синтеза.

Образование натриевых цеолитов из алюмосиликатных гелей при температурах выше 200 °С. Согласно правилу фаз, в системе Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O могут сосуществовать в равновесии с водным раствором при данной температуре и давлении два тектосиликата. В присутствии силикагеля как отдельной фазы с ним теоретически может сосуществовать только один цеолит. Однако в такой системе при температуре выше 200 °С найдены два цеолита [8], являющиеся синтетическими аналогами анальцима и морденита. Более стабильный анальцим оказался одним из тех цеолитов, синтез которых описан в первых исследованиях. Натриевая форма морденита была впервые синтезирована Баррером в 1948 г. [20]. Реакционные смеси получали смешением раствора алюмината натрия, кремневой кислоты и воды с последующим высушиванием. Этот цеолит был назван цеолит Na-D.

Баррер и Уайт [35] исследовали гидротермальную кристаллизацию алюмосиликатных гелей состава $Na_2O—Al_2O_3—nSiO_2—H_2O$. При изменении n от 2 до 12 были получены кварц и синтетические цеолиты типа морденита (Na-D) и анальцима (Na-B). Получить натролит этим авторам не удалось, хотя Тугут [1] описывает его кристаллизацию из аналогичной системы. Идентификация перечисленных соединений проводилась методом порошковой рентгенографии. Кварц образуется при больших величинах n, и при n больше 8 его количество увеличивается. «Морденит» появляется при n, примерно равном 8, но когда n достигает 12, количество его уменьшается; максимальное содержание «морденита» образуется при промежуточных значениях n. «Анальцим» Na-B кристаллизуется с высоким выходом при значениях n в интервале от 4 до 5, однако выход его уменьшается быстро при $n = 4$ и медленно при $n = 5$. Некоторое количество Na-B получено даже в той области составов, где в качестве основного продукта образуется Na-D. На результаты синтезов оказывает влияние и температура. Так, Na-B кристаллизуется при температуре ниже 200 °С, но был обнаружен и при 310 °С. Na-D дает наибольшие выходы в узком интервале температур от 265 до 295 °С. Применение минерализаторов, таких, как $BaCl_2$ и $BaBr_2$, уменьшало длительность кристаллизации. Другим важным фактором, влияющим на процесс синте-

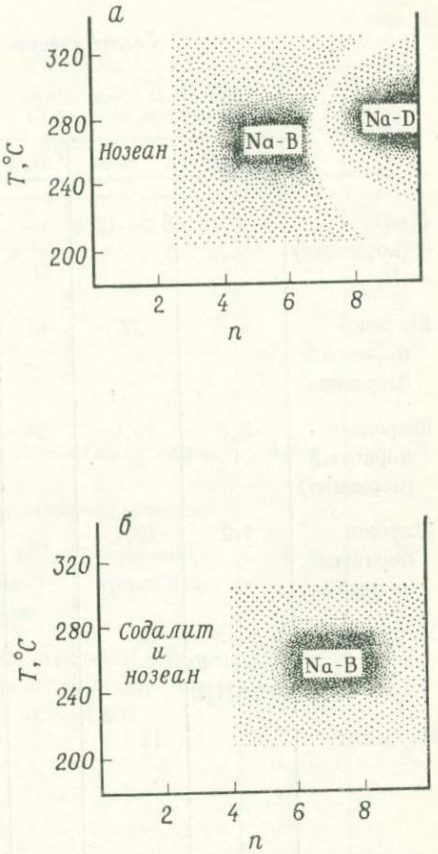


Рис. 4.2. Образование цеолитов Na-B и Na-D из гелей состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ с избытком H_2O [35].

а) без избытка NaOH; *б*) избыток NaOH, менее 100% в расчете на содержание Na_2O в исходном геле.

за, является pH раствора. Наилучшее образование цеолита Na-D наблюдалось при pH 8-10 и температуре 265—295 °С. На рис. 4.2 представлена зависимость природы образующихся цеолитов от характера реакционных смесей.

Подобная анальциму фаза обычно кристаллизуется в виде икосатетраэдров, но при больших концентрациях NaF образуются кубические кристаллы с гемиэдрическими гранями [19, 20]. Диаметр кристаллов синтетического анальцима не превышает 0,1 мм, хотя природный анальцим образует довольно большие кристаллы. Трудность выращивания больших кристаллов обусловлена сдерживанием роста кристаллов после первоначального образования небольших кристаллов. Если образовавшиеся в течение первых 2 дней небольшие кристаллы синтетического цеолита перенести в аналогичный маточный раствор и выдерживать 15 дней при такой температуре, при которой происходил их началь-

Синтетические цеолиты типа морденита, анальцима

Тип цеолита	Типичное соотношение реагентов, моль/Al_2O_3			Реагенты	Условия синтеза
	Na_2O	SiO_2	H_2O		
Na-D (морденит)	1	8,2—12,3	—	$NaAlO_2$, кремневая кислота	265—295 °C 2—3 дня, pH 8—10
Широкопористый (морденит)	6,3	27	61	$NaAlO_2$ диатомит, силикат Na	100 °C, 168 ч
Широкопористый (морденит)	2,6	15,6	56	$NaAlO_2$, диатомит, силикат Na	175 °C, 16 дней
Широкопористый (морденит)	1,2	10,7	53	$NaAlO_2$, кремневая кислота, силикат Na	260 °C, 24 дня
Морденит	$1+x$ x=20—40 мг/г H_2O	10		$NaAlO_2$, силикагель, NaOH	150—200 °C 7 дней
Морденит	2	12		$NaAlO_2$ силиказоль	300 °C 1 день 150 °C, 4—8 дней
Na-B (анальцим)	$>1,0$	4,0		$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, NaOH, кремневая кислота	180 °C
Анальцим	1,0	2—6		Стекло, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	200 °C
Анальцим	1	2—10		Кремневая кислота, $NaAlO_2$	300 °C, 24 ч
Анальцим	1	2,5—13	—	Гели [в] $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	250 °C, 14 дней
"Натролит"	1—2	3		Гели с затравкой	120—180 °C 19—103 дня

[а] Не анализировался, приведен предполагаемый состав. [б] Не анализировался, но

Таблица 4.4

и натролита системы $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

Состав цеолита, моль/Al_2O_3			Свойства	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература
Na_2O	SiO_2	H_2O			
1	10	6,7 [а]	Пластинки 25 мкм, $n=1,467$	4,37	20, 35, 37
1	9—10	6,7	Ангедральные кристаллы, 3 мкм	4,68	9, 36
1	9—10	6,7	Ангедральные кристаллы, 5 мкм Эвгедральные кристаллы	4,68	9, 36
1	9—10	6,7	Ангедральные призматические кристаллы, 20 мкм	—	36
Не анализировался			Тонкие призмы, сферолиты до 0,1 мм, $n=1,465-1,460$	—	39
Не анализировался			—	4,37	37
1	4	2	Изотропные сферолиты, 20—50 мкм, $n=1,486$	—	35
1	2—6	1—2 [б]	Изотропные кристаллы, 0,04 мм	—	40
Не анализировался			—	—	41
1	2,8—8,2	—	—	—	42, 43
—	—	—	Призматические кристаллы, $n=1,485$	—	42

оптические данные указывают на полное превращение. [в] SiO_2/Al_2O_3 от 2,5 до 13.

ный рост, то и в этом случае размеры кристаллов не меняются [19].

Амис [33] опубликовал данные об образовании синтетических цеолитов типа анальцима и морденита в системе $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ при 250—300 °С.

Два типа синтетических морденитов — широкопористый и узкопористый — синтезированы Сэндом [36]. Исследование адсорбционных свойств синтетического морденита первого типа показало, что размер пор в нем был значительно меньше, чем следовало ожидать исходя из структуры. Этот тип морденита назван узкопористым; согласно адсорбционным данным, диаметр входных окон в нем равен примерно 4 Å. Изменив условия синтеза, Сэнду удалось получить широкопористый морденит, адсорбционные свойства которого соответствуют его структуре. После активации (дегидратации) широкопористый морденит адсорбирует большие молекулы типа бензола и циклогексана, которые совершенно не проникают в узкопористый морденит.

Показано, что при синтезе узкопористого морденита определяющим является характер исходных веществ, хотя вода может находиться в большом избытке. Температуры кристаллизации находятся в пределах 275—300 °С. Узкопористый морденит соответствует цеолиту Na-D, полученному Баррером.

При синтезе широкопористого морденита определяющим является количество воды и необходим избыток силиката натрия, а природа исходных веществ не является столь важной. При соответствующем избытке силиката натрия широкопористый морденит кристаллизуется в качестве единственной фазы при 100—260 °С за время от 12 до 168 ч (табл. 4.4). Рентгенографически широкопористый морденит трудно отличить от узкопористого.

При проведении синтеза цеолитов обеих форм используются гели, близкие по составу к мордениту (рис. 4.3).

Детальное исследование синтеза морденита из алюмосиликатных натриевых гелей и из аморфного алюмосиликата натрия проведено в работе [37] (разд. 3). Высококремнеземный морденит (SiO_2/Al_2O_3 от 12,0 до 19,5), описан Уитмором [38]; адсорбционное измерение размера пор данного цеолита проведено не было.

Исследуя кристаллизацию натрийалюмосиликатных гелей, Сендеров [39] обнаружил образование анальцима, морденита, а также соединения, напоминающего природный феррьерит,— цеолит группы морденита. Эллис [44] описал синтез морденита из обсидианового стекла в естественных гидротермальных условиях. Стекло погружали в скважину (Вайракей, Новая Зеландия) на глубину 305 м (230 °С, pH 5,7) и выдерживали 17 дней.

Сообщения о синтезе натриевого морденита опубликованы также Амисом и Сэндом [45], Сэндом, Роем и Осборном [2], Кумбсом, Эллисом, Файфом и Тейлором [8].

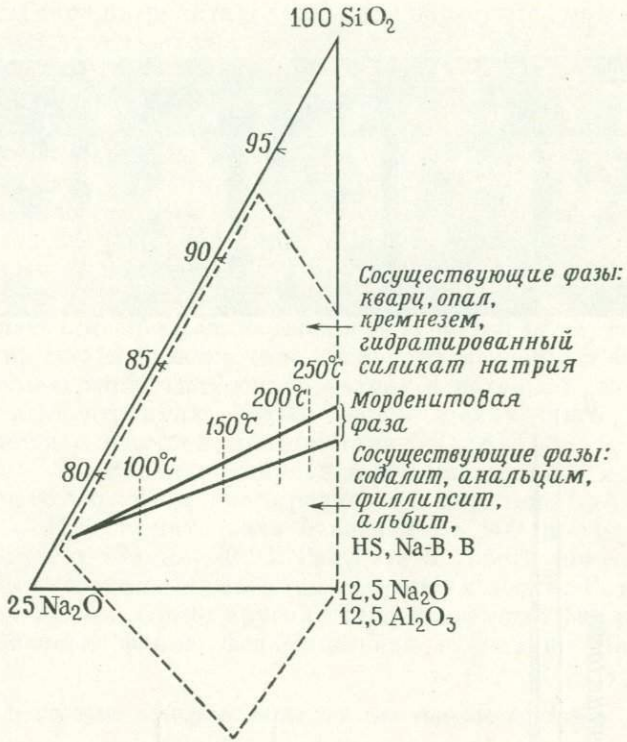
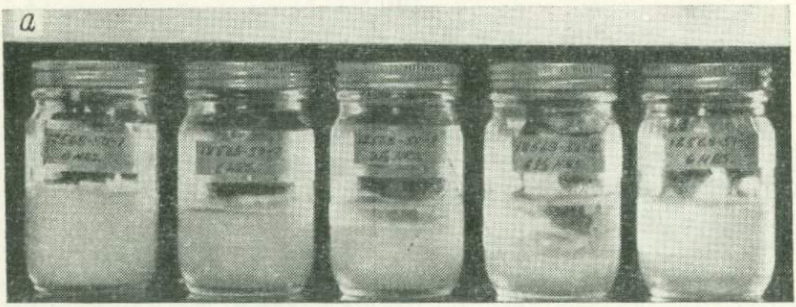


Рис. 4.3. Условия (температура и состав безводной шихты) получения широкопористого морденита в качестве единственной фазы [36].

При нагревании боксита с концентрированной горячей NaOH на внутренней поверхности автоклава образуется адгезионный слой, идентифицированный как натролит [46].

Опубликованы работы Саха [40] по синтезу фаз типа анальцима из стекол состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2—6SiO_2$. Саха также обнаружил образование цеолита P и неизвестной фазы, которую обозначил «Y». Судя по рентгенографическим данным, эта фаза представляет собой смесь гидросодалита и фазы типа шабазита (цеолит R). Авторы работы [41] также сообщают о получении синтетического анальцима при 300 °C. Соотношение Si/Al, по данным [41], изменяется от 1 до 5. Однако такое соотношение маловероятно, а химический анализ не был приведен. Хотя Баррер [19] сообщил о получении 5 кг синтетического анальцима, никаких сообщений о промышленном применении этого цеолита не опубликовано.



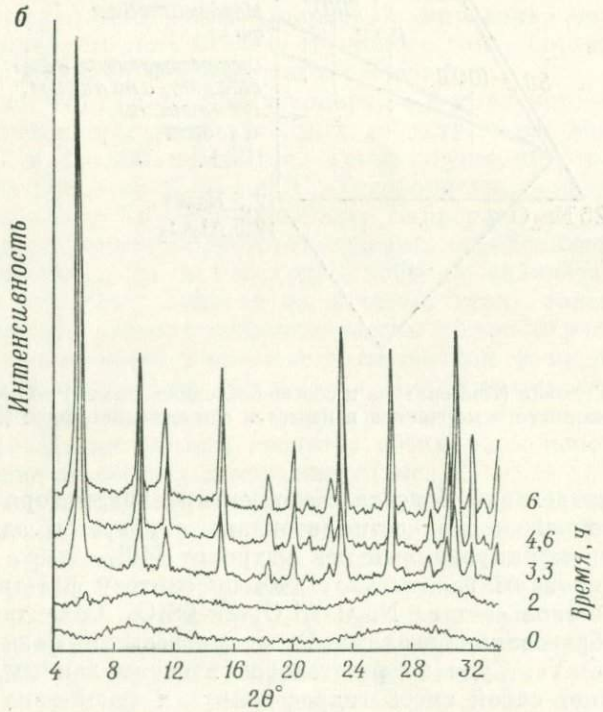


Рис. 4.4. Отделение цеолита X от геля (4,2 $Na_2O \cdot 3SiO_2 \cdot 150\ H_2O$) в процессе кристаллизации, длившейся 6 ч (*а*), и процесс кристаллизации цеолита X по рентгенографическим данным (излучение $K_\alpha Cu$) (*б*).

Цеолиты типа натролита и анальцима образуются из аморфных исходных веществ в диапазоне температур от 100 до 200 °С [42]. Считается, что в этих условиях цеолиты являются термодинамически стабильными. Согласно принципу наибольшей простоты, обладающий упорядоченной структурой натролит должен с трудом образовываться в метастабильных условиях.

Другие метастабильные цеолиты кристаллизуются преимущественно из высокореакционноспособных гелей. Поэтому, чтобы получить из натрийалюмосиликатных гелей цеолит типа натролита, обычно используют затравку. Полученный анальцим не является чистым, и имеющиеся данные не дают оснований полагать, что натролит кристаллизуется в виде чистой фазы (табл. 4.4). Химический состав цеолита типа анальцима меняется в зависимости от концентрации гидроокиси натрия в исходной смеси. При высоких концентрациях NaOH состав полученного цеолита приближается к обычной стехиометрии $SiO_2/Al_2O_3 = 4$.

Авторы [43] провели обширное экспериментальное исследование (свыше 900 точек) фазового равновесия в системе $NaAlSi_3O_8$ — $NaAlSiO_4$ — H_2O в интервале давлений от 500 до 10 000 атм и температур от 159 до 900 °С. Результаты работы показали, что в указанных условиях образуются анальцим и цеолит P, натролит обнаружен не был. Среди других гидратированных фаз выявлена гидратированная форма фельдшпатоида нефелина. На основе

Таблица 4.5

Некоторые исходные вещества для синтеза цеолитов

Исходное вещество	Поставщик	Состав, моль/100 г				
		Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
NaOH	J. T. Baker Co.	1,25				1,25
KOH	J. T. Baker Co.		0,89			0,89
$NaAlO_2$	Fisher Scientific Co.	0,484		0,431		1,37
	Nalco	0,477		0,438		1,43
	Nalco	0,600		0,443		0,976
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Alcoa			0,64		1,90
Коллоидный SiO_2 (Ludox)	E. I. du Pont de Nemours Co.				0,491	3,92
Силикат натрия (S-35)	Philadelphia Quartz	0,109			0,421	3,77
Силикат калия (kasil 6)	Philadelphia Quartz		0,134		0,450	3,36
Кремневая кислота	J. T. Baker Co.				1,33	1,12

Синтетические цеолиты системы

Тип цеолита [а]	Типичное соотношение реагентов, моль/Al_2O_3			Реагенты	Температура синтеза, °С
	Na_2O	SiO_2	H_2O		
A (Q)	2	2	35	$NaAlO_2$, силикат Na, NaOH, коллоидная SiO_2	20—175
P_c	2	3,8	94	$NaAlO_2$, силикат Na, NaOH, коллоидная SiO_2	60—150
P_t	6	8	в	$NaAlO_2$, силикат Na, NaOH, коллоидная SiO_2	60—250
R	3,2	4	260	$NaAlO_2$, силикат Na, NaOH, коллоидная SiO_2	100
S (NaS)	2,4	6	80	$NaAlO_2$, силикат Na, NaOH, коллоидная SiO_2	80—120
X (R)	3,6	3	144	$NaAlO_2$, силикат Na, NaOH, коллоидная SiO_2	20—120
Y	8	20	320	$NaAlO_2$, силикат Na, NaOH, коллоидная SiO_2	20—175
"Феррьерит" (Z)	1	10	г	Силикагель	150
HS (гидросодалит, основной содалит)	2,8	3,0	34	Силикагель	100
	4	2		Силикагель	100
Zh (G)	~ 7	~ 2	150	Силикат Na, $NaAlO_2$	90
A (2,5)	7,5—17,8	5—15	165—330	Силикат Na, $NaAlO_2$	92—100, 1 ч
Z-21	7 30 43	0,3 2,0 6,0	117 504 720	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, NaOH, силикат Na	100,1 ч
Основной канкринит	3	2			390

[а] В скобках дано другое название цеолита.
[б] В скобках приведена дополнительная литература.
[в] Отношение твердые компоненты /H_2O = 1/6.
[г] Добавлен некоторый избыток NaOH.

Таблица 4.6

$Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

Состав цеолита, моль/Al_2O_3			Свойства	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература [б]
Na_2O	SiO_2	H_2O			
1	2	4,5	Кубические кристаллы, 1—2 мкм, n = 1,46, d = 1,99	4.27	4, 48 (47, 53, 54)
1	2—5	5	Неправильные частицы, n = 1,476, d = 2,01, тип жисмондина	4.74	47 (53, 55)
1	3,2—5,3	~ 5	2 мкм, n = 1,482, d = 2,15, тип жисмондина	4.75	47 (52)
1	3,5	5,7	Неправильные частицы, 0,6—7 мкм, d = 1,98, тип шабазита	4.80	50
1	4,6—5,9	6	Сферолиты, n = 1,458, тип гмелинита	4.83	49 (47)
1	2,0—3,0	6	Октаэдры, d = 1,94, n = 1,45—1,46, тип фожазита	4.88	5,11 (47)
1	>3,0—6,0	9	Октаэдры, d = 1,92, n = 1,45, тип фожазита	4.90	11,61
1	10	?	Пластинки, прямоугольники, 0,1 мм, n = 1,469	4.45	39 (8, 84)
1,16	2,1	2,8	—		(54)
2,0	2,1	2,5	Сферолиты, n = 1,468—1,493	4.53	35,4
1	2,1	2,7	Неправильные частицы, n = 1,49, тип содалита		56,57
1	2,5	6	Адсорбирует n-гексан		58
1	2	2	Кубические кристаллы, a = 36,7	4.93	59
1	2,4		Гексагональные кристаллы до 500 мкм, n = 1,50		35

полученных данных составлена карта области полной стабильности анальцима. При температуре ниже 200 °С, по-видимому, во всей области составов превалирует фаза цеолита Р, т. е. соотношение Si/Al меняется от 1 до 3. В этой области цеолит рассматривается как метастабильная фаза. Кроме того, исследования показали обратимость реакции цеолит Р = анальцим + гидрат нефелина I + вода. Для этой реакции установлена инвариантность кривой температура — давление. Поэтому цеолит Р в этой области температур (200 °С) может рассматриваться как равновесная фаза.

Синтез натриевых цеолитов при низких температурах из гелей алюминат натрия — силикат натрия (*табл. 4.6*). Типичные гели указанного состава получают из водных растворов $NaAlO_2$, $Na_2O \cdot SiO_2$ и NaOH. В табл. 4.5 представлены данные по применению различных исходных веществ при получении гелей. Этим относительно простым методом были синтезированы в виде чистых фаз из системы $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ шесть цеолитов (A, P, R, S, X, Y; табл. 4.6). Цеолит Р (рис. 4.5) имеет кубическую форму и эквивалентен цеолиту Na-P, описанному Баррером [47]. Цеолит А является новой формой [4,48]. Цеолиты X [5] и Y структурно соответствуют фожазиту [11] (см. гл. 2), цеолиты S и R структурно соответствуют гмелиниту [49] и шабазиту [50] соответственно.

Данные, полученные при исследовании многих алюмосиликатных гелей различного состава, позволили установить взаимосвязь между природой получаемого синтетического цеолита и составом исходной смеси. Эти результаты представлены на реакционных диаграммах типа приведенных на рис. 4.5 [11, 14]. Составы безводного геля отложены в мольных процентах на треугольных диаграммах. Каждая диаграмма является проекцией трехмерной диаграммы 4-компонентной системы на грань $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ и не может полностью отразить влияние концентраций, а лишь приближенно показывает области концентраций каждого компонента. Другой приближенный способ изображения состоит в использовании прямоугольных координат, на которых откладываются молярные соотношения Na_2O/SiO_2, SiO_2/Al_2O_3, H_2O/Na_2O. Типичные диаграммы, представленные на рис. 4.6 для системы $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и температур 25, 100 и 120—150 °С, иллюстрируют соотношение между составом геля и типом образующегося цеолита.

Согласно еще одной методике графического изображения области кристаллизации цеолитов, на оси ординат и абсцисс отложены соотношения Na_2O/Al_2O_3 и SiO_2/Al_2O_3. На этой диаграмме линии нанесены для каждой температуры кристаллизации и для фиксированного содержания воды в смеси [51].

Для определения типа образующихся цеолитов очень важны концентрации реагирующих компонентов в исходной смеси,

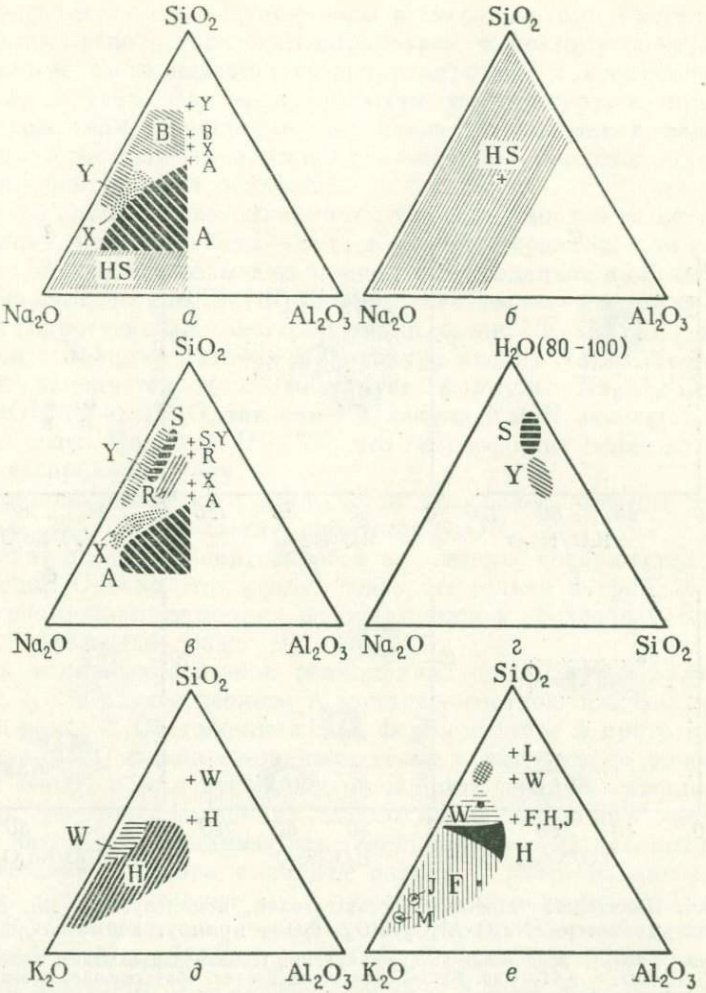


Рис. 4.5. Диаграммы состав — свойства [11].

а) Проекция системы $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ при 100 °С. Содержание H_2O 90—98 мол. %. Буквами обозначены области составов, образующих соответствующие цеолиты. Крестиками (+) показан типичный состав цеолитной фазы. Состав дан в мол.%, источником SiO_2 является силикат натрия. *б*) То же, что и на (*а*), но для геля с 60—85 мол.% H_2O. *в*) То же, что и на (*а*), но источником SiO_2 служит коллоидный силикагель. *г*) Влияние содержания воды в геле на синтез цеолитов Y и S; кристаллизация проводилась при 100 °С с использованием коллоидной двуокиси кремния при содержании Al_2O_3 2—10 мол. % в расчете на состав безводного геля. *д*) Проекция системы $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ при 100 °С; содержание H_2O 95—98 мол.%. *е*) То же, что и на (*д*); содержание H_2O 80—92 мол.%.

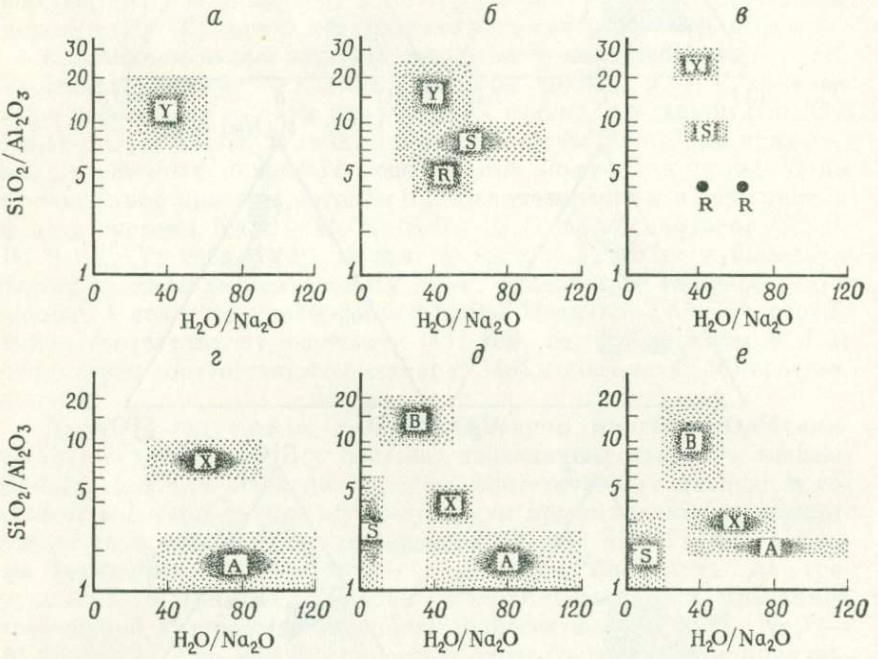


Рис. 4.6. Некоторые типичные составы гелей, используемых для синтеза цеолитов в системе $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ — прямоугольные координаты.

а) Источник SiO_2 — коллоидная двуокись кремния (водная или твердая). Температура 25 °С; $Na_2O/SiO_2 = 0{,}61—0{,}80$. Буквы обозначают цеолит, образующийся в отмеченной области составов. *б*) То же, что и на (*а*), но температура 100 °С, $Na_2O/SiO_2 = 0{,}41—0{,}60$ для Y, 0,30—0,60 для S и 0,41—0,60 для R. *в*) То же, что и на (*б*), но температура 120—150 °С. *г*) Источник SiO_2 — силикат натрия или кремневая кислота. Температура 25 °С, $Na_2O/SiO_2 = 0{,}6—1{,}6$. *д*) То же, что и на (*в*), но температура 100 °С, $Na_2O/SiO_2 = 0{,}38—61$ для P, 1,2—1,5 для X, 0,8—3,0 для A. *е*) То же, что и на (*г*), но температура 120 °С, $Na_2O/SiO_2 = 0{,}6—1{,}3$ для P, 1,2—1,5 для X и 1—2 для A. Фельдшпатоид типа гидросодалита (HS) образуется при $Na_2O/SiO_2 = 1$ и низком соотношении H_2O/Na_2O.

которые обратны содержанию воды в смеси. Авторы многих первых работ пренебрегали этим параметром, и поэтому полученные ими данные часто невозможно скоррелировать и воспроизвести. Влияние других факторов, включая температуру и природу структуры геля, зависит от характера используемых веществ. Так, из гелей с более высоким содержанием SiO_2 цеолит P образуется легче, чем цеолиты A или X.

В этой системе кристаллизуются два фельдшпатоида: основной канкринит, или гидроканкринит, и основной содалит, или гидросодалит; последний называют также гидрат содалита и обозначают его символом HS или Zh (Ж) [35, 47, 56]. Идеальная элементарная ячейка гидросодалита имеет следующий состав: $Na_6Al_6Si_6O_{24}\cdot 8H_2O$.

Если в процессе синтеза в структуру входит NaOH, то состав ячейки изменяется и соответствует формуле $Na_6Al_6Si_6O_{24} \times x\text{NaOH}\cdot(8-2x)H_2O$, так как 1 молекула NaOH замещает 2 молекулы воды. Показано [56, 57], что гидросодалит после дегидратации адсорбирует воду.

Гидроканкринит кристаллизуется при более высоких температурах (390 °C) с большим избытком NaOH.

Цеолит лосод был синтезирован из системы, содержащей смесь оснований. Однако этот цеолит содержит только натрий, и в его структуре 6-членные кольца располагаются в последовательности ABAC... [162] (см. разд. Д).

Для типичных составов реакционной смеси, представленных на рис. 4.5, в случае цеолита A молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 обычно равно 2. Обогащенная SiO_2 форма цеолита A приготовлена 2 методами: 1) с использованием гелей с высоким содержанием SiO_2 и NaOH и 2) с использованием органического катиона (например, тетраметиламмония) вместо части щелочного металла.

Из натрийалюмосиликатных гелей, полученных обычным взаимодействием раствора силиката натрия и раствора алюмината натрия, получен цеолит A, в котором соотношение SiO_2/Al_2O_3 равно 2,5, что должно соответствовать такому составу элементарной ячейки: $Na_{10,7}[(AlO_2)_{10,7}(SiO_2)_{13,3}] \sim 30H_2O$. В составе типичного исходного геля, представленном в табл. 4.6, содержится много NaOH и SiO_2. Если пересчитать состав геля на моли безводных окислов, то состав реакционной смеси будет соответствовать такой области, в которой можно было бы ожидать образования цеолитов X и Y. Эти составы лежат вне области составов, характерных для образования цеолита A. Содержание воды в геле колеблется в интервале от 91 до 95 мол.% [58].

Богатый SiO_2 цеолит A хорошо кристаллизуется в течение 1 ч, после чего часто быстро превращается в гидросодалит. Этого же следует ожидать при использовании композиций такого же типа, но богатых натрием. В таких сильнощелочных гелях фаза цеолита A образуется быстро, но существует очень непродолжительное

время, поскольку с большой скоростью превращается в гидросодалит. Образование гидросодалита также ускоряется при добавлении в состав геля различных анионов. В присутствии анионов типа хлор- или сульфат-иона фаза цеолита А вообще не образуется. В присутствии нитрат-иона гель кристаллизуется в фазу канкринитового типа.

В этой же системе образуется и другой натриевый цеолит Z-21 [59]. Он также быстро кристаллизуется из натрийалюмосиликатных гелей, полученных из обычных реагентов; так, для его кристаллизации при 95 °С достаточно 1 ч. Применяемые составы реакционных смесей сильно обогащены NaOH, и на треугольных диаграммах состава (рис. 4.5) находятся в углу с большим содержанием Na_2O. Концентрация воды в геле составляет 93 мол.%.

По имеющимся данным, цеолит Z-21 относится к кубической форме, размер элементарной ячейки равен 36,7 Å и размер пор 17 Å. Однако подтверждающие это структурные и адсорбционные данные отсутствуют [59].

Если после кристаллизации цеолит А оставить в контакте с маточным раствором (~1 н. NaOH), то в течение 2 дней цеолит А перекристаллизовывается в цеолит Р (см. гл. 6). При большом избытке гидроокиси натрия цеолит А превращается в гидросодалит. Аналогично цеолит Х, по-видимому, является метастабильным по отношению к цеолиту Р.

Цеолит А кристаллизуется в интервале температур 25—150 °С, длительность кристаллизации составляет от 14 дней до 2,5 ч. Цеолит Х кристаллизуется в интервале температур 25—120 °С с соответствующим изменением длительности кристаллизации. Кинетика кристаллизации цеолитов обсуждается в разд. И данной главы. Цеолит Р стабилен при более высоких температурах, и его образование наблюдалось в интервале температур 60—200 °С. Обычно при 200 °С и давлении насыщенных паров основными стабильными фазами являются цеолит Р, анальцим и гидросодалит или гидронозеан.

Сендеров [39] описал синтез соединения, порошковая рентгенограмма которого напоминает феррьерит. Это соединение кристаллизуется при 150 °С из смеси $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, приготовленной из силикагеля, алюмината натрия и гидроокиси натрия. Смесь реагентов имела следующий состав: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$ при небольшом избытке Na_2O, содержание окислов составляло 10% по отношению к содержанию воды.

Цеолит Р, вероятно, следует считать равновесной фазой. Синтезированы несколько форм этого цеолита с близкой структурой, в том числе кубическая и тетрагональная формы, а Баррер [55] описал ромбическую форму. Структурные соотношения рассматриваются в гл. 2.

Синтетические цеолиты типа P (также обозначаемые символом B) образуются преимущественно при низких температурах, 100—150 °C. Согласно принятой здесь номенклатуре, к цеолиту P относятся все синтетические цеолиты, имеющие алюмосиликатную решетку, структура которой совпадает со структурой кубического цеолита P, описанного ранее (тип жисмондина). Кубический цеолит P аналогичен цеолиту B, описанному Мильтоном [55]. Для обозначения тетрагональной формы мы будем применять символ P_t.

Таблица 4.7

Состав цеолита P, синтезированного из гелей $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$

Моль/Al_2O_3			Симметрия	Литература
Na_2O	SiO_2	H_2O		
1	2—5	6	Кубическая, тетрагональная	55
0,89	3,18	4,6	Тетрагональная	52
—	3,49	4,2	Тетрагональная	52
—	3,52	4,7	Кубическая	52
—	3,68	4,3	Тетрагональная	47
0,91	3,78	5,1	Тетрагональная	52
—	3,98	4,7	Кубическая	47
0,91	4,02	5,6	Тетрагональная	52
—	4,32	4,7	Тетрагональная	47
0,94	4,46	5,8	Кубическая	52
—	5,26	5,7	Кубическая	47

Большое число проведенных опытов приводит к выводу, что реальной связи между параметрами синтеза, например составом геля и симметрией образующейся фазы P (кубической или тетрагональной), не существует. Такой вывод подтверждают данные, приведенные в табл. 4.7. Цеолит P синтезирован также в калиевой и кальциевой формах. Изучение рентгенограмм порошков указанных цеолитов показало, что ионный обмен сопровождается структурными изменениями решетки. Известны три основных типа структур, которые зависят от характера присутствующего катиона:

1) примитивная ячейка, в которой a равно или больше c;

2) объемноцентрированная тетрагональная ячейка, в которой a больше c;

3) объемноцентрированная тетрагональная ячейка, в которой c равно или больше a.

Структура решетки цеолита P допускает различные типы простых переходов за счет смещения. Однако переход решетки цеолита P к решетке типа гармотома не может быть осуществлен без существенной перестройки. Идентифицировано несколько типов цеолита P [60].

Если синтетический цеолит A обрабатывать длительное время растворами гидроокиси натрия, он превращается в более стабильный цеолит P [47]. В 1 М растворе NaOH цеолит A стабилен в течение 2 дней, но по истечении 6—10 дней он превращается в цеолит P.

При температурах выше 100 °С превращение в цеолит P происходит быстрее. Это качественно подтверждает соотношения, касающиеся стабильности натриевых цеолитов. В концентрированных (~ 10%-ных) растворах гидроокиси натрия цеолит A образует фазу гидросодалита.

Кристаллизация натриевых цеолитов из гелей на основе коллоидной SiO_2. Если в качестве источника SiO_2 при приготовлении реакционных смесей используют золь коллоидной SiO_2 или аморфную SiO_2, то образуются и другие цеолиты, которые с трудом кристаллизуются из гомогенных гелей на основе силиката натрия и алюмосиликата. Как показано на реакционной диаграмме, представленной на рис. 4.6, *а*, при кристаллизации натрийалюмосиликатных смесей при 100 °С из композиций на основе гелей образуется цеолит Y, а из растворимых силикатных систем может образоваться цеолит P [11].

В случае применения в качестве основного источника двуокиси кремния водных коллоидных золей SiO_2 (табл. 4.5) содержание двуокиси в исходной реакционной смеси больше обычно используемого при синтезе других натриевых цеолитов. Типичные составы смесей, используемые для получения цеолита Y, представлены в табл. 4.8 и на рис. 4.5 и 4.6. Соотношение Si/Al в синтетическом цеолите Y получается более высоким (табл. 4.8 б), если реакционную смесь сначала подвергают старению при комнатной температуре, а после этого нагревают при более высокой температуре, обычно 100 °С.

Таблица 4.8а

Некоторые системы, используемые для синтеза цеолита Y [61]

Малярное соотношение	Старение не проводилось	После старения
Na_2O/SiO_2	0,4—0,6	0,28—0,30
SiO_2/Al_2O_3	15—25	8—10
H_2O/Na_2O	20—50	30—50

Таблица 4.8б

Синтез цеолита Y из гелей, подвергшихся старению [61]

Типичные соотношения компонентов			Длительность старения при 20° С, ч	Длительность кристаллизации при 100 °С, ч	Характеристики полученного продукта	
Na_2O/SiO_2	SiO_2/Al_2O_3	H_2O/Na_2O			чистота, %	отношение Si/Al
0,4	20	40	0	72	63	$<2,5$
0,4	20	40	24	50	92	2,5
0,4	10	40	24	50	92	2,5
0,3	8	40	24	96—144	100	2,6
0,3	10	40	24	96—144	95	2,8

По-видимому, гель, полученный из коллоидного золя SiO_2, на молекулярном уровне является гетерогенной системой и представляет смесь раствора с гидратированной алюмосиликатной фазой. После завершения начальной стадии формирования геля необходимо провести процесс старения, чтобы привести в равновесие гетерогенную гелеобразную смесь с раствором. После проведения процесса достижения равновесия, или старения, отношение SiO_2/Al_2O_3 в геле снижается до величины, необходимой для получения цеолита Y. Гидратированная фаза геля содержит относительно большие агрегаты частиц SiO_2, молекулярный вес которых колеблется от 100 000 до 500 000, размеры — от 10 до 20 нм. Образование цеолитового ядра предполагает отделение силикатных анионов от коллоидных частиц SiO_2 и их последующее взаимодействие с алюминатными ионами, находящимися в растворе (см. разд. И). Другим цеолитом, который лучше синтезировать из реакционных смесей на основе коллоидной SiO_2, является цеолит R [50].

Активность SiO_2 в смеси зависит от концентрации гидроксилиона. Чем выше концентрация последнего, тем ниже активность SiO_2; следовательно, для синтеза цеолитов с высоким отношением SiO_2/Al_2O_3 следует использовать смеси с меньшей концентрацией OH^-.

Значение активности SiO_2 в процессе кристаллизации алюмосиликатов с различным содержанием SiO_2 подчеркивалось Кумбсом [8]. Применение более реакционноспособной аморфной SiO_2 важно при синтезе цеолитов с высоким содержанием SiO_2 (например, цеолита Y).

Реакционные диаграммы имеют значительно более четкие границы областей составов, если они построены для определенной температуры и щелочности, или концентрации основания, раст-

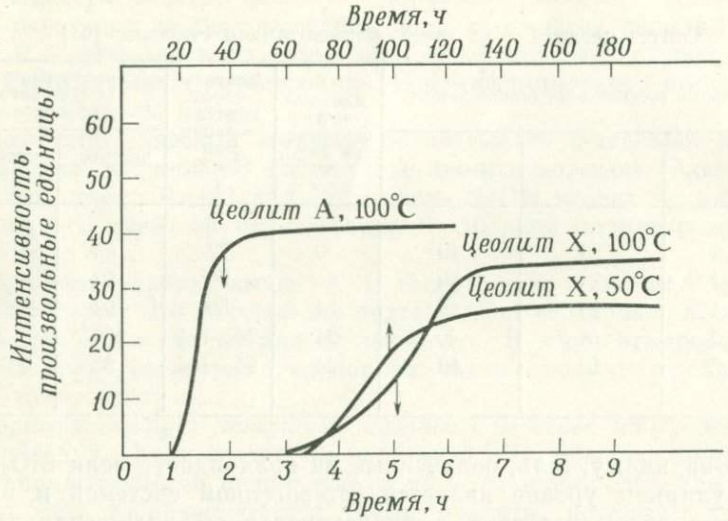


Рис. 4.7. Кристаллизация цеолитов А и Х. Интенсивность показывает степень кристаллизации, определенную рентгенографически [11].

вора. Так, в системе, содержащей Na_2O, при 100 °С и концентрации воды ниже 85 мол.% во всей области преимущественно образуется гидросодалит (HS). Образование цеолитов из гелей на основе реакционноспособной коллоидной формы SiO_2 в значительной степени зависит от концентрации щелочи, которая определяет растворимость SiO_2 в системе.

Влияние температуры на длительность кристаллизации даже очень реакционноспособных гелей весьма велико. Как следует из рис. 4.7 и 4.20, цеолит Х кристаллизуется за 800 ч при 25 °С и за примерно 6 ч при 100 °С [11] (см. разд. И).

Изучение реакционных диаграмм, представленных на рис. 4.6, показывает, что цеолит Р, который легко образуется как равновесная фаза при повышенных температурах, плохо кристаллизуется при более низких температурах. При комнатной температуре преобладают цеолиты Y, А и Х. При температуре выше 150 °С доминирующей фазой является цеолит Р наряду с цеолитом А и анальцимом. Высокие концентрации Na_2O способствуют образованию гидросодалита.

Эти результаты согласуются с рассмотренным в разд. А принципом соотношения свободной энергии и температуры для метастабильных фаз. При низкой температуре образуются более сложные и более легко зарождающиеся цеолиты Y или Х, повышение температуры кристаллизации благоприятствует образованию цеолита Р и последующему переходу последнего в анальцим. Как

следует из представленной на рис. 4.1 схемы, цеолиту Y соответствует фаза *a*, цеолиту P могла бы соответствовать фаза *b*, а анальциму — фаза *c*. Кривые свободных энергий для фаз *b* и *c* пересекутся при температуре 175 °C, а кривые свободных энергий фаз *a* и *b* — при примерно 100 °C.

Такое поведение кривых связано с интересным свойством реагирующих фаз, которое проявляется в процессе образования ядер кристаллизации; например, цеолит Y и цеолит P могут образовываться в той же суммарной области составов, но, по-видимому, форма примененной SiO_2 определяет, ядра кристаллизации какого цеолита образуются.

Данные о структуре синтетических натриевых цеолитов суммированы в табл. 2.4, а данные по составу и другим свойствам — в табл. 4.6. В конце главы приведены типичные порошковые рентгенограммы, которые можно использовать для идентификации синтетических цеолитов.

Натрийлитиевые алюмосиликатные цеолиты

Цеолит ZSM-3 кристаллизуется в виде гексагональных пластинок [62]. Кристаллическая структура этого цеолита построена из соединенных между собою β-ячеек, образующих гексагональные слои, которые упакованы в различной последовательности. Межплоскостные расстояния между такими слоями равны 14,3 Å. Порошковые рентгенограммы показывают, что возможно образование нескольких типов гексагональных структур и размер ячейки в направлении оси *c*, по-видимому, может достигать 129 Å. Одной из гексагональных форм может быть гипотетическая структура, рассмотренная в гл. 2.

Кристаллизация цеолита ZSM-3 (табл. 4.9) завершается при относительно низких температурах, но необходимо применение затравки. Предварительно приготовленный раствор алюмосиликата натрия смешивают с дополнительным количеством водного силиката натрия и хлористого алюминия. Образовавшуюся при этом суспензию гидрогеля фильтруют, чтобы удалить избыток растворимого силиката натрия. Литий вводят в гидрогель в виде раствора гидроокиси лития. При 60 °C кристаллизация длится 5 дней, а при 100 °C — 16 ч. Адсорбция этим цеолитом нормального гексана объясняется тем, что его структура построена из упаковок гексагональных слоев ячеек. При числе слоев в упаковке, равном 9, может образоваться 256 различных структур этого типа [63].

Дополнительные исследования натрийлитиевой алюмосиликатной системы при 100 °C [64] показали, что в указанных условиях образуются и другие типы цеолитов и гидратированных фельдшпатоидов, обнаруженные ранее в индивидуальных (натриевой

Таблица 4.9

Синтетические цеолиты системы $Li_2O—Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$

Тип цеолита	Типичные соотношения компонентов, моль/Al_2O_3				Реагенты	Условия синтеза		Состав цеолитов, моль/Al_2O_3				Свойства	Таблицы рентгеноструктурных данных	Литература
	Li_2O	Na_2O	SiO_2	H_2O		°C	дни	Li_2O	Na_2O	SiO_2	H_2O			
ZSM-3	6,0	10,6	16,3	448	LiOH, алюминат натрия, силикат натрия, NaOH	60	5	0,62	0,43	3,1	—	Гексагональные пластинки, 1 мм	4,100	62, 63
"Морденит"	0,5	0,5	10	50	$Al(OH)_3$, LiOH, NaOH, кремневая кислота	200	1	0,35	0,36	10,2	6,6	Узкопористая форма, $n=1,471$	4,69	9

и литиевой) системах. В рассматриваемой алюмосиликатной системе выявлено 9 типов цеолитов, включая цеолиты А, X и P, гидросодалит, гидроканкринит, цеолит типа шабазита, цеолит Li-A и одну из форм цеолита F. Цеолит F обычно образуется в калий-алюмосиликатной системе (см. далее). Авторы работы [64] изучили последовательность кристаллизации продуктов, которые идентифицировались рентгенографически. Однако данные химического анализа цеолитов в работе не приведены. Например, установлено, что в рассматриваемой системе кристаллизуется цеолит А, однако не показано, содержит ли цеолит А литий или преимущественно натрий.

В натрийлитиевой системе кристаллизовался также цеолит типа морденита [9] (табл. 4.9). Данный цеолит образуется во многих различных алюмосиликатных системах, содержащих катионы щелочных или щелочноземельных металлов.

Калийалюмосиликатные цеолиты

Реакционные смеси (табл. 4.10), используемые в синтезе калиевых цеолитов, аналогичны применяемым при синтезе натриевых цеолитов. Получают их смешением водных растворов силиката калия, гидроокиси калия и гидратированной окиси алюминия (табл. 4.5). Источником SiO_2 служат коллоидные золи SiO_2.

Обычно окись алюминия сначала растворяют в водном растворе гидроокиси калия и полученный раствор добавляют к раствору K_2O — SiO_2 или силиказолю при быстром перемешивании в смесителе типа Уоринга. Приготовленные смеси подвергают старению при температурах от 50 до 150 °С.

В этой системе в чистом состоянии получено 10 цеолитов. Калиевые производные идентифицированы как цеолиты K-E, F, G, H, J, L, M, Q, W и Z (рис. 4.5). Примерные условия синтеза некоторых из перечисленных соединений при температуре выше 150 °С показаны на рис. 4.8 и в табл. 4.10.

Синтетические цеолиты, образующиеся в системе K_2O—Al_2O_3—SiO_2, включают соединения 2 типов, которые кристаллизуются и являются стабильными при температуре около 200 °С. Один из этих цеолитов, названный Баррером K-E, образуется при температурах 400—450° С, что само по себе довольно необычно. Предполагается, что цеолит K-E представляет калийсодержащий анальцим [22]. Обычно замещение натрия в анальциме на калий приводит к образованию безводного фельдшпатоида, известного как лейцит $KAlSi_2O_6$.

Оптимальная температура образования другого цеолита, названного здесь как цеолит W (или K-M по Барреру), составляет 250 °С. Однако он легко кристаллизуется при 100 °С при отношениях $Na_2O/SiO_2 = 0{,}6 - 0{,}9$ и $SiO_2/Al_2O_3 = 4—7$ [72]. Хотя Баррер считает, что цеолит W по структуре очень похож на фил-

Синтетические цеолиты системы

Тип цеолита [а]	Типичное соотношение реагентов, моль/Al_2O_3			Реагенты	Температура синтеза, °С
	K_2O	SiO_2	H_2O		
K-E	1	5	Не определялось	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	400—450
F	2	1	20	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	100
Z (K-F)	1,7	4	Не определялось	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	120—150
G (K-G)	2,5	5	Не определялось	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	150
H (K-I)	6	2	150	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	100
J	16	4	160	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	100
L	8	20	200	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	100—150
M	49	10	420	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	100
Q	16	4	190	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	50
W (K-M, K-H)	3	5	75	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель, коллоидная SiO_2, KOH, силикат K	100

[а] В скобках дано другое название цеолита. [б] В скобках приведена дополнитель

Таблица 4.10

$K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

Состав цеолита, моль/Al_2O_3			Свойства	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература [б]
K_2O	SiO_2	H_2O			
1	4	1	Сферолиты, $n = 1{,}490$, тип анальцима	4.41	22
1	2	2,9	Тетрагональная форма, < 1 мкм, $d = 2{,}28$	4.43	73, 11
1	2	3	Вытянутые призматические кристаллы, $n = 1{,}500$	4.92	22 (65, 67)
1	3,9	4,6	Сферические образования (см. табл. 4.11), тип шабазита	4.46	22
1	2,0	4,0	Гексагональные пластинки, 2—3 мкм, $d = 2{,}19$, $n = 1{,}475$	4.50	11, 75 (66)
1	1,9	1,2	Вытянутые призматические кристаллы, $0{,}2 \times 0{,}1$ мкм	4.56	11, 68
1	6	6	Гексагональная форма, $d = 2{,}11$	4.60	11, 69
1	2,1	1,7	Сноповидные агрегаты, 1—1,5 мкм, $d = 2{,}34$	4.64	11, 70
1	2,2	4,3	Пластинки, $d = 2{,}11$	4.77	11, 71
1	3,6	5,1	Сноповидные агрегаты, 3—6 мкм, $d = 2{,}18$, $n = 1{,}490$—$1{,}495$	4,86	11, 72 (22, 5[г])

ная литература.

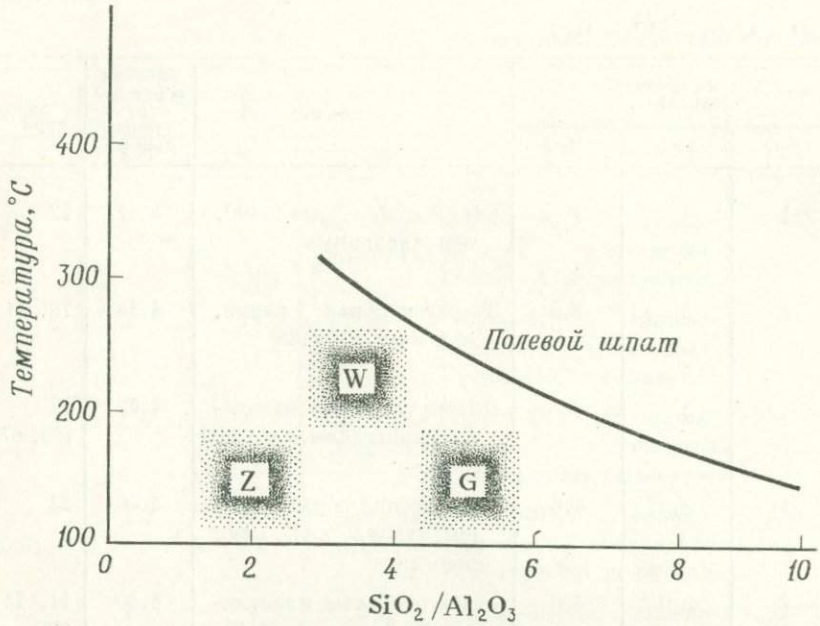


Рис. 4.8. Реакционная диаграмма для системы K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — избыток H_2O (pH > 10,5) [22].

липсит, опубликованные данные рентгеноструктурного анализа методом порошка для этих цеолитов сильно различаются. Цеолит W синтезирован также Тейлором и Роем [52]. Большинство калиевых цеолитов образуется при температурах от 100 до 150 °С. На рис. 4.5 и 4.8 показано соотношение между составом реакционной смеси и типом образующегося цеолита. Мильтон [73] и Баррер [22] опубликовали сообщения о синтезе двух калиевых цеолитов, обозначенных как цеолиты F. Поскольку, как показали рентгенографические исследования и анализ химического состава, синтезированные цеолиты не идентичны, синтезированный Баррером цеолит K-F, чтобы не было путаницы, обозначен символом Z [65]. Цеолит Z легче всего образуется при температуре ниже 150 °С из смеси общего состава, приведенного на рис. 4.8, и, по-видимому, хорошо кристаллизуется при 90 °С [57].

Цеолит G включает несколько сходных фаз различного состава, которые, как показывают рентгенографические и другие данные, структурно связаны с шабазитом (табл. 4.11). Отношение Si/Al в этом цеолите меняется в зависимости от соотношения Si/Al в исходном геле. Цеолиты с бóльшим содержанием SiO_2 очень близки к шабазиту. Следовательно, к цеолитам G относятся составы

Таблица 4.11

Синтез цеолита G [22]

Номер образца	n [а]	Избыток KOH [б], %	Состав реагирующей смеси, моль/Al_2O_3		Свойства продукта				
					показатель преломления		состав, моль/Al_2O_3		
			K_2O	SiO_2	α	γ	K_2O	SiO_2	H_2O
1	3	150	2,5	3	1,480	1,485	0,92	2,30	3,40
2	4	140	2,4	4	1,490	1,495	1,11	2,56	2,62
3	4	275	3,75	4	1,475	1,480	0,99	2,65	3,72
4	5	310	4,1	5	1,465	1,470	0,95	2,72	3,94
5	4	150	2,5	5	1,460	1,465	1,00	3,91	4,63
6	5	150	2,5	6	1,470	1,475	1,03	4,15	4,38

[а] Гели состава $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ получены из KOH, гидроокиси алюминия, силикагеля или силиказоля.
[б] Добавлен в соотношении 15 мл раствора на 0,5 г геля $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$.

с отношением Si/Al от 1,15 до 2,7. Цеолит G, приведенный в табл. 4.10, имеет характерный состав. Данные рентгеноструктурного анализа этого соединения суммированы в табл. 4.46.

Жданов [14, 56, 57, 74] опубликовал аналогичную работу по синтезу калиевых цеолитов. Помимо цеолитов G, W (K-M), Z (K-F), он также получил цеолит I, который, как показал рентгеноструктурный анализ, идентичен цеолиту H [75].

Из полученных данных снова с очевидностью следует, что при низких температурах соотношение между оптимальным составом синтезируемого за разумный период времени данного цеолита и составом кристаллизующегося цеолита далеко от стехиометрического. Идентичные цеолиты могут образовываться в достаточно широкой области составов реагентов (рис. 4.5, *д*, *е*). Определенные ограничения на составы гелей накладывают химические особенности исходных материалов. При использовании водных растворов натриевых или калиевых силикатов отношение основания к SiO_2 в геле должно быть не меньше этого соотношения в силикате. Для получения гелей или смесей с высоким содержанием SiO_2 необходимо использовать коллоидную SiO_2 или золь SiO_2.

Многие цеолиты, образующиеся в натриевой системе, не кристаллизуются в чистом виде из калиевой системы, что подчеркивает роль, которую играют катионы при образовании цеолитов. Например, при замене Na_2O на K_2O в алюмосиликатной реакционной смеси вместо цеолита Y образуется цеолит L [11]. Цеолит Q является, по-видимому, необычной низкотемпературной фазой и образуется только при 50 °C. Гель того же состава при 100 °C дает цеолит J.

Типичные рентгеноструктурные характеристики калиевых цеолитов приведены в конце главы.

Натрийкалиевые алюмосиликатные цеолиты

Характер цеолитов, кристаллизующихся из алюмосиликатных гелей, в значительной степени зависит от типа катионов, присутствующих в исходном геле. Это можно, в частности, наблюдать при введении в алюмосиликатный гель 2 различных катионов, например Na^+ и K^+. Большинство экспериментальных работ посвящено синтезу цеолитов в смешанных щелочных системах при умеренных температурах порядка 100 °C, и только в очень немногих работах рассматривается синтез цеолитов при температуре 150 °C и выше [47].

Помимо нескольких цеолитов, образующихся в индивидуальных натрийалюмосиликатных или калийалюмосиликатных системах, в Na, K-алюмосиликатных гелях кристаллизуются еще 4 цеолита, обозначенные в табл. 4.12 как D, E, T и ZK-19. Кроме того, синтезированы цеолиты A, X, P, F, W, H, L и M. В Na, K-

Таблица 4.12

Синтетические цеолиты системы $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

Тип цеолита	Типичное соотношение реагентов, моль/Al_2O_3				Реагенты	Температура синтеза, °С	Состав цеолита, моль/Al_2O_3				Свойства	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература [a]
	Na_2O	K_2O	SiO_2	H_2O			Na_2O	K_2O	SiO_2	H_2O			
D	11	2,8	28	565	Силикат Na, силикат K, $NaAlO_2$, KOH, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, коллоидная SiO_2	100	0,5	0,5	4,8	6,7	Пластинчатая форма, 1—8 мкм, d = =2,04, тип шабазита	4.35	76 (11, 74)
E	0,75	0,75	2	30	Силикат Na, силикат K, $NaAlO_2$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, KOH, коллоидная SiO_2	100	0,4	0,5	2,0	3,3	Кубические кристаллы, 2—4 мкм	4.39	77
T	8	2,8	28	452	Силикат Na, силикат K, $NaAlO_2$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, KOH, коллоидная SiO_2	100	0,3	0,7	6,9	7,2	Вытянутые призматические кристаллы, 0,5 × ×4 мкм, тип оффретита — эрионита	4.84	78 (74)
ZK-19	0,3—0,85	0,7—0,15	4—16		Метасиликат Na, K_3PO_4, Na_3PO_4		0,1—0,6	0,9—0,4	3—6,25		Крестообразные сростки, тип филлипсита	4.96	79

[a] В скобках дана дополнительная литература.

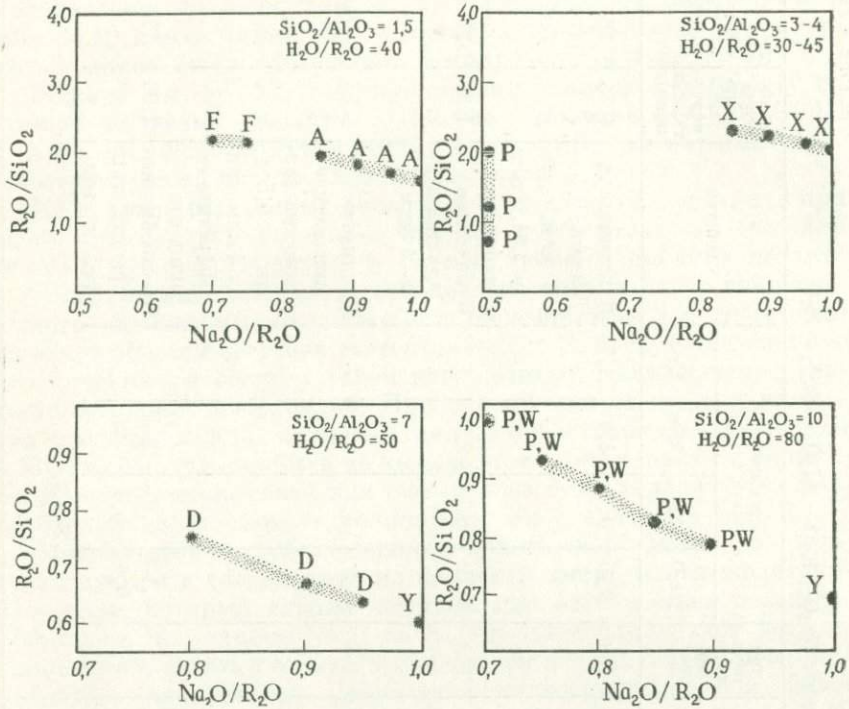


Рис. 4.9. Некоторые типичные реакционные смеси, используемые для получения цеолитов, кристаллизующихся при 100 °С из гелей $Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. $R_2O = (K_2O + Na_2O)$.

алюмосиликатных гелях образуются также нецеолитные соединения, которые здесь не будут рассматриваться.

Обычно гели готовят смешением растворов растворимых силикатов натрия или калия с раствором алюмината натрия или в случае применения гелей, содержащих калий, гидратированной окиси алюминия. Гели лучше всего получать смешением в смесителе до гомогенного состояния. Кристаллизация обычно заканчивается в процессе нагревания при 100 °С, хотя в некоторых случаях ее проводят и при более низких (65 °С) и при более высоких (250 °С) температурах.

Гели, из которых обычно в присутствии катионов натрия образуются цеолиты А и Х, дают в присутствии катионов калия цеолиты F и Р соответственно (рис. 4.9). Добавление катионов калия в гели, содержащие катионы натрия, которые в обычных условиях дают цеолит Х, приводит в конечном счете к образованию цеолита Р. Введение малых количеств катионов калия сопровождается образованием смеси цеолитов. Химический состав цеолита Х, образующегося из смешанных калиево-натриевых гелей,

Таблица 4.13

Химический состав цеолита X, кристаллизующегося из K, Na-гелей. Состав геля: $SiO_2/Al_2O_3 = 3—4$, $H_2O/R_2O = 30—45$

K_2O/R_2O [a] (гель)	K_2O/R_2O (цеолит)	SiO_2/Al_2O_3 (цеолит)
0,02	0,04	2,65
0,05	0,09	2,58
0,10	0,14	2,44
0,15	0,17	2,39

[a] Если K_2O/R_2O больше 0,15, цеолит X образуется в смеси с цеолитом B. $R_2O = K_2O + Na_2O$.

связан с составом геля, как показано в табл. 4.13. Аналогично введение катионов калия в гели, которые в обычных условиях дают цеолит A, приводит к образованию цеолита F. Цеолит E, кристаллизующийся только из гелей, содержащих катионы натрия и калия, как это видно из рис. 4.9 и 4.10, образуется в той области составов, в которой в нормальных условиях следовало бы ожидать образования цеолитов A или F.

Как показано на рис. 4.9, составы, образующие цеолит Y, дают и цеолит P или D. Небольшие количества катионов калия, введенные в гель, ингибируют образование цеолита Y, и вместо него кристаллизуется цеолит P.

Напротив, цеолит L, кристаллизующийся в системе, содержащей K_2O, захватывает значительные количества катионов натрия. Это можно заметить при рассмотрении реакционных диаграмм, приведенных на рис. 4.10, *в*, *г*. Рис. 4.11, *а*, который является проекцией состава безводного геля с данным содержанием Na_2O, K_2O и SiO_2, показывает, что: 1) цеолиты Y и L образуются из гелей с высоким содержанием SiO_2, 2) цеолит L может образоваться при наличии в реакционных смесях значительных количеств Na_2O и 3) цеолит P также образуется в широком интервале составов смешанного геля, а цеолиты D и T в этой системе образуются в узком интервале составов. Аналогичные результаты получены Баррером и сотр. [47], однако они не выяснили влияние состава реакционной смеси на состав цеолита.

В интервале температур 60—250 °C основным типом образующегося цеолита является цеолит P. При температурах выше 150 °C из натриевых гелей образуется цеолит Na-B типа анальцима. Цеолит G типа шабазита образуется из смешанных гелей реже, чем из гелей, содержащих K_2O. Цеолит типа S (гмелинит) не образуется из смешанного основного геля.

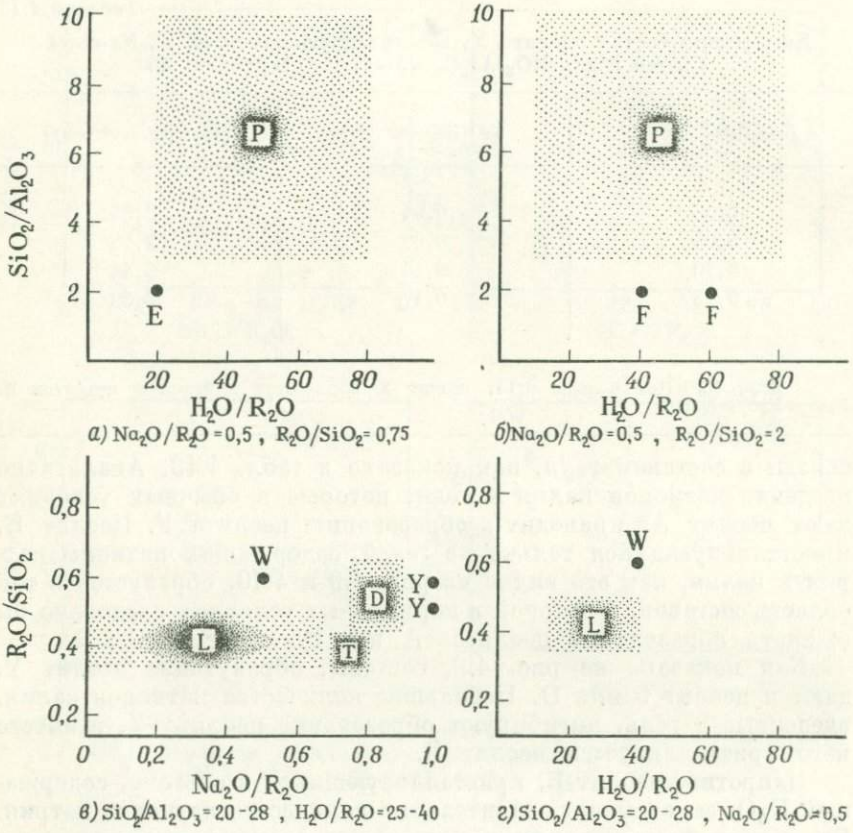
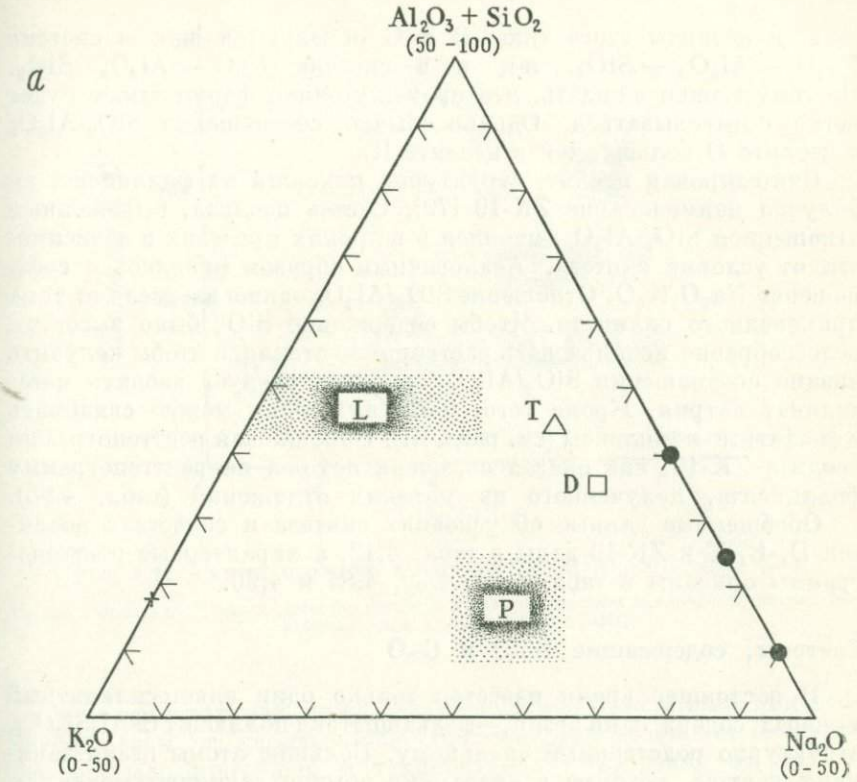


Рис. 4.10. Некоторые типичные реакционные составы, используемые для получения цеолитов, кристаллизующихся при 100 °С из гелей $K_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

Как следует из данных, приведенных в табл. 4.13, отношение K/Na в цеолите X, который образуется из смешанного геля, примерно такое же, как и в исходной смеси. Хотя цеолит L образуется из гелей, содержащих Na_2O в соотношении $Na_2O/(Na_2O + K_2O) = 0,5$, он в основном содержит ионы калия (рис. 4.11, *б*). В цеолите L преимущественно по сравнению с Na^+ содержатся катионы K^+, даже если содержание катионов Na^+ в исходных смесях выше. Аналогичным образом цеолит T образуется из гелей, богатых Na_2O (относительно K_2O), но сам цеолит обогащен K_2O, что вновь указывает на предпочтительный захват ионов K^+ при кристаллизации.

Цеолит D, по-видимому, легко захватывает как ионы калия так и ионы натрия. Цеолит D структурно относится к типу шаба-



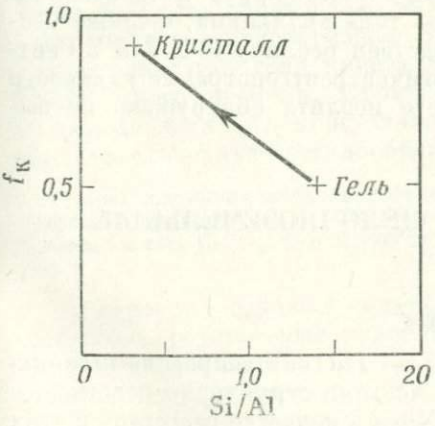


Рис. 4.11.

а) Некоторые реакционные составы, используемые для получения цеолитов, кристаллизующихся из гелей $Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Составы приведены в расчете на сухой остаток $Na_2O \cdot K_2O(Al_2O_3 + SiO_2)$ при 100 °С. Содержание SiO_2: 68—72 мол.% в расчете на безводный состав; содержание H_2O: 87—90 мол.% в расчете на полный состав. Цеолиты, полученные из представленных составов, обозначены соответствующими буквами. *б*) При кристаллизации цеолита *L* из геля состава $f_K = K_2O/(K_2O + Na_2O) = 0{,}5$ при Si/Al = 14 в цеолит преимущественно внедряется K и f_K достигает ~1, а отношение Si/Al уменьшается до 3.

зита, и цеолиты этого типа R и G образуются как в системе $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, так и в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. Поэтому можно ожидать, что промежуточная форма также будет легко образовываться. Однако обычно соотношение SiO_2/Al_2O_3 в цеолите D больше, чем в цеолите R.

Синтезирован цеолит, структурно похожий на филлипсит, он получил наименование ZK-19 [79]. Состав цеолита, выраженный отношением SiO_2/Al_2O_3, менялся в широких пределах в зависимости от условий синтеза. Аналогичным образом менялось и соотношение Na_2O/K_2O. Отношение SiO_2/Al_2O_3 также зависело от типа примененного силиката. Чтобы содержание SiO_2 было высоким, целесообразно использовать растворимое стекло, а чтобы получить низкие соотношения SiO_2/Al_2O_3, в смесь следует вводить метасиликат натрия. Кроме того, ионы алюминия можно связывать в фосфатные комплексы (см. разд. Ж). Порошковая рентгенограмма цеолита ZK-19, как оказалось, очень похожа на рентгенограмму филлипсита, полученного из морских отложений (табл. 4.96).

Обобщенные данные об условиях синтеза и свойствах цеолитов D, E, T и ZK-19 даны в табл. 4.12, а характерные рентгенограммы описаны в табл. 4.35, 4.39, 4.84 и 4.96.

Системы, содержащие Rb_2O и Cs_2O

В настоящее время известен только один алюмосиликатный минерал, содержащий цезий,—фельдшпатоид поллюцит $CsAl_2Si_4O_{12}$, структурно родственный анальциму. Большие атомы цезия занимают центры, которые в анальциме обычно занимают молекулы H_2O. Цеолитных минералов, содержащих рубидий или цезий, не известно. В ходе интенсивных исследований гидротермальной кристаллизации алюмосиликатных гелей Баррер и МакКеллам синтезировали безводные цеолиты типа анальцима, а также цеолит Rb-D, который, вероятно, родствен цеолиту K-F или Z.Рентгенограмма порошка Rb-D аналогична рентгенограмме калиевого цеолита Z. Образования цезиевого цеолита обнаружено не было [80] (см. разд. E).

Г. ЦЕОЛИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ КАТИОНЫ

Кальцийалюмосиликатные цеолиты

В системе $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ синтезировано несколько кальциевых цеолитов, причем все они структурно родственны известным природным цеолитам. Хотя в качестве реагентов в этих синтезах использовались гидратированные алюмосиликатные ге-

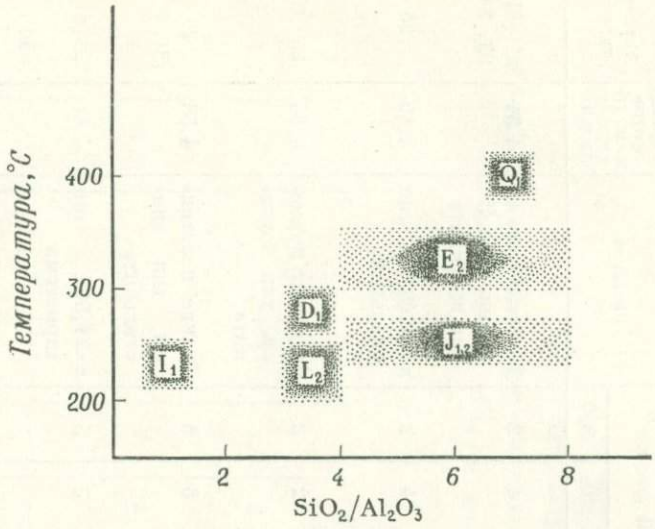


Рис. 4.12. Синтез цеолитов в системе $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ [26].

Индекс 1 показывает, что в качестве источника SiO_2 применялся силикагель, индекс 2— измельченная стеклообразная SiO_2.

ли, при температурах ниже 225 °С заметной кристаллизации цеолитной фазы не наблюдалось. Большинство успешных экспериментов было проведено в температурном интервале от 300 до 400 °С при давлении насыщенных паров. Баррер и Денни [26] получили синтетические цеолиты Ca-D, Ca-I, Ca-J, Ca-L и Ca-Q. В проведенных этими авторами синтезах реагентами служили две формы SiO_2: стабильный золь SiO_2, содержащий 30% SiO_2, и тонкоизмельченная стеклообразная SiO_2 высокой чистоты. Кальций-алюмосиликатные гели кристаллизуются с трудом, и на это требуется много времени. Кроме того, реакционноспособные гели на основе золя SiO_2 кристаллизуются хуже, чем смеси, содержащие измельченную стеклообразную SiO_2 (рис. 4.12).

Окись алюминия вводили в реакционную смесь в виде свежеприготовленного аморфного геля, кальций — в виде CaO, которую получали разложением чистого $CaCO_3$. Все опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали.

С хорошим выходом получен цеолит Ca-L, или «кальциевый гармотом», родственный гарроните. Цеолит Ca-I, аналог томсонита, получить в чистом виде не удалось. Цеолит Ca-J, родственный эпистильбиту, синтезирован с хорошим выходом при 250 °С. Цеолит Ca-Q, синтетический аналог морденита, получен при 390 °С.

Синтетические цеолиты системы $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$

Тип цеолита [а]	Типичное соотношение реагентов, моль/Al_2O_3			Реагенты	Условия синтеза	Состав цеолита [б]			Свойства	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература [в]
	CaO	SiO_2	H_2O			CaO	SiO_2	H_2O			
Ca-D	1	4	г	$Al_2O_3·3H_2O$, CaO, силиказоль	260 °C, 24 дня, pH 5,6	1	4	2	Тетрагональная форма, $n=1{,}496$, тип вайракита	4.36	26 (81, 83, 84)
Ca-E	1	4	г	$Al_2O_3·3H_2O$, стеклообразная SiO_2, CaO	350 °C, 4 дня, pH 6,7	1	4	2	$n=1{,}493$, тип анальцима	4.40	26
Ca-I	1	1—2	г	CaO, силикагель, $Al_2O_3·3H_2O$	245 °C, 34 дня	1	2	2	Содержит примеси, тип томсонита	4.54	26 (85)
Ca-J	1	6—7	г	CaO, стеклообразная SiO_2, $Al_2O_3·3H_2O$	250 °C, 31 день	1	6	5	Тонкие пластинки, тип эпистильбита	4.58	26 (81, 82)
Ca-L (CASH-II)	1	3—4	г	CaO, стеклообразная SiO_2, $Al_2O_3·3H_2O$	250 °C, 31 день	1	3	5	$n=1{,}510$, тип гармотома	4.61	26 (81)
Ca-Q	1	7	г	CaO, силиказоль, $Al_2O_3·3H_2O$	390 °C	1	10	6,7	Игольчатые кристаллы, тип морденита	—	26 (81, 84)
"Клиноптилолит"	1	5—7	д	Высушенный гель	340—380 °C, 1050—1680 атм	—	—	—	—	—	84
"Феррьерит"	1	7	д	Высушенный гель	350—370 °C, 1050—1680 атм	—	—	—	—	—	84
Гейландит	1	7	е	Высушенный при 600 °C гель	200 °C, 2590 атм, 14 дней	1	7	5	—	4.52	81
Сколецит	1	3	е, ж	Высушенный при 600 °C гель	230—285 °C, 1050 атм	1	3	3	$n=1{,}513$	—	81

[а] В скобках дано другое название цеолита.

[б] Полученные продукты не анализировались, приведен их предположительный состав.

[в] В скобках указана дополнительная литература.

[г] Содержание H_2O в каждом отдельном опыте не оговаривалось, на 0,75 г сухого геля расходовалось 10 см³ H_2O. Так, в цеолите Ca-D молярное соотношение H_2O/CaO равно 300.

[д] Синтезы велись в автоклавах типа Мори и бомбах с холодным затвором [157, 158].

[е] Использовался большой избыток H_2O.

[ж] В реакционную смесь вводилась затравка — кристаллы природного сколецита.

Кроме того, в рассматриваемой системе очень часто образуются цеолиты, родственные вайракиту (Ca-D) и анальциму (Ca-E). Условия синтеза цеолитов приведены в табл. 4.14. Обычно индентификация синтезированных продуктов проводилась по данным рентгеноструктурного, а также термогравиметрического анализа (см. гл. 6). Химический анализ цеолитов обычно не проводился.

Коизуми и Рой [81] также исследовали кальцийалюмосиликатные цеолиты и сообщили о получении синтетических аналогов гейландита, вайракита, сколецита и эпистильбита (Ca-J). Идентификация синтезированных цеолитов проводилась по данным рентгеновского анализа. Фаза, обозначенная как CASH-II, является синтетическим аналогом гарронита, и она, вероятно, идентична цеолиту Ca-L, описанному Баррером и Денни [26].

В ранних исследованиях этой системы Бакнер использовал прокаленные при температуре 650 °C гели, состав которых изменялся от $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ до $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$. При 250 °C в данной системе образуется синтетический аналог эпистильбита, при температуре выше 300 °C — фаза Ca-D типа вайракита. Попытки синтезировать цеолит типа ломонтита к успеху не привели [82].

Синтетические аналоги вайракита и морденита описаны в работе [83]. Цеолит типа вайракита получен из прокаленных гелей состава $SiO_2/Al_2O_3 \geqslant 5$ при 325 °C и давлении 1000 атм, а цеолит типа морденита — из геля состава $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$ при температуре выше 350 °C.

В довольно подробном исследовании стабильности цеолитных фаз [8] также сообщается об образовании фазы типа вайракита. В основном эта работа касается системы Na_2O — CaO — Al_2O_3 — SiO_2, которая будет рассматриваться позднее. Поскольку при синтезе кальцийалюмосиликатных систем необходимы высокие температуры, а используемые смеси обладают низкой реакционной способностью, синтез этих цеолитов в больших масштабах не проводится.

Магний в цеолитах

Хотя известно, что магний встречается в природных цеолитах (например, оффретит, фожазит, дакиардит и феррьерит), попытки осуществить гидротермальный синтез магнийсодержащих цеолитов с использованием магнийалюмосиликатных стекол или аналогичных окисных смесей к успеху не привели.

Однако при добавлении MgO ускоряется образование глинистых фаз типа монтмориллонита [86, 87]. В опытах, моделирующих действие морской воды на базальт, в присутствии магния образуется главным образом монтмориллонит, а в отсутствие магния — цеолит типа анальцима.

Таблица 4.15

Синтетические цеолиты системы $SrO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

Тип цеолита	Типичное соотношение реагентов [а], моль/Al_2O_3		Реагенты	Условия синтеза		Свойства [б]	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература [в]
	SrO	SiO_2		°C	дни			
Sr-D	1	9	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	340	10	Лейстовидные кристаллы, тип феррьерита $\alpha=1{,}473$, $\gamma=1{,}488$	4.38	88 (89, 84)
Sr-G	1	3	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	150	35	Сферолиты, тип шабазита	4.48	88
Sr-F	1	4,4	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	205	6	Гексагональные кристаллы (невоспроизводимые), тип гмелинита	4.44	88
Sr-I	1	3	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	380	3	Содержит примеси (невоспроизводимые), сферолиты, тип анальцима	4.55	88 (84)
Sr-M	1	7	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	300	5	Сноповидные агрегаты, тип морденита	4.66	88 (84)
Sr-Q	1	8	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	340	4—7	Нитевидные кристаллы, тип югаваралита	4.79	88 (84, 89)
Sr-R	1	9	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	250	23	Содержит примеси, тип гейландита	4.82	88
Клиноптилолит	1	10	Гели и стекла	300—360	—	—	—	(84)

[а] Содержание H_2O задано отношением 0,7 $см^3$/0,5 г сухого геля. Для Sr-D это приводит к молярному отношению $H_2O/SrO=485$.
[б] Данные химического анализа цеолитов не приведены.
[в] В скобках дана дополнительная литература.

Стронцийалюмосиликатные цеолиты

Баррер и Маршалл [88] исследовали гидротермальный синтез стронциевых цеолитов из гидратированных гелей общего состава $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$, в которых n изменялось от 1 до 9. Гели были получены из перекристаллизованной $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, свежеосажденной $Al(OH)_3$ и коллоидного золя SiO_2. Согласно рентгеноструктурным данным, все полученные цеолиты, по-видимому, структурно родственны природным цеолитам (табл. 4.15). Полученные цеолиты включают новые синтетические типы феррьерита (Sr-D) и югаваралита (Sr-Q). Остальные синтетические цеолиты (Sr-G, Sr-F, Sr-I, Sr-M и Sr-R) сходны со структурами, синтезированными в других системах. Помимо рентгеноструктурного анализа, проведены ДТА и ДТГ стронциевых цеолитов, а цеолитный характер образцов Sr-F и Sr-D подтвержден и данными адсорбционных исследований. Однако ни один из цеолитов, содержащих Sr, не был подвергнут химическому анализу с целью определения его состава. После завершения кристаллизации щелочность холодных маточных растворов была не слишком большой: pH 7 или несколько больше. На рис. 4.13 представлена реакционная диаграмма, связывающая содержание SiO_2 в геле с температурой образования стронциевых цеолитов.

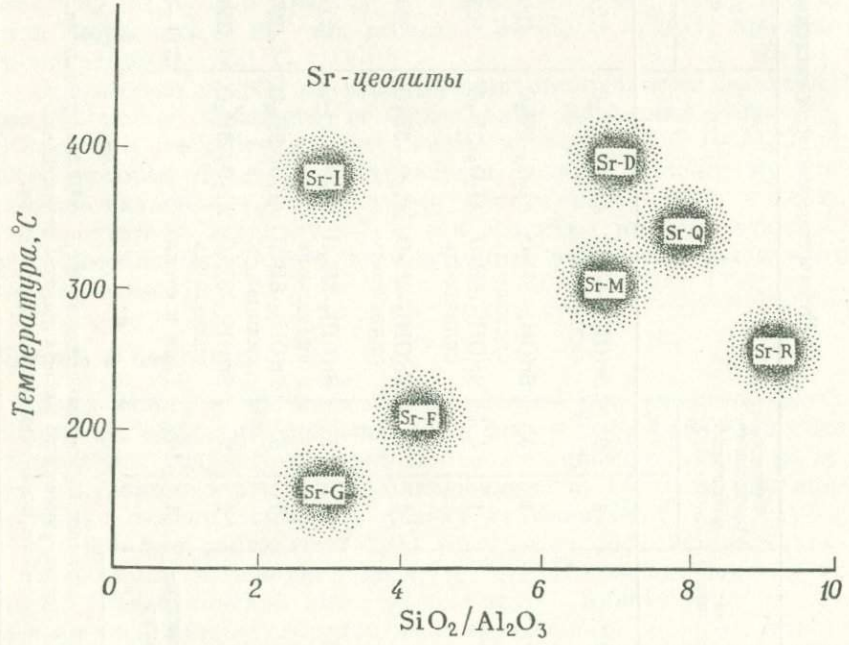


Рис. 4.13. Реакционная диаграмма для системы $SrO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$, в которой $SrO/Al_2O_3 = 1$ [88].

Таблица 4.16

Синтетические цеолиты системы $BaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

Тип цеолитов	Типичное соотношение реагентов [а], моль/Al_2O_3		Реагенты	Условие синтеза		Свойства [б]	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература
				°С	дни			
Ba-G	1	3	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	150—200	3—4 нед.	Содержит примеси	4.49	90, 91
Ba-J	1	8	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	300	9—13 [г]	Нитевидные кристаллы	4.57	90
Ba-K	1	8	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	300	16 [г]	Сферолиты	4.59	90
Ba-M	1	7,5	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, силикагель	220—250	3 нед. [г]	Крестообразные сдвоенные кристаллы, тип гармотома	4.65	90, 91
Клиноптилолит [в]	1	6—8	Прокаленный каолин, аморфная SiO_2	250—300	—	—	—	84

[а] Отношение H_2O/гель в расчете на сухой остаток равно 7; см. синтез из метакаолина, разд. Е.
[б] Данные химического анализа отсутствуют.
[в] Содержание воды неизвестно.
[г] Выход 100%.

Барийалюмосиликатные цеолиты

К числу природных цеолитов, богатых барием, относятся гармотом, брюстерит и эдингтонит. Баррер и Маршал [90] получили 4 синтетических бариевых цеолита из гидратированных гелей $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$, в которых n изменялось от 1 до 9. Гидротермальную кристаллизацию проводили в интервале температур 110—450 °С. Для идентификации бариевых цеолитов использовались данные ДТА, ДТГ и рентгеноструктурного анализа. Химический анализ цеолитов не проводился. Только один из синтезированных цеолитов (Ba-M) структурно родствен природному цеолиту. Цеолит Ba-G является аналогом цеолита L. Условия синтеза приведены в табл. 4.16, а реакционные диаграммы — на рис. 4.14.

Синтетические цеолиты, содержащие различные щелочноземельные катионы (Ca^{2+}, Sr^{2+} или Ba^{2+}), обычно не похожи один на другой. Синтетический цеолит типа гармотома (Ba-M) не наблюдается в группе кальциевых или стронциевых цеолитов. Цеолиты типа морденита, хотя и были получены в системах, содержащих SrO и CaO, но воспроизводимость результатов синтеза была плохой, а в системах, содержащих BaO, такие цеолиты вообще обна-

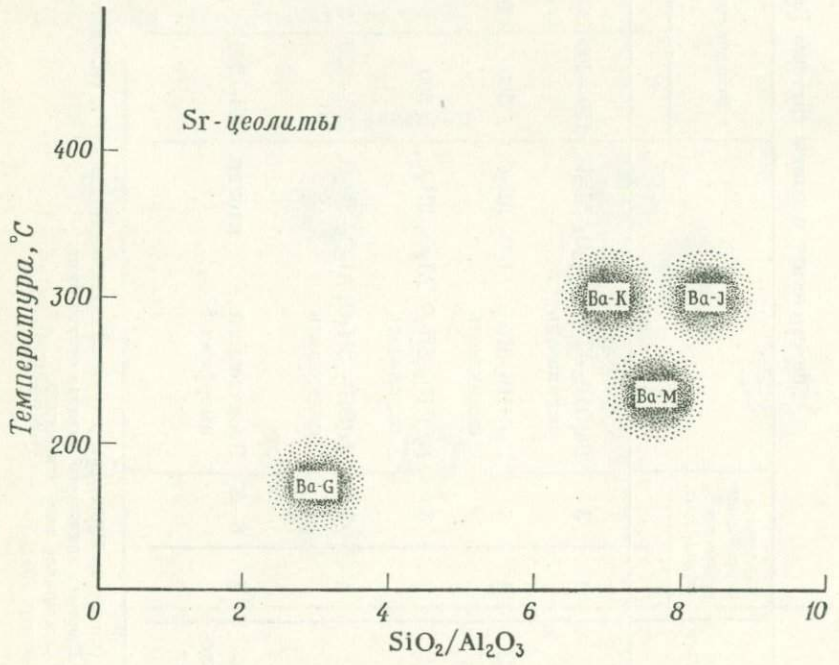


Рис. 4.14. Реакционная диаграмма для системы $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ — избыток H_2O, отношение $BaO/Al_2O_3 = 1$ [90].

ружены не были. Вероятно, для создания определенных типов цеолитов условия реакции в исходном геле более важны, чем природа данного катиона.

Натрийкальцийалюмосиликатные цеолиты

Гидротермальная кристаллизация смеси окислов и стеклообразных композиций в системе $Na_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ была изучена при исследовании стабильности цеолитных минералов [8]. Реакционные смеси были приготовлены из окиси кальция, гидроокиси натрия, активной окиси алюминия и аналитически чистой кремневой кислоты. Реакционноспособные гели, которые благоприятствовали бы образованию метастабильных фаз, не использовались. В большинстве случаев кристаллизация длилась около 4 недель. Результаты опытов, проведенных при 275 °С, представлены на диаграмме (рис. 4.15), построенной в координатах — мольные проценты Na_2O, CaO и $(SiO_2 + Al_2O_3)$ в расчете на безводные формы. Рассматривать имеет смысл только участок диаграммы, богатый SiO_2. Среди синтезированных соединений обнаружены цеолиты типа анальцима, морденита, эпистильбита и неизвестная «Z-фаза». Опубликованы также сообщения о получении синтетических цеолитов типа томсонита и гейландита. «Z-фаза» получена только из смешанных композиций; рентгенографические исследования показали, что она напоминает феррьерит или цеолит Sr-D, описанный Баррером и Маршаллом [89].

Обычные и геологически важные цеолиты типа ломонтита синтезированы не были. Цеолит типа эпистильбита легко образуется при низких температурах либо из стеклообразных композиций (350—360 °С), либо из смеси окислов. Гейландит относится к числу широко распространенных минералов, но его синтетический аналог в рассматриваемых системах образовывался лишь в небольших количествах.

В присутствии кварца верхний предел стабильности анальцима соответствует температуре 280 °С и давлению 1000 бар. Цеолиты типа морденита были обнаружены при температурах ниже 230—245 °С и давлении 2000 бар. В системе $CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$ наиболее стабильным цеолитом является синтетический цеолит типа вайракита с верхним пределом устойчивости от 375 (для смеси окислов) до 450 °С (для стеклообразных композиций).

Стеклообразные композиции, богатые кальцием, легко реагируют при температуре выше 300 °С. С увеличением содержания натрия легкость кристаллизации уменьшается. Натриевое стекло ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 14{,}5SiO_2$) не кристаллизуется при 300 °С в течение 2 недель. Однако этот результат, вероятно, обусловлен кон-

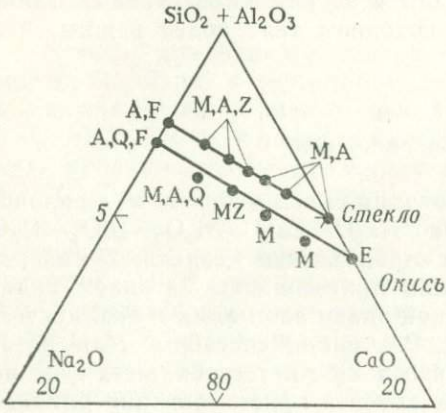


Рис. 4.15. Составы в системе $Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (мол.% в расчете на смеси окислов и стекла) [6].

На диаграмме представлены интервалы составов Na_2O = 0—20 мол.%, CaO = 0—20 мол% и ($SiO_2 + Al_2O_3$)= = 80—100 мол.%, Al_2O_3 = (Na_2O + + CaO), T = 275 °C; идентификация осуществлена по рентгенографическим данным. Опыты со стеклообразными составами проводились при 200 атм в течение 14 дней, а с окисными — при давлении насыщенных паров в течение 28 дней. Полученные цеолиты обозначены следующим образом: Z —«фаза Z», вероятно, типа феррьерита; A — тип анальцима, F — полевой шпат, M — тип морденита, E — тип эпистильбита.

курирующим увеличением отношения SiO_2/Al_2O_3, а не замещением кальция на натрий, т. е. кальциевое стекло, как следует из рис. 4.15, имело состав $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6{,}25SiO_2$.

Д. АЛКИЛАММОНИЕВЫЕ, ИЛИ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ, ЦЕОЛИТЫ

Природный полевой шпат баддингтонит содержит 8,3% $(NH_4)_2O$; получен также синтетический мусковит, содержащий аммоний [92, 93]. Авторы работы [94] предположили, что аммониевые силикаты являются первичными источниками атмосферного азота [94]. Однако природные цеолиты, содержащие аммониевые или алкиламмониевые катионы, не известны.

Обменными катионами в природных цеолитах являются катионы щелочных или щелочноземельных металлов; другие катионы, включая и ионы алкиламмония, можно ввести ионным обменом (гл. 7).

Хотя цеолиты легче всего синтезируются из гелей, содержащих алюмосиликаты и гидроокиси щелочных металлов, их можно также получить из систем, включающих четвертичные аммониевые ионы [93, 95], в частности тетраметиламмоний (ТМА). В последнем случае необходимо присутствие в системе 2 оснований. Обычно наряду с гидроокисью алкиламмония в реакционную смесь вводится гидроокись щелочного металла. Применяются и другие типы органических оснований, включая катионы тетраэтиламмония (ТЕА) и большие катионы, полученные из 1,4-диазабицикло-[2, 2, 2]-октана [108]. Кроме того, используются смеси 2 гидроокисей щелочных металлов, например, натрия и калия, вместе с ионом ТМА.

Условия синтеза и важнейшие свойства азотсодержащих цеолитов суммированы в табл. 4.17. Ввиду того что методы получения азотсодержащих цеолитов и их свойства не совсем обычны, целесообразно рассмотреть данные цеолиты более подробно.

Первые исследования [93, 95]

Первыми были получены «азотсодержащие» цеолиты А (N-A), X (N-X), Y (N-Y) и аммонийсодержащий цеолит типа анальцима. Идентификация этих соединений проводилась по данным химического и рентгеноструктурного анализов.

Реакционные смеси получали из коллоидной SiO_2, свежеосажденной гидроокиси алюминия и гидроокиси тетраметиламмония. $Al(OH)_3$ растворяли в водном растворе гидроокиси ТМА и затем добавляли коллоидную SiO_2. Полученную смесь нагревали при 100 °С несколько дней. Типичный ТМА-аналог цеолита А (N-A) получен в виде чистой фазы за 8 дней из смеси состава $1{,}5\,[(TMA)_2O] - Al_2O_3 - 6SiO_2 - 200H_2O$. Очень чистый ТМА-аналог цеолита X (N-X) получен в результате 5-дневной кристаллизации из реакционной смеси состава $4{,}2[(TMA)_2O] - Al_2O_3 - 3SiO_2 - 210H_2O$. ТМА-форма цеолита Y (N-Y) была также получена при 13-дневном нагревании при 100° С смеси состава $2{,}5[(TMA)_2O]-Al_2O_3-3{,}4SiO_2 - 314H_2O$.

Химический анализ цеолитов N-A и N-Y, которые кристаллизовались в стеклянных сосудах, показал присутствие в них значительных количеств ионов натрия, вымытых из стеклянных стенок реактора. Даже при проведении опытов в сосудах из нержавеющей стали продукт содержал вплоть до 5% Na_2O. Обусловлено это тем, что в цеолит внедряются те небольшие количества NaOH, которые используются для стабилизации силиказоля. Если в качестве реагента применить силиказоль, стабилизированный аммиаком, и проводить реакцию в сосуде из нержавеющей стали, цеолит N-A не кристаллизуется и после 11-недельного нагревания при 100 °С. Следы ионов натрия способствуют образованию центров кристаллизации цеолитов N-A и N-Y. Скорость кристаллизации, по-видимому, зависит от содержания натрия. Размер элементарной ячейки цеолита N-A значительно меньше, чем у NaA, из-за различия в содержании катионов и более высокого отношения SiO_2/Al_2O_3. В табл. 4.17 представлены условия синтеза цеолитных фаз N-Y, N-X и N-A, и их состав, установленный химическим анализом. Соотношение Si/Al в цеолите N-A значительно выше, чем в его натриевом аналоге: может даже достигать 7,0. Согласно данным анализа цеолитов N-A и N-Y, соотношение C/N в них равно 4, т. е. соответствует иону ТМА. Эти цеолиты были охарактеризованы методами ионного обмена, ДТА, ДТГ и адсорбции.

Синтетические цеолиты, полученные

Тип цеолита	Типичное соотношение реагентов, моль/Al_2O_3				Реагенты	Условия синтеза	
	R_2O	Na_2O	SiO_2	H_2O		°C	дни
N-A	3,5 [а]	—	10	200	Коллоидная SiO_2, $(CH_3)_4NOH$, $Al(OH)_3$	100	5
ZK-4	8,3 [а]	1,46	3,9	322	Силикагель, $(CH_3)_4NOH$, $NaAlO_2$	100	1—3
N-P	1,5 [б]	—	3,0	200	Коллоидная SiO_2, $(CH_3)_2NH_2OH$, $Al(OH)_3$	200	6
N-X	1,5 [а]	—	2,0	190	Коллоидная SiO_2, $(CH_3)_4NOH$, $Al(OH)_3$	100	8
N-Y	2,5 [а]	—	3,4	314	Коллоидная SiO_2, $(CH_3)_4NOH$, $Al(OH)_3$	100	13
ZK-5	11 [в]	1,5	11	480	Силикагель, $NaAlO_2$, $C_8H_{18}N_2(OH)_2$	100	8
α	1,52 [а]	1,47	35,3	660	Коллоидная SiO_2, $NaAlO_2$, (TMA)OH	80	6
β	10,5 [г]	0,33	99	1400	Коллоидная SiO_2, Al и $NaAlO_2$, (TEA)OH	100	60
TMA-Ω	1,40 [а]	5,60	20	280	Коллоидная SiO_2, $Al(OH)_3$, NaOH, TMA(OH)	100	64 ч
N	0,4 [а]	1,6	2,0	80	Прокаленный каолин, TMA(OH), NaOH	Старение 100	24 ч 2 ч
ZSM-4	0,35 [а]	6,35	16,4	324	TMA(OH), NaOH, силикат Na, $NaAlO_2$, $AlCl_3$	100	70 ч
ZSM-5	8,6 [д]	10	27,7	453	TPA(OH), $NaAlO_2$, SiO_2	150	5—8
ZSM-8	7,14 [г]	1,24	120	1520	TEA(OH), $NaAlO_2$, коллоидная SiO_2, NaOH	171	6

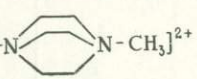
Таблица 4.17

с применением органических оснований

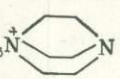
Состав цеолита, моль/Al_2O_3				Свойства	Таблицы рентгеноструктурных данных	Литература
R_2O	Na_2O	SiO_2	H_2O			
0,5	0,4	4,4	4,9	Кубические кристаллы, 0,5 мкм	4.28	93, 95
0,15	0,85	3,2	6	Кубические кристаллы, тип цеолита А	4.94	96
C/N = 1,34	—	—	—	Кристаллы с хорошо развитыми гранями	—	95
C/N = 3,44	—	—	—	—	4.89	95
0,6	0,42	3,46	4,5	Октаэдр, 0,5 мкм	4.91	95
0,5	0,515	4,7	6—10	—	4.95	98
—	0,5	6,08	—	Кубические кристаллы, тип А, адсорбирует *н*-гексан	4.30	97
—	0,54	75	—	Адсорбирует *н*-гексан	—	99
0,36	0,71	7,3	6,3	Небольшие сферолиты, широкопористый	4.72	107, 160
0,04	0,83	2,07	2,86	Узкопористый	4.70	100, 119
0,18	0,865	6,56	—	Кубические кристаллы, $a = 22{,}2$ Å, адсорбирует циклогексан	4.101	101, 164
—	0,89	31,1	9	0,5—2 мкм, адсорбирует *н*-гексан	4.102	103
0,57	0,14	43	—	Адсорбирует *н*-гексан	4.103	102

Тип цеолита	Типичное соотношение реагентов моль/Al_2O_3				Реагенты	Условия синтеза	
	R_2O	Na_2O	SiO_2	H_2O		°C	дни
"Жисмондин"	Неизвестно				$(CH_3O)_4Si$, TMA(OH), (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$	130	8—10
TMA-"оффретит"	0,95	3,6 K_2O = =6,3	19	300	KOH, NaOH, TMA(OH), коллоидная SiO_2, $NaAlO_2$	100	4—8
TMA-O	0,9 [а]	— K_2O = =8,1	20	315	KOH, TMA(OH), коллоидная SiO_2	80	7
	2,7	3,15 K_2O = =3,15	20	315	$Al(OH)_3$		
ZK-20	9,9 [е]	1,4	10,4	—	$(C_7H_{15}N_2)OH_2$, силикагель, $NaAlO_2$	80—100	5
TMA-E	4 [а]	4	15	400	NaOH, TMA(OH), $Al(OH)_3$ коллоидная SiO_2	80	7
Лосод	25 [ж]	0,5	2	400	—	100	20
ZSM-10	0,4 [в]	4,5	15	368	—	100	10

[а] R — тетраметиламмоний (TMA).
[б] R — диметиламмоний.

[в] R — 

[г] R — тетраэтиламмоний (TEA).
[д] R — тетрапропиламмоний (TPA).

[е] R — 

[ж] R — $C_8H_{16}N^+$.

Продолжение табл. 4.17

Состав цеолита, моль/Al_2O_3				Свойства	Таблицы рентгеноструктурных данных	Литература
R_2O	Na_2O	SiO_2	H_2O			
—	—	6	2	Изометрические кристаллы, 0,4—0,5 мм	—	161
0,28 K_2O = 0,63	0,11	7,67	8	Игольчатые агломераты, 0,5×1,5 мм	4.73	104
0,33 K_2O=0,72	—	8	4,1	Вытянутые цилиндрические кристаллы	—	107
0,47 K_2O = 0,38	0,16	7,84	3,5	Тип оффретита		
0,1—0,2	0,8—0,9	4,5	—	Тип левинита	4.97	108
0,22	0,74	5,78	3,7	Тип эрионита	4.42	107
—	1	2	1,5	Адсорбирует H_2O	4.63	162
0,3	0,76	7,4	—	Адсорбирует циклогексан	4.104	109

Цеолит N-A кристаллизуется в виде небольших эвгедральных (с хорошо развитыми гранями) кубов, а цеолит N-Y — в виде совершенных октаэдров. Синтетическая форма цеолита P, обозначенная здесь как N-P (N-L, по Барреру и Дэни), синтезирована из гелей с использованием гидроокиси диметиламмония при 200 °C. Применяя в качестве основания гидроокись аммония, удалось получить при 450 °C аммонийные типы анальцима NH_4-B и цеолита P. Последний был также получен в тех опытах, в которых в качестве основания применяли (TMA)OH [93].

Цеолит ZK-4

Силикат тетраметиламмония и алюминат натрия образуют содержащий TMA тип цеолита A, названный цеолитом ZK-4 [96]. Реакционную смесь приготавливают из алюмината натрия и пентагидрата TMA-дисиликата, полученного заранее из (TMA)OH и силикагеля. Цеолит ZK-4 кристаллизуется из реакционной смеси, которая имеет следующие предельные составы: $SiO_2/Al_2O_3 = 4—11$; $Na_2O/Al_2O_3 = 1—1{,}5$; $[Na_2O + (TMA)_2O]/Al_2O_3 = 9 — 30$; $H_2O/Al_2O_3 = 100—350$. Обычно кристаллизация длится 24—72 ч. Согласно данным химического анализа, для цеолита ZK-4 типичен такой состав: $Na_8(TMA)_{1,2}[(AlO_2)_{9,2}(SiO_2)_{14,8}] \times 28H_2O$. Для него также характерно высокое содержание натрия. Отношение C/N равно 3,94, что подтверждает присутствие в цеолите иона TMA. Отношение Si/Al, найденное химическим анализом, соответствует меньшему параметру элементарной ячейки по сравнению с цеолитом A (12,16 и 12,3 Å соответственно). Таким образом, ZK-4 можно отнести к цеолитам типа A с высоким отношением Si/Al, основным его катионом является ион натрия.

Цеолит α

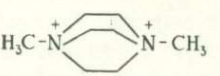
Цеолит α, как и ZK-4, также имеет структуру цеолита A [97]. В используемую для его получения реакционную смесь в качестве активных оснований вводят (TMA)OH и гидроокись натрия; состав смеси изменяется в таких пределах: $SiO_2/Al_2O_3 = 15—60$; $Na_2O/[Na_2O + (TMA)_2O] = 0{,}1—0{,}3$; $H_2O/[Na_2O + (TMA)_2O] = 30—60$; $[Na_2O + (TMA)_2O]/SiO_2 = 0{,}5—1{,}0$. Размер пор в натриевой форме цеолита α равен 5,5 Å и 5 Å — в калиевой форме. В типичном опыте кристаллизацию вели 6 дней при 78 °C. Полученный продукт имел следующий химический состав: $0{,}2—0{,}5\ (TMA)_2O \cdot 0{,}5—0{,}8\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4—7SiO_2 \cdot 8H_2O$.

Цеолит β

Соединение, названное цеолитом β, кристаллизуется из реакционных смесей, содержащих в качестве основания гидроокись тетраэтиламмония [99]. Состав цеолита β следующий: (TEA, $Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5—100\ SiO_2 \cdot 4H_2O$. По имеющимся данным, для этого цеолита характерны очень высокое отношение SiO_2/Al_2O_3, вплоть до 96, и, вероятно, кубическая структура. Параметр элементарной ячейки равен 12,04 Å. Однако дать полную характеристику цеолиту не представляется возможным, поскольку рентгенографические данные, приведенные в работе [99], не позволяют отнести его к соединениям с кубической элементарной ячейкой.

Цеолит ZK-5

Синтез цеолита ZK-5 из натрийалюмосиликатных гелей был проведен с применением двухосновного азотсодержащего катиона



(сокращенно $C_8H_{18}N_2^{2+}$) [98]. Азотсодержащий катион вводили в виде силиката 1,4-диметил-1,4-диазонийбицикло-(2, 2, 2)-октана, который был получен из 1,4-диазабицикло-(2, 2, 2)-октана. Реакционная смесь, использованная для синтеза ZK-5, имела такой состав (в молях): $SiO_2/Al_2O_3 = 4—11$; $Na_2O/Al_2O_3 + C_8H_{18}N_2O/Al_2O_3 = 6—19$; $Na_2O/Al_2O_3 = 1{,}5—2{,}3$; $H_2O/Al_2O_3 = 200—700$.

Окись алюминия вводили в виде раствора алюмината натрия, который затем перемешивали с раствором силиката четвертичного аммония до образования желатиноподобного аморфного геля. В результате 9-дневного нагревания при 100 °С образуется цеолит ZK-5 следующего химического состава: $0{,}3—0{,}7\ Na_2O \cdot 0{,}3—0{,}7RO \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}0—6{,}0SiO_2 \cdot 6—10H_2O$, где $R = C_8H_{18}N_2^{2+}$. Рентгенографические данные ZK-5 не соответствуют какому-либо природному цеолиту. Структурный анализ (гл. 2) подтвердил, что структура этого цеолита является индивидуальной.

Цеолит Ω

Синтетический цеолит ТМА-Ω (тетраметиламмониевый цеолит Ω) образуется при низких температурах (80—150 °С) в системе (TMA)OH — NaOH — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O. Состав реакционных смесей, выраженный в молярных отношениях окислов, должен быть таким [160]: $[Na_2O + (TMA)_2O]/SiO_2 = 0{,}3—0{,}5$; $SiO_2/Al_2O_3 = 8—20$; $(TMA)_2O/[(TMA)_2O + Na_2O] = 0{,}2$ и $H_2O/[(TMA)_2O + Na_2O] = 15—40$.

Наиболее подходящими источниками SiO_2 являются реакционноспособная твердая SiO_2 (кабосил) и коллоидный золь SiO_2 (людокс). Кристаллизация длится 2—8 дней. Типичные условия получения приведены в табл. 4.17, а рентгенографические данные — в табл. 4.72. Как показано в гл. 2, цеолит Ω является термически стабильным широкопористым (размер пор $\sim 7{,}5$ Å) цеолитом.

Цеолит N [100]

Хотя для получения цеолита N в качестве источника SiO_2 и Al_2O_3 используется прокаленный каолин, этот цеолит рассматривается в данном разделе, так как его синтез осуществляют с использованием органического основания. Цеолит N имеет кубическую структуру с большой элементарной ячейкой. Параметр решетки равен 37,2 Å, что предполагает наличие системы больших каналов. Однако адсорбционные исследования показывают, что данный адсорбент является узкопористым(см. гл. 2).

ТМА-жисмондин

Синтетический цеолит типа жисмондина кристаллизуется из системы, не содержащей катионов металла, в состав которой входит только ион ТМА [161]. Отношение Si/Al в ТМА-жисмондине больше, чем в его природном аналоге: 3 и 1 соответственно. Внедрение большого органического катиона ограничивает число ионов алюминия, способных находиться в тетраэдрической координации, и в разультате отношение Si/Al увеличивается. Рассматриваемый цеолит ионным обменом можно перевести в натриевую форму, которая является кубическим цеолитом P. Возможность такого превращения подтверждает тот факт, что основу структуры цеолита P составляет алюмосиликатная решетка типа жисмондина.

Цеолит ZK-20

Цеолит ZK-20 синтезируется с использованием смеси, содержащей органический большой катион $C_7H_{15}N_2^+$ и катионы натрия. Рентгенографические характеристики ZK-20 соответствуют данным, полученным для природного цеолита левинита: цеолит ZK-20 имеет ту же структуру алюмосиликатной решетки [108].

Цеолиты типа оффретита и эрионита

Для получения многих важных цеолитных фаз, в том числе цеолитов омега, O (тип оффретита), ТМА-E (тип эрионита), применяют смеси оснований (гидроокисей ТМА, натрия и калия). Цеолит O получают из смесей, содержащих ТМА и гидроокись калия,

а также из смеси трех оснований, в том числе гидроокиси натрия. Этот цеолит не кристаллизуется из гелей, содержащих только гидроокиси натрия и ТМА. В табл. 4.17 приведены 2 типичных состава цеолитов типа оффретита, полученных из исходных смесей различного состава. Опыты по ионному обмену с применением цеолитов О, содержащих различное число катионов ТМА на элементарную ячейку, показали, что катион ТМА в каждой гмелинитовой ячейке структуры (см. гл. 3) не обменивается и эффективно удерживается. Это указывает на «организующий» эффект иона ТМА в синтезе цеолитов. Меньшие ячейки, например ячейки ε- и D6R-типа, должны занимать ионы калия. Синтезы цеолитов типа оффретита из систем, содержащих смеси оснований, рассматриваются также в работах [104, 105].

Цеолит ТМА-Е типа эрионита синтезирован из гелей, содержащих гидроокиси натрия и ТМА [107]. Интересно проследить влияние температурной обработки на этот цеолит. По мере увеличения температуры элементарная ячейка удлиняется и одновременно сужается, при 360 °С происходит быстрое превращение в структуру типа содалита. Подобное изменение в структуре должно сопровождаться изменением в последовательности упаковки слоев 6-членных колец от ААВААС в эрионите к более простой последовательности АВС, найденной для структуры содалита (см. гл. 2).

Цеолит лосод

Хотя этот цеолит был синтезирован из системы, содержащей смесь оснований (гидроокиси натрия и *бис*-пирролидиния $C_8H_{16}N^+$, а также других органических оснований), он не содержал в структуре органических катионов. По-видимому, в данном случае органическое основание служит только источником гидроксильных ионов [162]. Исследования показали, что структура лосода построена из слоев 6-членных колец, расположенных в последовательности АВАС... (см. гл. 2) [162].

Другие цеолиты, содержащие органические катионы

Цеолит ZSM-4 синтезирован в системе, содержащей смесь оснований (гидроокиси ТМА и натрия). Он имеет кубическую структуру с $a = 22{,}2$ Å. Этот цеолит адсорбирует циклогексан, что указывает на большой диаметр пор.

Родственные цеолиты ZSM-5 и ZSM-8 синтезированы в системах, в состав которых входят смеси гидроокисей тетрапропиламмония и натрия и тетраэтиламмония и натрия соответственно [102, 103]. Как и в цеолите β, в ZSM-5 и ZSM-8 наблюдается необычно высокое отношение SiO_2/Al_2O_3, приближающееся к 100. Однако рентгенограммы этих цеолитов различаются. Адсорбция *н*-гексана и некоторого количества циклогексана дает возможность предполо-

жить, что размер пор в ZSM-5 и ZSM-8 равен примерно 6 Å. Никаких аналогий с раннее известными типами структур в случае данных двух цеолитов провести не удается.

Цеолит ZSM-10 синтезирован в системе из гидроокисей калия и $C_8H_{18}N_2^{2+}$ [109]. Этот цеолит адсорбирует циклогексан, и его рентгенограмма напоминает рентгенограмму цеолита L.

Е. СИНТЕЗЫ ЦЕОЛИТОВ ИЗ ГЛИН

Синтетические цеолиты кристаллизуются и из реакционноспособных аморфных веществ, отличающихся от алюмосиликатных гелей. В работе [110] сообщается о кристаллизации гидросодалита и цеолита при обработке измельченного вулканического стекла растворами NaOH—NaCl. Полученный цеолит, согласно рентгенографическим данным, по-видимому, является цеолитом X, однако в чистом виде его выделить не удалось. Эллис [44] сумел превратить вулканические стекла в морденит в природной гидротермальной системе. Такого рода кристаллизация, проходящая в лабораторных условиях за короткое время, аналогична образованию цеолитов в процессе диагенеза отложений вулканической природы.

В большинстве наиболее важных процессов получения цеолитов используют минералы группы каолина, состав которых можно представить формулой $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (см. гл. 2) [111, 112]. Чтобы «активировать» глину и сделать возможным протекание реакции, чаще всего необходимо превратить каолин в метакаолин термической обработкой (прокаливанием) при температурах около 600 °С. Полученный аморфный метакаолин обрабатывают водными растворами гидроокисей щелочных металлов при соответствующей температуре, обычно ~ 100 °С. Тип образующегося цеолита зависит от состава реакционной смеси. Например, если к метакаолину добавляют только гидроокись натрия, то, согласно представленной ниже схеме реакции, образуется только цеолит А [113]:

а. $$\underset{\text{каолин}}{2Al_2Si_2O_5(OH)_4} \xrightarrow{500-600\ ^\circ C} \underset{\text{метакаолин}}{2Al_2Si_2O_7} + 4H_2O$$

б. $$6Al_2Si_2O_7 + 12NaOH(aq) \xrightarrow{100\ ^\circ C} Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O + 6H_2O$$

Если исходный, т. е. непрокаленный, каолин реагирует с гидроокисью натрия, то полученный продукт обычно является гидратированным фельдшпатоидом или гидросодалитом. Реакции глин с гидроокисью натрия интенсивно исследовались.

В 1946 г. группа исследователей при Национальном бюро стандартов [114] исследовала процессы экстракции окиси алюминия из глин и высококремнеземных бокситов. На одной из стадий этого процесса SiO_2 удаляли из раствора алюмината натрия осаж-

дением в виде соединения типа содалита. Большинство продуктов, полученных таким способом, соответствовало по химическому анализу и рентгенографическим данным гидросодалиту, однако некоторые соединения были идентифицированы как имеющие структуру типа нефелина.

Ранние работы Нагаи. В серии работ, опубликованных в период 1935—1940 гг., Нагаи [115, 116] изложил результаты исследования гидротермальной реакции глинистых материалов с гидроокисями щелочных металлов [115, 116]. Он изучил взаимодействие 37 различных типов глин с водными растворами гидроокисей натрия или калия при нагревании в течение 1—5 ч под давлением от атмосферного до 200 атм. Порошкообразный глинистый материал смешивали с водным раствором основания и нагревали в автоклаве в атмосфере насыщенных паров. Полученную смесь фильтровали, осадок и фильтрат анализировали. Образующийся твердый осадок часто весит больше исходного глинистого материала, что указывает на внедрение в глину Na_2O и H_2O. Иногда до гидротермальной обработки сырую глину прокаливали при 500—1260 °С. Опыты проводили с использованием NaOH, NH_4OH, KOH, а в некоторых случаях проводили сплавление с Na_2CO_3. Основываясь на данных химического анализа и исследованиях ионообменных свойств полученных твердых продуктов, Нагаи приписал им формулу $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, где $m = 2—4$, $n = 1—4{,}5$, а M — катионы K или Na. Полученные продукты называли по-разному: «цеолитный силикат, цеолитное соединение, продукты, имеющие цеолитную форму, гидрат нефелина, щелочной алюмосиликатный гидрат, щелочной каолин, искусственный гидрат нефелина, искусственный полевой шпат цеолитной группы». Поскольку полученные Нагаи продукты не были идентифицированы рентгенографически, образование кристаллических соединений в описанных им синтезах не доказано. Применение кристаллических глинистых материалов вместе с реакционной смесью данного химического состава, т. е. растворами с высокой концентрацией NaOH, препятствует образованию цеолитов. Вероятными продуктами являются описанные другими авторами фельдшпатоиды типа гидросодалита или основного канкринита.

Превращения каолина

При нагревании на воздухе [117] глины типа каолина претерпевают несколько стадий превращения. Во-первых, при температуре около 550 °С наблюдается образование разупорядоченной фазы метакаолина вследствие эндотермической дегидратации [1]. Метакаолин стабилен примерно до 925 °С, при более высокой температуре он перегруппировывается в дефектную алюмокремневую шпинель, имеющую структуру γ-Al_2O_3.

$$\underset{\text{каолин}}{2Al_2Si_2O_5(OH)_4} \xrightarrow{550-600\ ^\circ C} \underset{\text{метакаолин}}{2Al_2Si_2O_7} + 4H_2O \qquad (1)$$

$$\underset{\text{метакаолин}}{2Al_2Si_2O_7} \xrightarrow{925-950\ ^\circ C} \underset{\text{шпинель}}{Si_3Al_4O_{12}} + SiO_2 \qquad (2)$$

$$\underset{\text{шпинель}}{3Si_3Al_4O_{12}} \xrightarrow{1050\ ^\circ C} \underset{\text{муллит}}{2Si_2Al_6O_{13}} + \underset{\text{кристобаллит}}{5SiO_2} \qquad (3)$$

Таблица 4.18а

Синтетические цеолиты из метакаолина

Тип цеолита	Типичное соотношение реагентов, моли/Al_2O_3			Реагенты	Температура кристаллизации, °С	Старение при 20 °С, дни	Состав цеолита, моль/Al_2O_3			Литература
	Na_2O	SiO_2	H_2O				Na_2O	SiO_2	H_2O	
A	2,4	2	96	Метакаолин, NaOH	80—85	16 ч	Тот же, что A			111
P	4	10	120	Метакаолин, NaOH силикат Na	100	3	Тот же, что P			31
X	4	4	160	Метакаолин, силикат Na, NaOH	100	3	1,0	2,5	—	112
Y	3,5	7	140	Метакаолин, NaOH, силикат Na, NaCl ($NaCl/Al_2O_3=2$)	100	1	1,0	3,5	—	112
Y	5	10	200	Прокаленный, обработанный кислотой метакаолин, NaOH	100	1	1,0	4,1	—	118
S	4,4	11	264	Прокаленный, обработанный кислотой метакаолин ($SiO_2/Al_2O_3=143$), $NaAlO_2$	100	1	0,8	5,1	7,2	31
L	2,2	11	176	Прокаленный, обработанный кислотой метакаолин, NaOH, KOH	100	1	0,9 K_2O	5,7	4,7	118

Таблица 4.186

Синтетические цеолиты из метакаолина с некоторыми другими основаниями

Тип цеолита [а]	Типичное соотношение реагентов, моль/Al_2O_3	Реагенты	Условия синтеза		Примечание	Литература
			°C	дни		
K-F	$SiO_2 = 2-10$	Метакаолин, силикагель, KOH	80—160			120
W (K-M)	$SiO_2 = 4-10$	Метакаолин, силикагель, KOH				120
G или K-G [б]	$SiO_2 = 2-10$	Метакаолин, силикагель, KOH	80—140		$SiO_2/Al_2O_3 = 2{,}1-4{,}5$	120
Li-A	$SiO_2 = 2-10$	Метакаолин, SiO_2, LiOH	80—160			119
Li-H	$SiO_2 = 6-10$	Метакаолин, SiO_2, LiOH	120—160	7		119
Rb-D	$SiO_2 = 2$	Метакаолин, SiO_2, RbOH	80			119
Rb-M [в]	$SiO_2 = 4-6$	Метакаолин, SiO_2, RbOH	80	7		119
Ba-N [в г]	$SiO_2 = 2$	1,5 M $Ba(OH)_2$, метакаолин	80	7	Табл. 4.71	91
Ba-T [в г]	$SiO_2/Al_2O_3 = 2-6$	2,5 M $Ba(OH)_2$, метакаолин силикагель	80		Табл. 4.85	91
Ba-G, L [д]		Метакаолин, силикагель, 1M $Ba(OH)_2$	100	10	Родствен цеолиту L	91

[а] Если не приведено другое обозначение, то тип цеолита соответствует указанному в предыдущих случаях.

[б] Цеолит K-G ($SiO_2/Al_2O_3 = 4{,}51$) не адсорбирует O_2 при 78 K и *н*-бутан при 273 K. После обмена на Ca^{2+} и Li^+ адсорбирует O_2 и *н*-бутан.

[в] Цеолит Rb-M аналогичен цеолиту W или K-M.

[г] Цеолиты Ba-N и Ba-T ранее в гелеобразных системах не получали.

[д] Считается, что цеолит Ba-G, L является Ba-цеолитом, ранее полученным из гелей (табл. 4.16). По-видимому, он родствен цеолиту L, но с большим размером элементарной ячейки. Он был также получен с использованием смеси оснований: $Ba(OH)_2$ и KOH. Цеолит Ba-G, L не адсорбирует неопентан при 273 K в отличие от цеолита L, возможно, вследствие захвата $Ba(OH)_2$ или силиката.

(Хотя мнения о природе метакаолиновой фазы противоречивые, в настоящее время принято считать, что метакаолин не является простой смесью аморфных SiO_2 и Al_2O_3, а имеет некоторую упорядоченность, связанную с наличием гексагональных слоев.) При температуре около 1050 °С γ-Al_2O_3 превращается в муллит $3Al_2O_3 \times \times 2SiO_2$ и (или) силлиманит. Считается, что метакаолин является дефектной фазой, в которой тетраэдрические слои SiO_2 исходной глинистой структуры в основном сохраняются, а к ним присоединены тетраэдры AlO_4, образовавшиеся из исходного октаэдрического слоя. Группы AlO_4 более реакционноспособны и легче вымываются щелочами или кислотами.

Очевидно, что для образования цеолита А стехиометрически необходимо только присутствие гидроокиси натрия. Превращению глины в цеолит способствует проводимое при низкой температуре старение предварительно приготовленной взвеси метакаолина [111]. В табл. 4.18.а это показано на примере синтеза цеолита А.

Чтобы получить цеолиты с соотношением SiO_2/Al_2O_3 больше 2, необходимо ввести в метакаолин добавочное количество SiO_2.

Так, типичная реакционная смесь для синтеза цеолита X имеет следующий состав: $4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 160H_2O$ [112]. Дополнительное количество двуокиси кремния можно ввести в виде силиката натрия или, например, коллоидной SiO_2.

Предварительное формование. Разработана интересная модификация описанного метода. Используемый в качестве исходного продукта каолин предварительно формуют методом экструзии в таблетки или даже придают ему форму готового изделия (например, трубки, цилиндры и т. п.), используя технику литья. После формования каолин высушивается и прокаливается при ~700 °С, что приводит к образованию в сформованном объекте метакаолина. Полученные образцы можно затем превратить in situ в изделия из цеолита, например цеолита А, путем старения и варки в растворе NaOH. По другой методике для формования изделий используется порошок цеолита, смешанный с сырым каолином. На рис. 4.16 показаны такие предварительно сформованные изделия, состоящие практически на 100% из цеолита А [112].

Иной метод синтеза цеолитов с высоким отношением SiO_2/Al_2O_3 состоит в увеличении этого отношения в исходной глине путем вымывания из нее Al_2O_3 кислотной обработкой [118]. Например, цеолит Y с отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 4{,}1$ был получен с выходом 95% из обработанного кислотой метакаолина суммарного состава $4{,}8\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 9{,}6\ SiO_2 \cdot 192\ H_2O$.

Синтетические цеолиты типов D, S, T, L и K-M можно получить из метакаолина, вводя дополнительное количество SiO_2 в виде растворов силиката натрия. Соотношение между суммарным составом реакционной смеси и типом образующегося цеолита

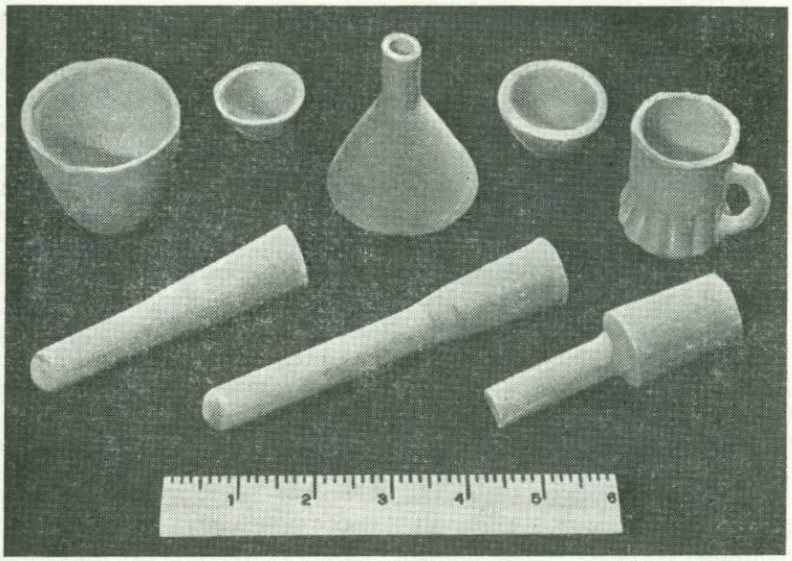


Рис. 4.16. Изделия из цеолита А (~ 90%). Смеси каолина и метакаолина до кристаллизации формовали.

при использовании глин обычно такое же, какое наблюдается для гелеобразных реакционных смесей.

Превращение метакаолина в дефектную фазу шпинели [уравнение (2)] сопровождается образованием 1 моля реакционноспособной SiO_2 на каждые 2 моля метакаолина. Эту реакционноспособную SiO_2 можно использовать в качестве дополнительного источника двуокиси кремния, например для синтеза цеолита Y с большим содержанием SiO_2. Данный вопрос подробно обсуждается в гл. 9.

Взаимодействие каолина с другими основаниями

Метакаолин может превращаться в цеолиты при низких температурах под действием KOH и $Ba(OH)_2$. Таким способом были синтезированы цеолиты, полученные ранее в системах на основе гидратированных гелей, например цеолиты Z (или K-F), K-G (тип шабазита), W (K-M) и цеолит типа L. Кроме того, были получены и 2 дополнительные цеолитные фазы Ba-N и Ba-T. Фаза Ba-GL напоминает цеолит L (см. табл. 4.18б) [91].

Цеолиты, полученные с использованием смешанных оснований [119] (NaOH + LiOH), (NaOH + KOH), (KOH + LiOH) и ($NaOH + Me_4NOH$), включали дополнительные фазы, родствен-

ные Z (K-F), K-G, W (K-M), P (тип жисмондина), A, X, S и N (здесь обозначен как Na, TMA-V).

Кроме того, изучено превращение сырого каолинита в цеолиты и фельдшпатоиды по реакции с гидроокисями щелочных металлов LiOH, NaOH, KOH, RbOH и CsOH. Обработка каолина LiOH 130—140 °С дает цеолит Li-A, обработка KOH — цеолиты H, G и K-F, а обработка RbOH и CsOH — Rb-D и Cs-D соответственно [67].

Синтезирован также ряд гидросодалитов, содержащих различные количества воды и внедренной гидроокиси натрия, и изучена зависимость их растворимости от концентрации гидроокиси натрия. В сильно концентрированных растворах (>30 М) Al_2O_3 и SiO_2 остаются в растворе и нерастворимый алюмосиликат не образуется. При температуре около 400 °С в присутствии гидроокиси натрия каолинит превращается в основной канкринит при 300%-ном избытке гидроокиси натрия. Аналогичные исследования привели также к получению цеолита P [121].

Изучение морфологии превращения каолина в цеолит A проводилось с применением метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Прокаленный каолин нагревали при 100 °С с 10%-ной гидроокисью натрия и периодически отбирали пробы для исследования методом СЭМ. Исходное вещество состояло из стопок пластинок неправильной формы с поперечным размером до 7 мкм. Через 1 ч после начала кристаллизации в реакционной смеси появились кубы размером 0,5—3,0 мкм, которые, согласно рентгенографическим данным, на 55% состояли из цеолита A. Отобранный через 4 ч образец состоял из агломератов кубов, размер которых изменился незначительно [122].

Характер продукта, образующегося при реакции каолина с 1—9 н. KOH, зависел от концентрации последней. В первый период реакции содержание SiO_2 и Al_2O_3 в растворе возрастает и достигает максимума через 100—240 мин в зависимости от концентрации щелочи и температуры. В этот период образуется аморфный алюмосиликатный гель, затем гель переходит в кристаллический алюмосиликат и одновременно с этим процессом наблюдается уменьшение концентрации SiO_2 и Al_2O_3 в растворе. Таким способом были получены различные цеолиты, включая цеолит H (или I), Z (или K-F) и G [123].

Превращение различных глин типа каолина в цеолит A зависит от степени кристалличности глины, концентрации гидроокиси натрия в растворе, температуры и длительности реакции. Показано, что разновидности каолина с высокой степенью кристалличности превращаются непосредственно в гидросодалит, в то время как обладающий низкой степенью кристалличности галлуазит дает цеолит A [124]. При 16—24-часовой выдержке при 70 °С цеолит A образуется со 100%-ным выходом, однако если время нахо-

ждения цеолита в растворе увеличить, то происходт постепенное превращение в гидросодалит.

Плохо раскристаллизованный галлуазит можно закристаллизовать в цеолит X, если ввести в реакционную смесь дополнительное количество SiO_2 в виде водного раствора силиката натрия. Основной примесью в этом процессе является цеолит P, образующийся в том случае, если отношение SiO_2/Al_2O_3 мало, т. е. равно примерно 2. Реакционная смесь $SiO_2/Al_2O_3 = 5$ дает с 95%-ным выходом цеолит X, если ее нагревать 16 ч при 90 °C, при 100 °C образуется цеолит P, а цеолит X является примесью [124].

Ж. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ С ДРУГИМИ АТОМАМИ В РЕШЕТКЕ

К числу катионов, которые могут заменить катионы алюминия и кремния в кислородных тетраэдрах, относятся Ga^{3+}, P^{5+} и Ge^{4+}. Ион Fe^{3+} также способен занимать тетраэдрические узлы [151]. Катионы фосфора находятся в тетраэдрической координации по отношению к кислороду в природных цеолитах визеите и кехоите. Гольдшмидт показал, что замещение алюминия на галлий и кремния на германий происходит в полевых шпатах и лейците. Кроме того, он опубликовал методику синтеза цеолита типа томсонита, содержащего галлий. Этот цеолит был получен гидротермальным методом из стекла, содержащего галлий [125].

Цеолиты, содержащие галлий и германий

Баррер и сотр. [47] показали, что в цеолитах A, X и P возможно замещение алюминия и кремния на галлий и германий соответственно. Реакционные смеси были получены из водных растворов галлата и германата натрия и водного силиказоля. Синтезированные цеолиты, как показала их идентификация рентгеноструктурным методом, изоструктурны цеолитам X, A, P и природному томсониту. Цеолит типа A образуется только из натрийалюмогерманатных гелей, цеолит типа X — из смесей галлогерманата натрия и натрийалюмогерманата. Цеолит P синтезирован путем рекристаллизации цеолита A в растворе NaOH. Процесс кристаллизации осуществлялся при 100 °C. Химический анализ образовавшихся продуктов не проводился.

В аналогичных работах Селбина и Мейсона [126] описано получение галлиевого аналога цеолита X. Растворы тетрахлоргаллата добавляли к щелочным растворам метасиликата натрия и реакционную смесь состава $Na_2O/SiO_2 = 0{,}5—1{,}0$; $SiO_2/Ga_2O_3 = 3{,}0—5{,}0$ кристаллизовали при 70 °C и интенсивном перемешивании в течение 20—22 ч. Химический анализ полученного цеолита дает следующий состав продукта (в расчете на сухой остаток): $Na_2O\times$

$\times Ga_2O_3 \times 2{,}60\ SiO_2$. Порошковые рентгенограммы синтезированного цеолита похожи на рентгенограммы цеолита X, полученного из обычных алюмосиликатных гелей. Описан синтез галлиевого содалита и галлиевого аналога цеолита Y [127], но галлиевый цеолит со структурой типа цеолита A получен не был.

В работе [128] описан синтез цеолитов типа шабазита и филлипсита с частичной заменой Al на Ga с применением реакционноспособных гелей, содержащих равные соотношения Al_2O_3 и Ga_2O_3. Цеолит типа филлипсита кристаллизовали из натрийгаллоалюмосиликатных гелей, однако низкая величина отношения $Na_2O/(Al_2O_3 + Ga_2O_3)$ в полученном цеолите ($<0{,}7$) указывала на значительный гидролиз исходных гелей. Цеолит типа шабазита готовили из калийгаллоалюмосиликатных гелей, и соотношение Al_2O_3/Ga_2O_3 в цеолите изменялось от 5,7 до 23, что указывает на замещение катионами галлия от 5 до 15% тетраэдрических центров. В последнем случае также наблюдался дефицит калия по отношению к $Al_2O_3 + Ga_2O_3$, причем доказательств (структурный анализ, ИК-спектры и др.) замещения Al на Ga не приведено.

Хоукинс и Роу [87] изложили результаты исследования распределения следов элементов между глинистыми минералами и цеолитами в процессе кристаллизации при гидротермальном старении синтетических гелей и стекол. Следовые количества бора преимущественно внедрялись в структуру глины (монтмориллонита) в неустановленном состоянии относительно цеолитной (тип анальцима) фазы. Реального внедрения бора в структуру цеолита достигнуть не удалось.

Цеолиты, содержащие цирконий, титан и хром

Недавно появились сообщения о синтезе кристаллических цирконосиликатных и титаносиликатных «цеолитов». Хотя описано получение этих веществ и даны некоторые их рентгеноструктурные характеристики, полученных данных недостаточно для того, чтобы с уверенностью отнести эти соединения к цеолитам [129]. «Цеолиты», содержащие цирконий и титан, имеют соответственно такой химический состав: $(D_{2/n}O)_x \cdot ZrO_2 \cdot (SiO_2)_y$, где n — валентность; D — Me^+, Me^{2+}, NH_4^+, H^+; $x = 1{,}5$—4; $y = 4{,}5$—$8{,}5$ и и $(D_{2/n}O)_x \cdot TiO_2 \cdot (SiO_2)_y$, где $x = 0{,}5$—3, $y = 1{,}0$—$3{,}5$.

В работе [130] описаны цеолиты, содержащие хром в тетраэдрической конфигурации. В этих продуктах, по утверждению авторов, хром замещает атомы кремния или алюминия и цеолит имеет структуру цеолита A. Синтезирован ряд соединений такого типа, содержащих различное количество хрома, который не обменивается и поэтому должен занимать тетраэдрические узлы. Однако на рентгенограммах наблюдаются два сильных рефлекса с $d =$ $= 6{,}39$ и $d = 2{,}94$, которые не соответствуют структуре цеолита A

и которые нельзя идентифицировать, если принять параметр ячейки равным 12,3 А. Поэтому не исключено, что хром в указанных цеолитах присутствует в виде нерастворимой примеси. Наличие в цеолите окклюдированной примеси, например силиката хрома, подтверждается и характером изотерм адсорбции воды.

Цеолиты, содержащие фосфатные группы

Чтобы доказать возможность замещения тетраэдрических атомов Al и Si в процессе синтеза, необходимы детальные и тщательные аналитические и структурные исследования. Результаты, представленные в большинстве опубликованных работ, недостаточны, чтобы прийти к выводу о наличии такого замещения. Поскольку известно, что в редко встречающихся цеолитах кехоите и визеите имеются группировки PO_4 с атомом фосфора в тетраэдрической координации, то были предприняты попытки синтезировать цеолиты с такой группировкой. В одной из работ описан синтез аналогов анальцима, однако исследование его оптических свойств (показатель преломления) показало, что заметного замещения атомов алюминия или кремния на фосфор не происходит [131]. Аналогичные попытки синтезировать цеолиты, содержащие тетраэдрические атомы типа фосфора и бора, также, судя по опубликованным данным, не увенчались успехом [132].

Недавно Фланиген и Грос синтезировали фосфорсодержащие цеолиты (названные фосфатными цеолитами) и подробно охарактеризовали их, проведя химический и рентгеноструктурный анализы и адсорбционные исследования, а также применив метод электронного микроанализа. Вхождение фосфора в структуру решетки было затем подтверждено ИК-спектроскопически и анализом структуры кристалла [133, 134].

Были синтезированы фосфорсодержащие цеолиты типа анальцима (P-C), филлипсита (P-W), шабазита (P-R), цеолитов A (P-A), L (P-L) и P (P-B). Обычно проводилась кристаллизация цеолита из геля, в который предварительно вводился фосфор путем контролируемой сополимеризации и соосаждения в гомогенной фазе геля со всеми окисными компонентами, которые образуют в дальнейшем каркас цеолита. Кристаллизацию цеолита из геля вели в интервале температур от 80 до 210 °C. Типичные условия кристаллизации фосфорсодержащих цеолитов приведены в табл. 4.19. Синтезы алюмосиликофосфатных цеолитов требуют наличия в геле реакционноспособной формы фосфора, например фосфорной кислоты. Добавление в реагирующий гель фосфатов металлов, в частности метафосфата натрия, не приводит к внедрению фосфора в тетраэдрические узлы решетки цеолита.

Порошковые рентгенограммы фосфорсодержащих цеолитов хорошо согласуются с рентгенограммами алюмосиликатных цеоли-

Таблица 4.19

Типичные условия кристаллизации фосфорсодержащих цеолитов [133]

Цеолит	Состав реакционной смеси, моль						Условия кристаллизации	
	Na_2O [a]	K_2O [a]	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	H_2O [a]	температура, °C	длительность, ч
P-C	0,5	—	1,0	0,6	0,5	55	210	160
P-W	—	0,5	1,0	1,6	0,5	110	150	68
P-G	—	0,5	1,0	1,0	0,5	110	150	116
P-R	1,2	—	1,0	1,8	0,9	110	125	94
P-A	1,8	—	1,0	1,6	1,1	110	125	45
P-L	—	1,0	1,0	1,5	1,0	110	175	166
P-B(P)	0,5	—	1,0	0,6	0,7	110	200	70

[a] Содержание Na_2O, K_2O и H_2O несколько выше, чем указано в таблице, из-за адсорбции осажденным гидратированным алюмофосфатным гелем.

Таблица 4.20

Данные анализа фосфорсодержащих цеолитов

Цеолит	Мокрый химический анализ (сложный образец), $\%P_2O_5$	Электронный микроанализ (монокристалл), $\%P_2O_5$
P-C	22,0	19,5
P-W	19,8	21,7
P-G	14,1	15,7
P-B	15,6	16,1

Таблица 4.21

Типичные составы элементарных ячеек для фосфатных цеолитов [133]

Фосфорсодержащие цеолиты	Элементарная ячейка	Число тетраэдров в элементарной ячейке	Состав [а]	Дефицит заряда [б]
P-L	Гексагональная, $a=18{,}75$, $c=15{,}03$ [в], $d_{изм}=2{,}21$	72	$K_{22,9}[(AlO_2)_{33,1}(SiO_2)_{26,3}(PO_2)_{2,0}]\cdot 10{,}7\ H_2O$	−2,6
P-W	Тетрагональная, $a=20{,}17$, $c=10{,}03$ [г]	64	$K_{15,6}[(AlO_2)_{28,8}(SiO_2)_{24,5}(PO_2)_{10,7}]\cdot 55\ H_2O$	+2,5
P-G	Ромбоэдрическая, $a=9{,}44$, $\alpha=94°28'$	12	$K_{3,0}[(AlO_2)_{5,6}(SiO_2)_{4,3}(PO_2)_{2,0}]\cdot 10{,}7\ H_2O$	+0,6
P-R	Шабазит	—	$Na_{4,4}[(AlO_2)_{5,5}(SiO_2)_{4,5}(PO_2)_{2,0}]\cdot 10{,}9\ H_2O$	−0,9
P-C	Кубическая, $a=13{,}73$, $d_{изм}=2{,}30$	48	$Na_{15,3}Ca_{0,6}[(AlO_2)_{2,30}(SiO_2)_{18,2}(PO_2)_{6,7}]\cdot 18{,}6\ H_2O$	−0,2
P-B	Тетрагональная [д], $a=10{,}1$, $c=9{,}8$	16	$Na_{4,7}[(AlO_2)_{7,9}(SiO_2)_{4,3}(PO_2)_{3,8}]\cdot 10{,}4\ H_2O$	−0,6
P-A	Кубическая, $a=12{,}24$, (псевдоячейка), $d_{изм}=2{,}11$	24	$Na_{11,5}[(AlO_2)_{11,5}(SiO_2)_{9,7}(PO_2)_{2,8}]OH_{2,8}\cdot 24{,}8\ H_2O$	0

[а] Типичный состав элементарной ячейки. Размеры элементарной ячейки даны в Å, плотности — в г/см³ при 25 °С.

[б] Приведенные величины дефицита заряда характеризуют дополнительный заряд, необходимый для компенсации заряда элементарной ячейки. Хотя в некоторых случаях в механизме замещения постулируется участие OH^-- и $H_3O_2^-$-групп, их использование для компенсации заряда является произвольным; исключение составляет цеолит P-A. В большинстве случаев величины дефицита заряда приемлемы в пределах точности анализа.

[в] Параметры элементарной ячейки получены из исследований монокристалла цеолита P-A методом дифракции электронов.

[г] Число тетраэдров в элементарной ячейке выбрано таким же, как и у имеющих такую же структуру гармотома и филлипсита. Плотность не определялась.

[д] Тетрагональная ячейка типа ячейки, приведенной в [52] для родственного цеолита P_1.

тов; это можно видеть на примере цеолитов P-L и P-A (см. табл. 4.29 и 4.62). Кристаллы фосфатных цеолитов обычно больше получаемых в системах, не содержащих фосфора, и в некоторых случаях достигают примерно 100 мкм (исключение составляет цеолит P-A). В этом случае, следовательно, можно доказать наличие замещения в решетке, если провести измерения на монокристалле и показать изменение размеров элементарной ячейки, а также изменение кристаллографической симметрии. Кристаллы фосфатных цеолитов были также использованы для проведения электронного микроанализа, и в табл. 4.20 приведены типичные результаты анализа четырех таких цеолитов. Сравнение с данными мокрого химического анализа подтверждает наличие замещения в решетке.

В табл. 4.21 показан состав элементарной ячейки фосфатных цеолитов, установленный методом химического анализа. Значительное замещение на фосфор наблюдалось для нескольких синте-

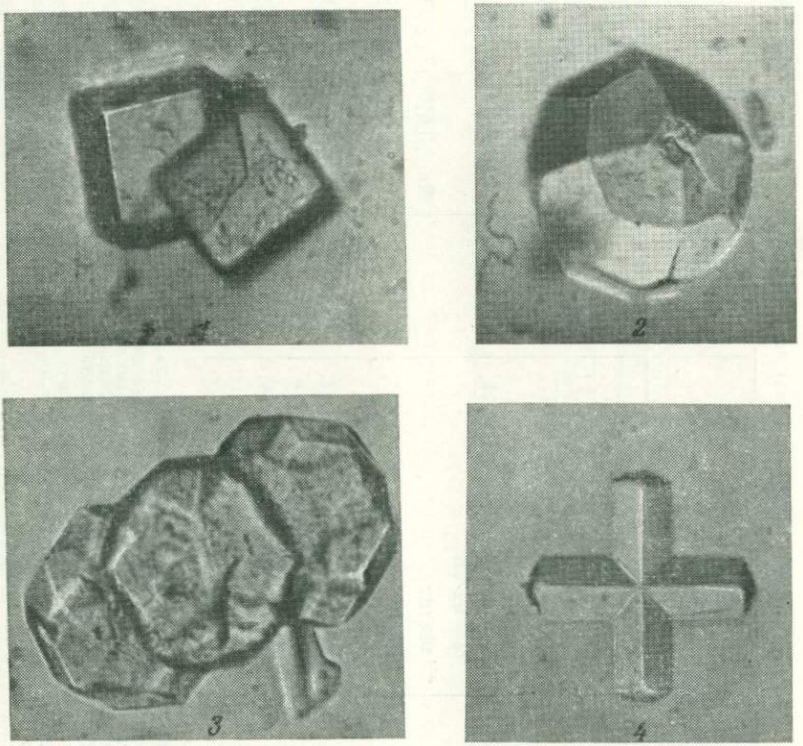


Рис. 4.17. Оптические микрофотографии фосфатных цеолитов.
1 — цеолит P-C (12,9% P_2O_5), ×200; *2* — цеолит P-C (17,5% P_2O_5), ×150; *3* — цеолит P-B (21,1% P_2O_5), ×200; *4* — цеолит P-W (14,3% P_2O_5), ×600.

тических цеолитов. На рис. 4.17 даны оптические фотоснимки нескольких фосфатных цеолитов, где можно наблюдать необычно простую кубическую форму кристаллов аналога анальцима и необычную сдвоенную форму кристаллов цеолитов P-W и P-L (см. рис. 5.9).

Присутствие тетраэдрического фосфора в синтетических фосфатных цеолитах было доказано исследованием [134] структуры кристалла цеолита P-C — аналога анальцима (размер элементарной ячейки которого варьировался соответственно изменению содержания фосфора) и изучением его ИК-спектров. Были исследованы колебания в средней области ИК-спектра, т. е. от 200 до 1300 $см^{-1}$, чувствительные к составу решетки. Замещение кремния на алюминий сопровождается сдвигом в область более *низких* частот из-за увеличения длины связи Al—O. Замещение на фосфор в решетке должно давать аналогичный эффект, но поскольку длина связи P — O меньше, сдвиг в области основной валентной полосы вблизи 1000 $см^{-1}$ должен происходить в сторону более высоких частот. Например, на рис. 4.18 и 4.19 приведены ИК-спектры цеолитов P-A и P-L и цеолитов, не содержащих фосфора. Повышенная интенсивность поглощения в высокочастотной ветви асимметричной валентной полосы обусловлена присутствием групп PO_4 в решетке.

Предложены различные механизмы замещения на фосфор, в том числе:

1) $AlO_2^- + PO_2^+ = 2SiO_2$,
2) $PO_2^+ = (K^+)Na^+ + SiO_2$,
3) $PO_2^+ + OH^- = SiO_2$.

Для большинства фосфатных цеолитов реализуется, по-видимому, механизм 1. Одновременное замещение SiO_4 на AlO_4 и PO_4 при-

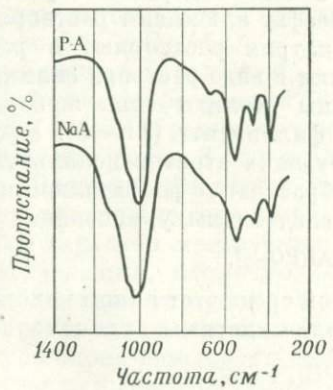


Рис. 4.18. ИК-спектры натриевой формы цеолита P-A и цеолита NaA [133].

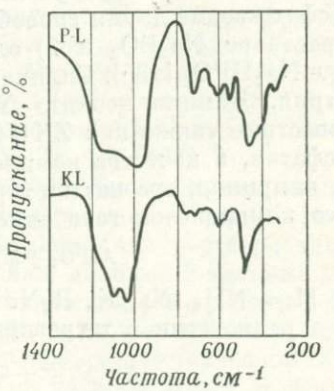


Рис. 4.19. ИК-спектры цеолитов P-L и KL [133].

водит к обогащению решетки алюминием и вызывает соответствующие изменения в ИК-спектре.

Возможно, что одновременно могут реализоваться несколько механизмов. Химический анализ цеолита P-C типа анальцима показывает, что в данном случае возможен механизм 1 и механизм 3. Если отношение AlO_2/PO_2 превышает единицу, происходит внедрение противоиона OH^-. Следовательно, механизм 3 объясняет присутствие групп OH^-.

Фосфатные цеолиты дополнительно были охарактеризованы адсорбционными измерениями (см. гл. 8). Адсорбционные свойства цеолита P-A аналогичны свойствам цеолита A, не содержащего фосфор. Замещение на фосфор в цеолите L уменьшает адсорбционную емкость на 50%, и размер пор при этом, по адсорбционным данным, снижается с 10 до 7 Å. Кроме того, в случае цеолита P-L наблюдается изменение в симметрии: в направлении оси *c* размер элементарной ячейки удваивается и появляются 2 плоскости скольжения [133]. Фосфатный цеолит типа P не является термически стабильным. В алюмосиликатных гелях фосфаты применялись для регулирования замещения алюминия и соотношения Si/Al при синтезе цеолита Y [135, 136]. Синтезировано несколько типов цеолитов, содержащих окклюдированные фосфаты.

Применение комплексообразующих агентов при кристаллизации цеолитов

Чтобы модифицировать обычный состав цеолита, в реакционную смесь вводят ионы, образующие стабильные комплексы с катионами алюминия в растворе. Как оказалось, наиболее эффективное использование SiO_2 в процессе кристаллизации цеолита Y наблюдается в тех случаях, когда в геле содержится фосфат. Фосфат вводят двумя способами: 1) фосфат алюминия растворяют в растворе Na_3PO_4 и 2) алюминат натрия растворяют в растворе Na_2HPO_4 [135]. Силикат добавляют в виде раствора силиката натрия. Помимо цеолита Y, получены цеолиты типа шабазита (известные также как ZK-14) и типа филлипсита (ZK-19). Кроме фосфатов, в качестве комплексообразующих агентов используются, например, арсенаты и тартраты. Образование фосфаталюминатного комплекса в геле описывается следующим уравнением:

$$AlPO_4 + M_3PO_4 \rightleftarrows M_3[Al(PO_4)_2],$$

где M = NH_4, Na, K, R_4N. В щелочной среде этот анион находится в равновесии с тетраэдрическим алюминатным анионом:

$$Al(PO_4)_2^{3-} + 4OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^- + 2PO_4^{3-}.$$

Ионы $Al(OH)_4^-$ являются первичными структурными единицами, и в процессе комплексообразования концентрация их понижается.

«Эффективное» отношение содержания силиката к алюминату в реакционной смеси выше, чем суммарное отношение SiO_2/Al_2O_3 в геле. По мере расхода анионов $Al(OH)_4^-$ в процессе кристаллизации они возмещаются, согласно второму уравнению, и, таким образом, концентрация $Al(OH)_4^-$ зависит от концентрации фосфатных и гидроксильных ионов. Чтобы получить цеолиты с высоким содержанием SiO_2, концентрация анионов $Al(OH)_4^-$ должна быть низкой. Это осуществляется увеличением концентрации фосфата и снижением pH.

Наиболее эффективным силикатом, как показали эксперименты, является метасиликат натрия, поскольку растворы силиката натрия с более высоким содержанием SiO_2 (ортосиликатов)и силиказоль требуют большей концентрации гидроксильных групп, чтобы обеспечить деполимеризацию SiO_2.

Аналогичный результат получен при синтезе галлосиликатных цеолитов типа Y с применением фосфатных комплексов алюминатных смесей: в присутствии фосфата использование SiO_2 было более полным [137].

Действие комплексообразующих агентов объяснено на основе полимеризационно-деполимеризационного равновесия. Изучение различных комплексообразующих агентов в синтезе цеолита Y показало, что хотя большинство из них оказывает некоторый эффект, только фосфат и фитат обладают буферным действием, которое необходимо для контроля pH и растворимости SiO_2. На ход процессов кристаллизации цеолитов большое влияние оказывают такие параметры, как: 1) отношение SiO_2/Al_2O_3; 2) pH; 3) тип катиона и его относительное содержание; 4) влияние предварительной полимеризации силиката; 5) длительность кристаллизации; 6) концентрация компонентов; 7) температура. Отношение SiO_2/Al_2O_3 в реакционной смеси определяет соотношение этих компонентов в полученном цеолите. Например, при соотношении $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ может образоваться цеолит A, а при соотношении, равном 4,— цеолит X. Однако если в реакционную смесь введен фосфатный буффер, то при соотношении $SiO_2/Al_2O_3 = 4$ может образовываться цеолит типа шабазита, а если это соотношение равно 6, то цеолит типа S (ZK-15) [136].

Величина pH влияет на полимеризационно-деполимеризационное равновесие геля и природу частиц в растворе. Предполагается, что характер предварительно образующихся в растворе частиц, содержащих, например, 4-членные или двойные 6-членные кольца, зависит от величины pH. При понижении pH предварительно образующиеся частицы становятся более сложными, т. е. структура блока изменяется от 4-членного кольца до кубической структуры или гексагональной призмы. Тип катиона может определять характер упаковки образовавшихся блоков в каркасную структуру (см. разд. И).

Таблица 4.22

Синтетические цеолиты системы $Na_2O-(TMA)_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ с фосфатом [138]

Тип цеолита	Соотношение реагентов, моль/Al_2O_3					Реагенты	Условия синтеза		Состав цеолита, моль/Al_2O_3			Свойства	Таблица рентгеноструктурных данных
	Na_2O	$(TMA)_2O$	SiO_2	P_2O_5	H_2O		°C	дни	Na_2O	SiO_2	H_2O		
ZK-21	5,72	8,28	4,0	3,99	6,58	Na_2AlO_2, метасиликат Na (TMA)OH, H_3PO_4	96	5	1,01	3,26	а	$a=12{,}17$ Å, адсорбирует 14% *н*-гексана	4.98
ZK-22	6,7	2,7	6,0	4,0	404	То же	90 125	74 8	0,78	5,34	б	$a=12{,}04$ Å, адсорбирует 14% *н*-гексана	

а Содержит примерно 1 фосфатную группу на элементарную ячейку в β-полости, а также внедренные азотсодержащие группы.
б Содержит примерно 0,38 фосфорсодержащей группы на элементарную ячейку, присутствие ТМА создает дефицит ионов Na^+.

Фосфатные комплексообразующие агенты были использованы для получения высококремнеземных форм ZK-21 и ZK-22 [138]. В данном случае была применена смесь гидроокисей натрия и тетраметиламмония (ТМА). Оба цеолита содержали внедренные фосфатные группы (вплоть до одной фосфатной группы на каждую β-ячейку структуры). В табл. 4.22 приведены составы цеолитов ZK-21 и ZK-22, состав исходной реакционной смеси и условия синтеза. Рентгеноструктурные характеристики обоих цеолитов близки к данным для цеолита А, но из-за высокого отношения SiO_2/Al_2O_3 параметр элементарной ячейки у ZK-21 и ZK-22 меньше. Установлено, что параметр элементарной ячейки линейно изменяется в зависимости от числа атомов алюминия в ней. Для цеолита с $SiO_2/Al_2O_3 = 6$ размер элементарной ячейки равен 12,04 Å, но он возрастает до 12,25 Å при соотношении $SiO_2/Al_2O_3 = 2{,}36$. Поскольку у высококремнеземной формы цеолита А плотность катионов понижена, то при соотношении $SiO_2/Al_2O_3 > 2{,}8$, что эквивалентно наличию 10 одновалентных катионов на элементарную ячейку, возможна адсорбция нормальных углеводородов типа *н*-гексана. Действительно, было показано, что цеолиты ZK-21 и ZK-22 адсорбируют *н*-гексан.

Ионы Na^+ в цеолите ZK-21 могут обмениваться на ионы Ca^{2+}. Аналогичным образом ведут себя ионы Na^+ в цеолите ZK-22, однако ионы ТМА не обмениваются. Ионы Na^+ в цеолите ZK-22 обмениваются на ионы La^{3+}, однако приведенные ниже данные показывают, что около 2 ионов La^{3+} входит в каждую элементарную ячейку. Обмен на ионы Ce^{3+} в цеолите А не протекает [48] (см. гл. 7).

Цеолит ZK-22, содержащий La^{3+}

SiO_2/Al_2O_3	Al/э. я.[a]	Экв. La^{3+}/Al^{3+}	La^{3+}/э. я.
3,94	8	0,71	1,9
4,06	7,9	0,87	2,3
5,70	6,2	0,47	1,0

[a] Э. я.— элементарная ячейка.

3. ЦЕОЛИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СОЛИ

Минералы группы фельдшпатоидов содержат внедренные в структуру или окклюдированные ионы, например Cl^-, CO_3^{2-} и т. п. Это типично для минералов группы содалита, канкринита и нозеана. Ранее уже было показано, что синтез цеолитов группы

фельдшпатоидов, а также цеолитов типа содалита (гидросодалита и гидроканкринита) осуществить достаточно легко. Кроме того, было показано, что цеолит А кристаллизуется из смесей, обогащенных Al_2O_3, захватывая небольшие количества алюмината (см. гл. 6).

Цеолитоподобные соединения были получены в гидротермальных условиях с применением таких солей, как $BaCl_2$ и $BaBr_2$. Синтетические цеолиты такого типа (см. разд. Б) были обозначены символами N, O, P и Q [139]. В результате гидротермальной кристаллизации синтетического анальцима в присутствии избытка KCl образуется цеолит N, при введении в реакционную смесь KBr образуется цеолит O. Все полученные фазы содержат внедренную соль. Гидротермальная экстракция окклюдированной соли приводит к образованию цеолита, который после активации обладает такими же адсорбционными свойствами, как и природный шабазит или, как теперь показано, цеолит типа А. Повторное исследование полученных цеолитов показало, что их (N, O, P и Q) можно синтезировать из гидрогелей или получить гидротермальной рекристаллизацией других кристаллических алюмосиликатов, например синтетического анальцима, цеолита X и цеолита Y. Цеолиты,

Таблица 4.23

Синтезы цеолитов, содержащих соли [140]

Исходное вещество	Соль	Температура, °С	Длительность, дни	Полученный продукт
Синтетический анальцим	$BaBr_2$	230	2	Q-Br[а]
Природный шабазит	$BaCl_2$	250	4	P-Cl[б]
	$BaBr_2$	250	4	Q-Br
Цеолит Y	$BaCl_2$	250	4	P-Cl
	$BaBr_2$	250	4	Q-Br
Гель $SiO_2 - Al_2O_3$, $SiO_2/Al_2O_3 = 4$	$BaCl_2$	230	4	P-Cl
	$BaCl_2$	230	4	Q-Br
Гель $SiO_2 - Al_2O_3$, $SiO_2/Al_2O_3 = 2$	KCl	100—200	4	K-F(Z)
Цеолит X	KCl или KBr	260	4	K-F(Z)

[а] Цеолит Q имеет структуру цеолита ZK-5. Типичный состав, получаемый из цеолита Y: $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5{,}1\ SiO_2 \cdot 0{,}74\ BaBr_2 \cdot 2H_2O$.

[б] Цеолит P имеет структуру цеолита ZK-5. Типичный состав, получаемый из цеолита Y: $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}91\ SiO_2 \cdot 0{,}90\ BaCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$.

обозначенные в работе [139] символами P и Q, не имеют отношения к действительным цеолитам P и Q. Как было установлено позднее, они структурно напоминают цеолит ZK-5, синтезированный ранее с применением в качестве основания гидроокиси алкиламмония [140]. Структуры P и Q также были синтезированы при 230 °C из цеолита X. Порошковые рентгенограммы цеолитов P и Q похожи на рентгенограммы ZK-5, но отличаются интенсивностью линий и размером элементарной ячейки (см. табл. 4.76 и 4.78). Размер элементарной ячейки зависит от природы окклюдированной соли. Кроме того, захват бариевой соли решеткой цеолита увеличивает его термическую стабильность. На рентгенограммах этих цеолитов не обнаруживается никаких изменений после нагревания препаратов до 1000 °C.

Цеолиты N и O получали рекристаллизацией синтетического анальцима в присутствии KBr и KCl. Эти цеолиты структурно родственны цеолиту K-F или Z, который обычно синтезируют из геля. В табл. 4.23 приведено несколько примеров синтезов с применением растворов солей. Полученные соединения образуют промежуточную группу между истинными цеолитами и фельдшпатоидами, поскольку содержат окклюдированные соль и воду. Из соединений, имеющих структуру цеолита ZK-5, окклюдированная соль экстрагируется легче, чем из соединений, имеющих жесткую структуру содалита.

И. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТОВ

В литературе приведены многочисленные данные о зависимости свойств образующихся цеолитов от состава реакционных смесей или гелей, характера реагирующих фаз и условий проведения синтеза (температура, давление, длительность образования) цеолитов. В то же время данных о механизме и кинетике кристаллизации довольно мало. Были проведены некоторые исследования скорости кристаллизации цеолитов A, X и морденита из натрий-алюмосиликатных гелей (рис. 4.7). Полученные кинетические кривые имеют сигмаобразную форму, что говорит о наличии индукционного периода, во время которого зародыши кристаллов достигают критического размера. Скорость кристаллизации цеолита X в значительной степени зависит от температуры. Индукционный период уменьшается с 60 ч при 50 °C до 3 ч при 100 °C. После первоначального быстрого роста кристаллов дальнейший непрерывный их рост поддерживать трудно.

Интересно проследить за влиянием температуры кристаллизации на цеолитную фазу. На рис. 4.20 показана зависимость длительности кристаллизации цеолита X из алюмосиликатных гелей от температуры. Используя эту зависимость, можно вычислить

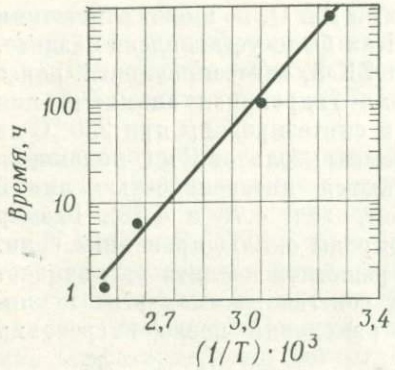


Рис. 4.20. Зависимость логарифма времени, необходимого для полной кристаллизации цеолита X, от обратной абсолютной температуры. Рассчитанная энергия активации $E = 15$ ккал/моль цеолита [11].

кажущуюся энергию активации, которая равна 11 ккал/моль для цеолита А и 15 ккал/моль для цеолита X. Хотя физический смысл этих величин понять трудно, интересно отметить, что Гринберг [141], изучая скорость деполимеризации SiO_2 в интервале температур 30—60 °С, установил, что энергия активации этого процесса равна 21,5 ккал/моль.

Керр [142] изучал скорость кристаллизации цеолита А в реакционной смеси, полученной из аморфного натрийалюмосиликата состава $NaAlO_2 \cdot 0{,}82\ SiO_2$ и водного раствора NaOH. Согласно данным Керра, при 100 °С скорость образования цеолита описывается уравнением первого порядка и величина ее пропорциональна количеству содержащегося в системе кристаллического цеолита. Вслед за индукционным периодом, во время которого образуются ядра кристаллизации, происходит быстрая кристаллизация цеолита. Индукционный период можно уменьшить, добавив в смесь кристаллики цеолита. На рис. 4.21 представлены типичные результаты работы [142].

Позднее Кирик [143] изучил скорость кристаллизации алюмосиликатных гелей, содержащих избыток Al_2O_3, с отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 1$. Он рассмотрел влияние концентрации NaOH на переход растворенных частиц геля на поверхность кристалла, предположив, что диффундирующие частицы отрицательно заряжены (2-) и, вероятно, состоят из алюмосиликатных димеров или тетрамеров. Согласно полученным данным, скорость роста цеолита А в натрийалюмосиликатных гелях описывается уравнением

$$\left(\frac{dW_c}{dt}\right)_T = K_4[\mathrm{OH}]^2,$$

где W_c —степень превращения. Зависимость $\lg(dW_c/dt)$ от $\lg [OH^-]$ имеет вид прямой, тангенс угла наклона которой равен 2.

Зависимости типа представленной на рис. 4.21 наблюдались для кристаллизации цеолита X и цеолита P из гелей. Для получе-

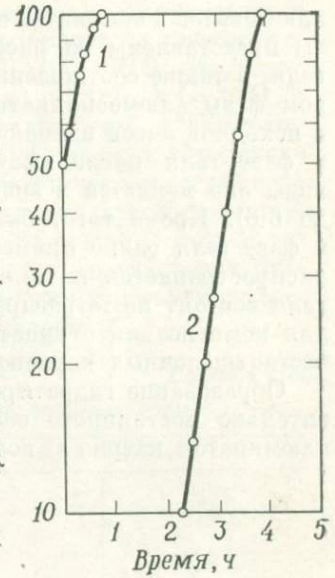


Рис. 4.21. Зависимость содержания цеолита А в твердой фазе от длительности реакции при каталитической кристаллизации (*1*) и в контрольном опыте (*2*).

Из $NaAlO_2 \cdot NaOH$ и тетраэтилортосиликата натрия предварительно был получен аморфный алюмосиликат натрия состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}64SiO_2$ (в расчете на сухой остаток). Этот алюмосиликат был обработан 1 М NaOH (35 г аморфного продукта и 700 мл щелочи) при 100 °С; реакция закончилась через 4 ч. После этого в реакционную смесь цеолита А и маточного раствора добавили 35 г аморфного алюмосиликата натрия. Момент добавления считался нулевым при каталитической кристаллизации. Таким образом, содержание цеолита в этот момент составляло 50%. Прямолинейный участок контрольной кривой описывается уравнением $\ln Z = kt + \ln Z_0$. В этом примере $k = 0{,}7$ ч$^{-1}$ [142].

ния цеолитов X и P использовались гели одинакового состава, но длительность перемешивания смеси при приготовлении геля была различной. Скорости кристаллизации описываются тем же уравнением, что и для цеолита А. Как оказалось, ядра кристаллизации цеолита P образуются гораздо медленнее, чем у цеолита X: индукционный период при синтезе цеолита P вдвое больше [144]. Однако дальнейшая кристаллизация цеолита P идет скорее.

Для изучения скорости образования синтетического морденита были использованы два исходных соединения: натрийалюмосиликатные гели, полученные из алюмината натрия и стабилизированного силиказоля, и аморфный натрийалюмосиликат, предварительно полученный из раствора силиката натрия и сульфата алюминия [37]. Отношение SiO_2/Al_2O_3 менялось от 9 до 12. При соотношении SiO_2/Al_2O_3 от 12 до 13 был получен морденит самой высокой чистоты.

Если исходным материалом служил аморфный натрийалюмосиликат, при 300 °С с увеличением pH вплоть до 12,8 скорость кристаллизации возрастала. При pH 13,3 синтетический морденит, согласно ранее опубликованному сообщению Баррера [20], по-видимому, превращается в цеолит типа анальцима. При pH 12,6 индукционный период составляет 1 ч при 350 °С и 4 недели при 100 °С, при 200 °С он равен 2 дням. Кристаллизация из гелей протекает медленнее, чем из аморфных алюмосиликатов.

Жданов [74] исследовал химический состав твердой и жидкой фаз алюмосиликатных гелей, полученных из щелочных растворов

алюминатов и силикатов натрия и калия. Полученные им результаты представлены на рис. 4.22 и указывают область образования геля, а также соотношение между составом жидкой фазы и составом фазы алюмосиликатного геля. Хотя соотношение SiO_2/Al_2O_3 в исходной смеси изменяется в широких пределах (от 0,33 до 37), в фазе геля после высушивания и удаления межмицеллярной воды оно меняется в значительно более узком интервале (от 2,2 до 6,6). Кроме того, было найдено, что отношение Na_2O/Al_2O_3 в фазе геля равно примерно 1. Очевидно, правило Ловенштейна распространяется на аморфные алюмосиликатные гели, и скелет геля состоит из тетраэдров AlO_4 и SiO_4, содержащих достаточное для компенсации отрицательного заряда атомов алюминия количество щелочных катионов.

Образование гидратированных ($H_2O/SiO_2 = 7—8$) гелей относительно постоянного состава при осаждении силиката натрия алюминатом натрия из водных растворов наблюдали также авторы

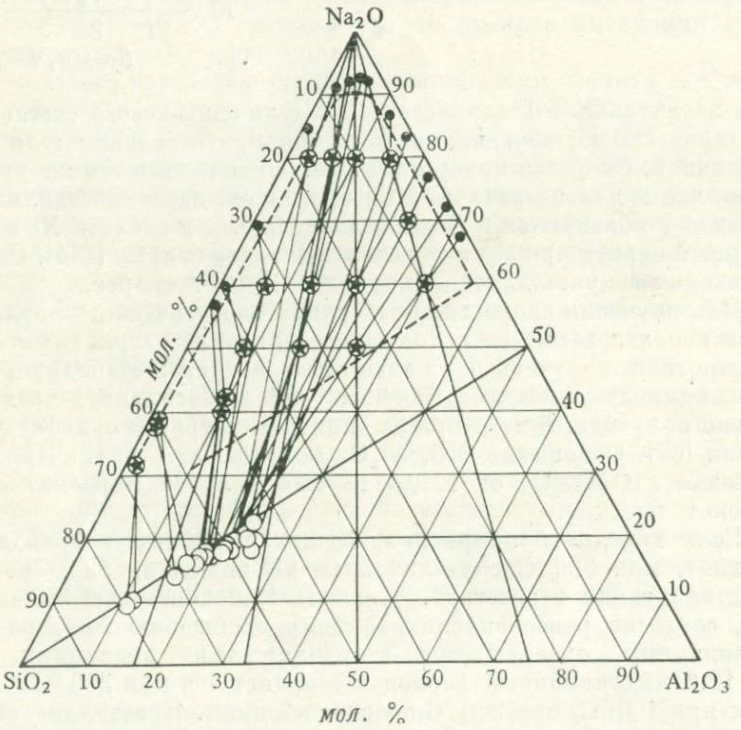


Рис. 4.22. Соотношения компонентов (моль. %) в исходных натрийалюмосиликатных гелях (кружки со звездочками), в гелях, отмытых от избытка щелочи (светлые кружки), и в жидкой фазе (черные кружки) [74].

работы [145]. Как следует из табл. 4.24, из сильно отличающихся по составу исходных смесей при осаждении образуется алюмосиликатный гель состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5—3{,}2\ SiO_2 \cdot xH_2O$. Изучение ИК-спектров этого геля, высушенного до $H_2O/SiO_2 = 1—1{,}3$, показало наличие широкой полосы поглощения с частотой 3600 $см^{-1}$, что указывает на наличие ОН-групп и отсутствие молекулярной воды. Предложенная гипотетическая структура такого «соединения» $Na_4Al_4Si_6O_{18}(OH)_4$ предполагает существование кубической ячейки, построенной из восьми тетраэдров (D4R) (гл. 2). Однако предложенная структура противоречит правилу Ловенштейна, поскольку 2 атома алюминия участвуют в образовании связи с одним и тем же атомом кислорода.

Таблица 4.24

Состав аморфных осажденных натрийалюмосиликатов

Исходный раствор, моль/Al_2O_3		Осадок, моль/Al_2O_3	
Na_2O	SiO_2	Na_2O	SiO_2
3,3	0,67 [а]	1,0	2,5
3,1	0,5 [а]	1,0	2,56
3,0	0,5 [а]	1,0	2,5
3,2	1,0 [б]	1,0	2,5
3,66	1,0 [а]	1,1	2,63
3,65	2,0 [б]	1,0	2,6
4,0	1,3 [а]	1,0	2,63
4,8	2,0 [а]	1,0	2,63
6,76	4,0 [а]	0,95	3,0
6,7	4,0 [б]	1,0	3,0
1,6	11,5 [а]	1,1	3,16

[а] Получен из 0,1 М растворов NaH_3SiO_4 и $NaAlO_2$.
[б] Получен из 0,1 М растворов $Na_2H_2SiO_4$ и $NaAlO_2$.

В работе [74] обращается внимание на важность состава жидкой фазы в гелях при образовании и росте кристаллов цеолита. Например, из отмытого геля, приготовленного для кристаллизации цеолита X, добавляя в жидкую фазу NaOH, можно получить цеолит A, а из отмытого геля, имеющего состав цеолита A, можно получить цеолит X. Однако в каждом случае химический состав соответствует составу, требуемому для кристаллизации этих цеолитов.

Кристаллизация очень сложных цеолитных структур при относительно низких температурах из реакционноспособных гелей

требует, чтобы разупорядоченная фаза геля превратилась в упорядоченную, но метастабильную фазу цеолита. Точный механизм кристаллизации цеолита неизвестен, но некоторые качественные соображения высказаны.

Так, согласно [1], вначале в системе образуется твердый аморфный «предшественник», после чего происходит кристаллизация в растворе. Этот механизм был рассмотрен Ждановым [146], который описывает квазиравновесие между твердой и жидкой фазами в геле и приходит к выводу, что ядра кристаллизации образуются и растут в жидкой фазе. Гель непрерывно растворяется, и растворенные частицы переносятся к ядрам кристаллизации в жидкой фазе. Предложенный Ждановым механизм аналогичен механизму роста в растворе, описанному Керром [142]. Раствор гидроокиси натрия циркулировал через аморфный натрийалюмосиликат $NaAlO_2 \cdot 0{,}82\ SiO_2$, а затем через «затравочный» кристалл цеолита А. Как оказалось, при 100 °С весь алюмосиликат растворился и превратился на затравке в цеолит А.

Далее было показано, что кристаллизация цеолита из сильно разбавленных растворов (2—3 г SiO_2 и $Al(OH)_3$ в 1 л) включает стадию образования аморфных пластинчатых частиц, которые затем превращались в большие частицы цеолита вследствие гетерогенного ядрообразования.

В растворе двуокись кремния существует в виде гидратированного мономера $Si(OH)_4$ или, если pH раствора высокий, в виде силикатных ионов [148]. Растворимость двуокиси кремния, особенно ее аморфных форм, интенсивно изучалась. Процесс растворения SiO_2 предполагает одновременно и гидратацию и деполимеризацию двуокиси.

Сильные основания типа гидроокиси натрия ускоряют растворение, и, когда pH становится больше 10,5—11, оно происходит очень интенсивно. Вероятно, гидратация окиси кремния вызывает ее деполимеризацию с образованием $Si(OH)_4$, последующее присоединение OH^- приводит к образованию силикатного иона. Реакцию растворения — деполимеризации можно представить следующим образом:

$$(SiO_2)_n + 2nH_2O = nSi(OH)_4 \qquad (4)$$

$$Si(OH)_4 + H_2O + OH^- = (H_2O)\,Si(OH)_5^- \qquad (5)$$

Если принять, что концентрация мономера $Si(OH)_4$ не зависит от pH, то увеличение доли растворенной SiO_2 с ростом pH можно объяснить, используя уравнение (5):

$$\frac{[(H_2O)Si(OH)_5^-]}{[OH^-][Si(OH)_4]} = 1{,}85 \cdot 10^4$$

В табл. 4.25 приведены типичные данные по растворимости двуокиси кремния в щелочном растворе.

Таблица 4.25

Растворимость двуокиси кремния [148, 149]

pH	Растворимость [а] при 25 °С, %	Na_2SO_4, г-экв/л	pH	H_4SiO_4, (моль/л)·10^3 [б]
1,0	0,014	0	10,15	4,75
3,0	0,015	0,005	10,12	4,25
5,7	0,011	0,01	10,05	4,00
7,7	0,010	0,03	9,85	3,33
10,26	0,049	0,06	9,65	2,83
10,60	0,112	0,08	9,50	2,75

[а] Двуокись кремния фирмы „Linde“ (Linde Silica A).

[б] Коллоидная двуокись кремния фирмы „Mallinckrodt“ (Mallinckrodt Colloidal Silica), $S = 0{,}5$ м²/г.

Когда, чтобы получить гидратированный гель, смешивают растворы алюмината и полисиликата, эти анионы, несомненно, вступают в реакцию полимеризации. Полученный в результате гель является аморфным и находится в предельно простом состоянии. Состав и структура такого геля определяются размером и структурой полимеризующихся частиц. Поскольку силикаты могут отличаться и по химическому составу и молекулярно-весовому распределению, структура гелей также может быть различной. Следовательно, процесс гелеобразования регулирует процесс образования ядер кристаллизации цеолитов. Это положение в общем подтверждается данными о размерах и морфологии кристаллов цеолитов, выращенных из гелей. Полученные кристаллы очень малы (несколько микрон), однородны и часто имеют совершенную форму. Большая степень пересыщения ионами, содержащимися в геле, должна привести к быстрому гетерогенному ядрообразованию и возникновению большого числа центров кристаллизации. Причем образование ядер происходит после индукционного периода (рис. 4.7).

На процесс образования ядер также влияет размер и заряд гидратированных катионов, которые служат центрами образования полиэдрических структурных единиц. Так, известно [150], что катион оказывает влияние на силикатные и, вероятно, алюминатные ионы, присутствующие в растворе. (По-видимому, цеолиты с более открытыми структурами кристаллизуются из гелей, содержащих в качестве щелочного катиона натрий, а не калий, в то время как последний обычно способствует появлению менее открытых структур.) Чтобы образовалась кристаллическая структура, алюминатные и силикатные компоненты в процессе кристал-

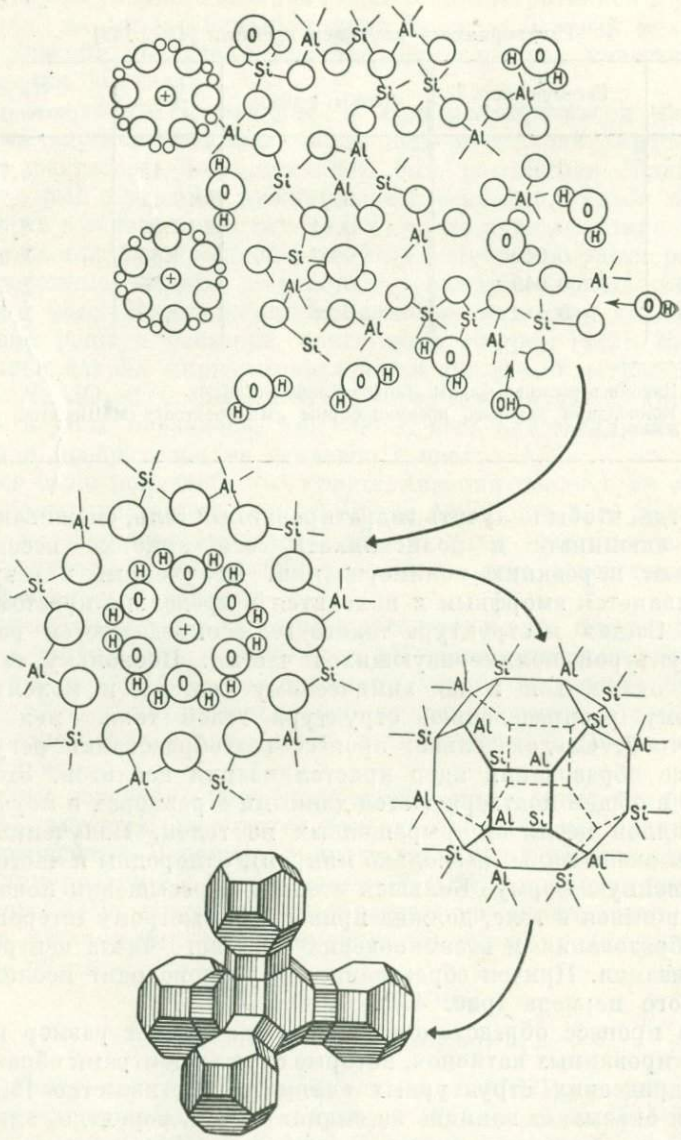


Рис. 4.23. Схема образования зародышей кристалла цеолита в гидратированном геле.

Гель (центр) деполимеризуется под действием ионов OH^-. Тетраэдры перегруппировываются вокруг гидратированных ионов натрия и образуют основные структурные единицы усеченные октаэдры.

лизации геля должны подвергнуться перегруппировке, что и происходит в процессе деполимеризации и растворения геля.

На рис. 4.23 представлена схематическая картина кристаллизации аморфного алюмосиликатного геля в цеолит. Двумерная структура геля деполимеризуется под влиянием гидроксильных ионов с образованием растворимых алюмосиликатных частиц, перегруппировывающихся с образованием зародышевой цеолитной структуры. В этой схеме гидратированный катион действует как «шаблон». Представленная схема объясняет образование структуры цеолита X, построенного из усеченных октаэдров. Аналогичную схему можно построить с использованием других вторичных структурных единиц, например двойных 6-членных колец.

Второй механизм кристаллизации цеолитов предполагает, что кристаллизация протекает в твердой фазе вследствие упорядочения алюмосиликатной решетки. Этот механизм подтверждается рядом наблюдений. Так, Катами и Фланиген [165] наблюдали кристаллизацию твердых гелей в отсутствие жидкой фазы. Из типичного геля, который обычно кристаллизуется в цеолит X, в конце индукционного периода отбирали твердое вещество, отмывали его от жидкой фазы и сушили. Полученный в результате тончайший порошок имел состав $1{,}1\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}7\ SiO_2 \times \times 4{,}6\ H_2O$ (20% H_2O). Через 10 дней при комнатной температуре порошок содержал 2% цеолита X, а через 47 дней — 20%. Авторы работы [143] наблюдали растущие кристаллы, внедренные в коалесцирующие частицы геля.

Изучение роста кристаллов цеолита из гелей проводилось с использованием методов фосфоресценции и КРС [151]. Изменения, протекающие в твердой фазе, подтверждают вывод о том, что рост кристаллов в твердой фазе геля происходит по конденсационному механизму.

Превращения, протекающие в твердой фазе алюмосиликатного геля в процессе кристаллизации цеолитов, были исследованы электронно-микроскопически [11]. Используя метод углеродных реплик, удалось изучить морфологические изменения, указывающие на характер образования и роста кристаллов цеолита. Рис. 4.24 демонстрирует последовательную кристаллизацию типичного алюмосиликатного геля с образованием кристаллов цеолита A. На рисунке можно видеть структуру исходного геля, последующее появление ядер кристаллизации и хорошо окристаллизованные кубические кристаллы цеолита. На рис. 4.24 показан необычный рост кристаллов достаточно большого размера. Двойникование, обычное для кристаллов цеолитов, проявляется в образовании ступеней роста на грани (100) монокристалла цеолита A.

Механизм кристаллизации цеолитов, предложенный Тезаком [143], предполагает 4 стадии кристаллизации: 1) образование

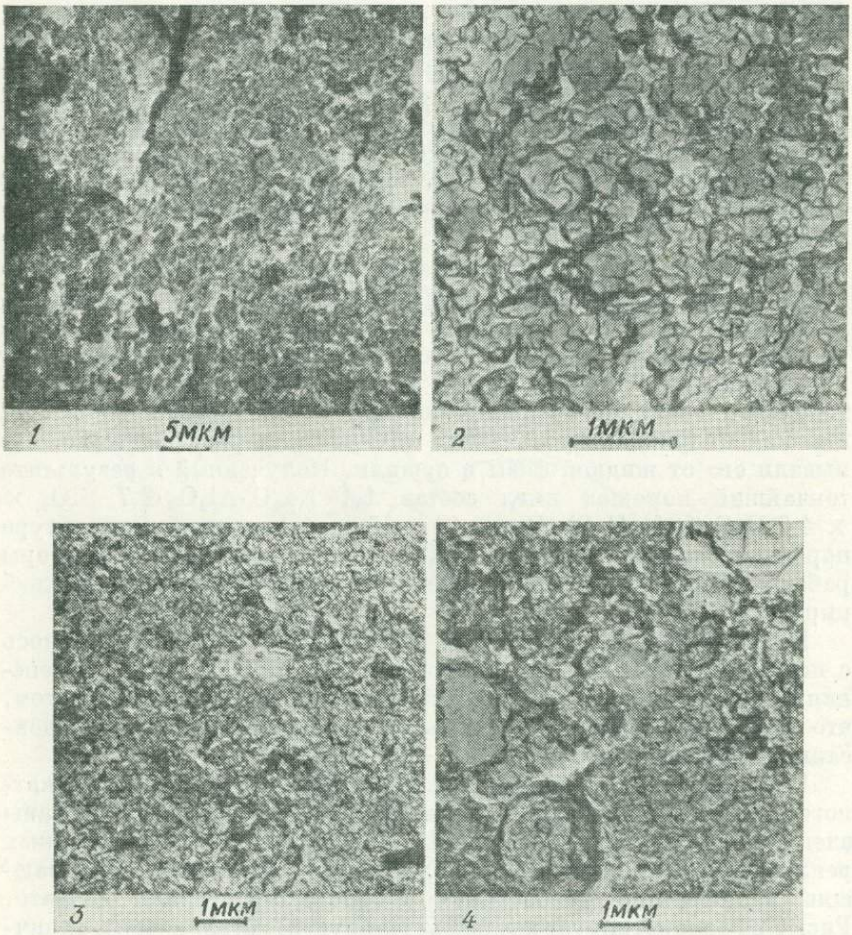
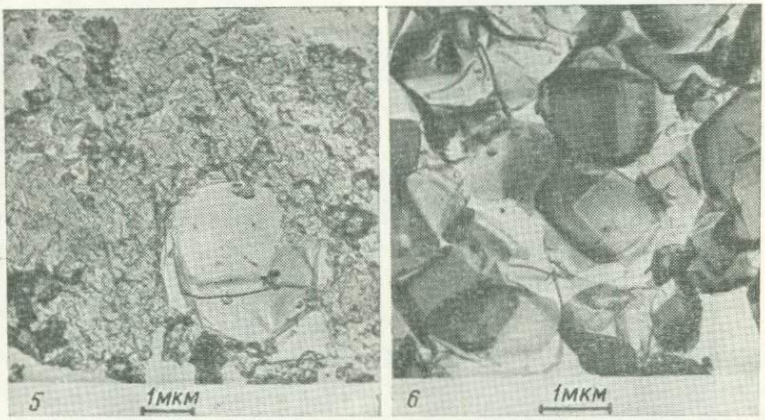
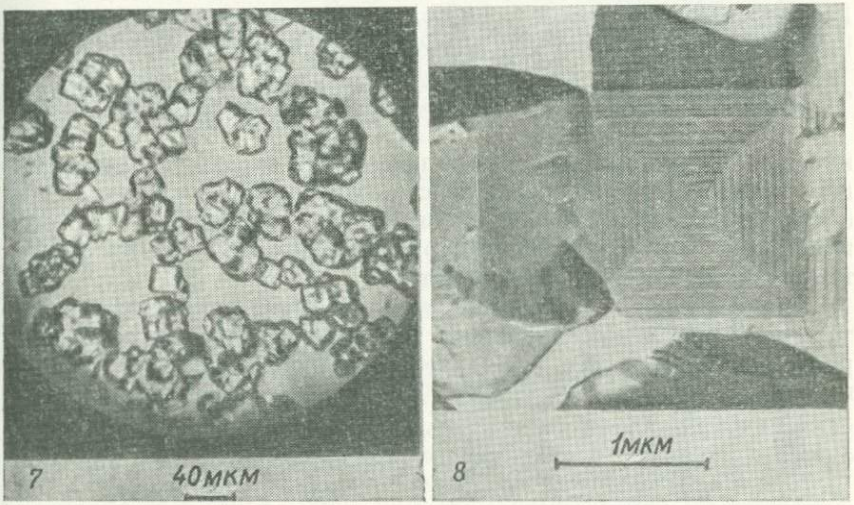


Рис. 4.24. Кристаллизация цеолита А из гелей,

1 — начальная структура геля; *2*—1 ч при 100 °С; *3*—1,25 ч при 100 °С; *4*—1,5 ч при некоторое количество кристаллов; *6*—2 ч, кристаллы цеолита А; *7* — кристаллы цеолина грани (100) цео





исследованная электронно-микроскопическим методом.

100 °С, наблюдается некоторое количество кристаллов; *5*—1,5 ч при 100 °С, наблюдается та А больших размеров, ребра некоторых из них достигают 30 мкм; *8* — ступеньки роста лита А высотой ~50 Å.

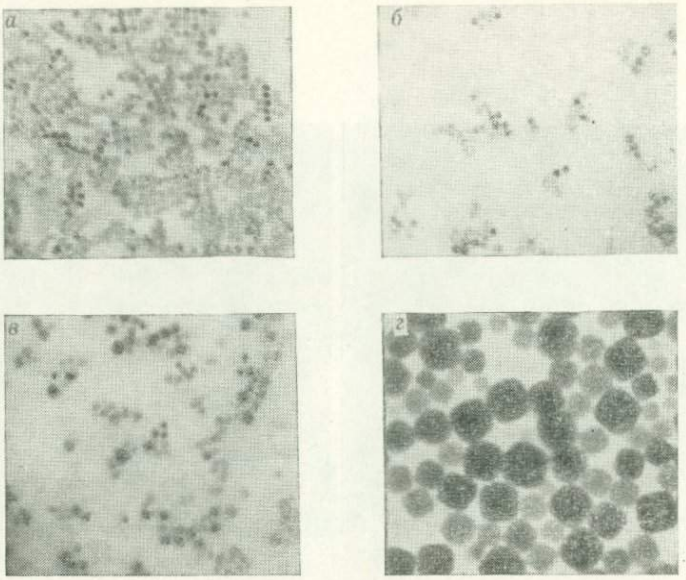


Рис. 4.25. Добавление NaCl к ТМА-алюмосиликатному золю. Электронно-микроскопические (×20240) снимки кристаллов цеолита А, образовавшихся через 24 ч при 100 °С.

а — 0,1 $NaCl/Al_2O_3$; *б* — 0,2$NaCl/Al_2O_3$; *в* — 0,5 $NaCl/Al_2O_3$; *г* — 1,0$NaCl/Al_2O_3$.

простых и многоядерных комплексов, 2) зародышеобразование как стадия агрегации комплексов, 3) образование зародышей с кристаллическим ядром и возникновением мицелл, 4) агрегация первичных частиц в большие структурные единицы путем ориентированного слияния кристаллитов.

Акара и Хоуэлл [152] описали образование кристаллов цеолита А из ТМА-алюмосиликатного золя при добавлении ионов натрия (в виде NaCl) (рис. 4.25). Скорость процесса, выход и размер кристаллов зависят от количества введенного NaCl. Размеры кубических кристаллов изменялись от 250 Å до 0,3 мкм, что согласуется с механизмом ориентированной агрегации.

Позднее было высказано предположение, что образование ядер и транспорт частиц за счет поверхностной диффузии и кристаллизации протекает на границе раздела твердое тело — жидкость. В концентрированных системах геля, типичных для большинства синтезов, число контактов между частицами максимально и процессы агрегации и коалесценции могут проходить очень легко. Явления эпитаксии, наблюдавшиеся при совместной кристаллизации цеолитов L и O (оффретит), подтверждают механизм образования ядер на поверхности [154].

В гл. 5 приведены фотографии больших монокристаллов цеолитов A и X (рис. 5.3 и 5.5), однако пока еще не удается поддерживать гидротермальный рост монокристаллов цеолитов, как это можно делать при выращивании кварца и сложных алюмосиликатов типа берилла [153].

При взаимном прорастании цеолитов L и O (оффретит) образуются кристаллы, имеющие форму молотка [154]. Это связано с эпитаксиальным ростом кристаллов цеолита L чешуйчатой формы и кристаллов цеолита O в форме стерженьков. Обе структуры построены из цепей канкринитовых ε-ячеек и гексагональных призм (см. гл. 2). Эпитаксия обусловлена прониканием этих цепей через межфазовую границу кристалла. Такое взаимное прорастание кристаллов показано на рис. 5.8.

К. РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Размер кристаллитов цеолита X зависит от температуры кристаллизации. Самые большие кристаллы, полученные при комнатной температуре, достигают примерно 0,5 мкм, что достаточно для уширения линий на рентгенограммах. Это можно видеть на примере рис. 4.26, где сравниваются рентгенограммы хорошо окристаллизованного цеолита X и цеолита, выращенного при комнатной температуре. При низких температурах преобладает образование сферолитов. Отмечено, что кристаллы цеолита X, полученные при комнатной температуре, не увеличиваются в размере

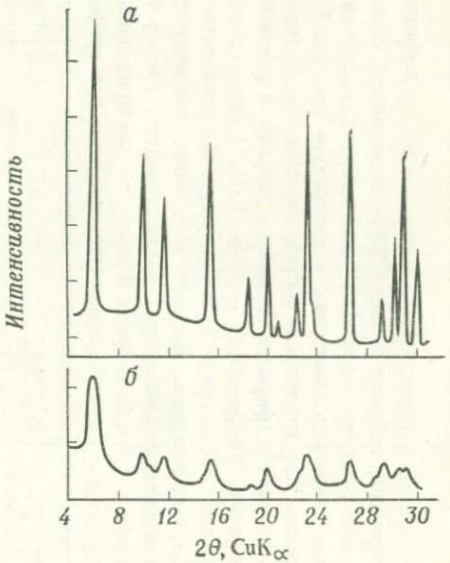


Рис. 4.26. Типичные порошковые рентгенограммы цеолита X.
а — 6 ч, 100 °C; *б* — 35 дней, 25 °C.

Таблица 4.26

Алфавитный список цеолитов

В данной таблице описано 95 разновидностей синтетических цеолитов. В графе 1 приведено либо буквенное обозначение цеолита, соответствующее структурному типу, либо дано название родственного природного цеолита, если последнее использовалось в литературе (см. гл. 1). Структурный тип указан в графе 2. Приведенные в графе 3 катионы характеризуют состав системы, из которой кристаллизуется цеолит; например, цеолит А синтезируется в натриевой форме. (Подробные данные о синтезе этого цеолита приведены в разд. В, в котором рассматривается система $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Синтез цеолита Ω, содержащего два катиона, Na^+ и TMA^+, обсуждается в разд. Д.) В графе 4 (состав каркаса) приводится соотношение Si/Al и перечисляются другие атомы, например P, Ge, Ga, решетки. В графе 5 указано, является ли структура стабильной в процессе дегидратации, необходимом для определения адсорбционных свойств. Размер пор и их объем, полученные из адсорбционных данных, приведены в графах 6 и 7. В графе 8 для удобства приведены ссылки на таблицы с рентгеноструктурнымм даннымп. В графе 9 приведены другие обозначения цеолита, а в графе 10 — литературные ссылки.

Цеолит [а]	Структурный тип	Катионы	Состав каркаса	Стабильность	Размер пор, Å	Объем пор, см³/г	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература
A	A	Na	Si/Al ~ 1, Ge	Стабилен	4	0,30	4.27	4, 47, 48
Na-A	A	Na, TMA	Si/Al = 1,25—3	»	4,3	0,30	4.28	93, 95
P-A [б]	A	Na	Si-Al-P	»	4	0,27	4.29	133
α	A	Na, TMA	Si/Al = 2—3,5	»	4,3	0,30	4.30	97
Li-A	Неизвестен	Li	Si/Al = 1	»	2,6	0,15	4.31	18, 30, 31
Анальцим	Анальцим	Li	Si/Al = 1,5—3,0	»	2,6	0,10	—	9
B (P)	Жисмондин	Na	Si/Al = 1—2,5	Нестабилен	2,6	0,24	4.74	55
Na-B	Анальцим	Na	Si/Al = 2	Стабилен	2,6	—	—	35, 40, 41
β	Неизвестен	Na, TEA	Si/Al = 2,5—5,0	»	~ 6	0,20	—	99
Бикитаит	Бикитаит	Li	Si-Al	—	—	—	—	30
P-B [а]	Жисмондин	Na	Si-Al-P	Нестабилен	—	—	4.32	133
P-C [а]	Анальцим	Na	Si-Al-P	Стабилен	—	—	4.33	133, 134
Клиноптилолит	Клиноптилолит	Li	Si-Al	—	—	—	4.34	33
		Ca, Sr, Ba	Si-Al	—	—	—	—	84
D	Шабазит	Na, K	Si/Al = 2,3—2,5	Стабилен	4	0,26	4.35	76
Ca-D	Вайракит	Ca	Si/Al = 2	—	—	0,11	4.36	26, 81, 83, 84
NH_4-D	Анальцим	NH_4	Si-Al	—	—	—	—	93
Na-D	Морденит	Na	Si/Al = 5	Стабилен	4	0,13	4.37	20, 35, 37, 39
Rb-D	Z	Rb	Si/Al = 2	—	—	—	—	80
Sr-D	Феррьерит	Sr	Si/Al ~ 3,5	Стабилен	3,5	0,13	4.38	88, 89, 84
E	Неизвестен	Na, K	Si/Al = 1—2	Нестабилен	2,8	0,21	4.39	77
Ca-E	Анальцим	Ca	Si-Al	—	—	—	4.40	26
K-E	»	K	Si/Al = 2	—	—	—	4.41	22
TMA-E [в]	Эрионит	Na, TMA	Si/Al ~ 3	Стабилен	—	—	4.42	107
F	Неизвестен	K	Si/Al = 1	»	3,6	0,16	4.43	73, 11
K-F	»	K	Si/Al = 1	»	2,6	0,13	4.92	22, 65
Sr-F	Гмелинит	Sr	Si-Al	»	3,5	0.22	4.44	88
Феррьерит	Феррьерит	Na, Ca	Si-Al	—	—	—	4.45	8, 39, 84
G	Шабазит	K	Si/Al = 1,15—2,7 Ga	Стабилен	—	0.26	4.46	22, 128
P-G [а]	Шабазит	K	Si-Al-P	»	—	—	4.47	133
Sr-G	Шабазит	Sr	Si-Al	»	—	0,28	4.48	88
Ba-G	L	Ba	Si/Al = 1,5	»	3	0,15	4.49	90, 91
Жисмондин	Жисмондин	TMA	Si/Al = 1,5	—	—	—	—	161
H	Неизвестен	K	Si/Al = 1	Нестабилен	2,6	0,22	4.50	11, 66, 75
Li-H	»	Li	Si/Al = 4	Стабилен	2,6	0,16	4.51	18
Гейландит	Гейландит	Ca	—	—	—	—	4.52	81

Продолжение табл. 4.26

Цеолит [а]	Структурный тип	Катионы	Состав каркаса	Стабильность	Размер пор, Å	Объем пор, см³/г	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература
HS	Содалит	Na	Si/Al = 1	—	2,6	—	4.53	35, 56, 47
Ca-I	Томсонит	Ca	Si-Al	—	—	—	4.54	26, 85
K-I (см. H)								
Sr-I	Анальцим	Sr	Si-Al	—	—	—	4.55	84, 88
J	Неизвестен	K	Si/Al = 1—1,15	Стабилен	2,8	0,08	4.56	11, 68
Ba-J	»	Ba	Si/Al = 4	—	—	0,10	4.57	90
Ca-J	Эпистильбит	Ca	Si-Al	—	—	0,19	4.58	26, 81, 82
Ba-K	Неизвестен	Ba	Si-Al	—	—	0,08	4.59	90
L	L	K, Na	Si/Al = 2,6—3,5	Стабилен	8	0,20	4.60	11, 69
Ca-L	Гармотом	Ca	Si-Al	—	—	—	4.61	26, 81
P-L [а]	L	K	Si-Al-P	Стабилен	6—7	0,14	4.62	133
Лосод	Лосод	Na, $C_8H_{16}N^+$	Si-Al	»	2,6	0,18	4.63	162
M	Неизвестен	K	Si/Al = 1	»	2,6	0,10	4.64	11, 70
Ba-M	Гармотом	Ba	Si-Al	—	—	0,13	4.65	90, 91
Sr-M	Морденит	Sr	Si-Al	—	—	—	4.66	84, 88
Морденит	»	Li	Si-Al	Стабилен	—	—	4.67	9
	Широкопористый	Na	Si/Al = 5	»	7	0,20	4.68	36
		Na, Li	Si/Al = 5	»	4	—	4.69	9
		Ca	—	»	—	—	—	83
N	Неизвестен	Na, TMA	Si/Al = 1	»	2,6	0,16	4.70	100, 119
Ba-N	»	Ba	Si/Al = 1	Нестабилен	—	—	4.71	91
Натролит	Натролит	Na	—	—	—	—	—	42
O [в]	Оффретит	TMA, K, Na	Si/Al = 3,4—4,25	Стабилен	6	—	—	107
Омега [в]	Омега	Na, TMA	Si/Al = 2,5—10	»	9	0,20	4.72	107, 160
Оффретит [в]	Оффретит	TMA, K, Na	Si/Al = 2,5—5	»	6	0,15	4.73	104
P_c	Жисмондин	Na	Si/Al = 1—2,5	—	2,6	0,24	4.74	47
P_t	»	—	Si/Al = 1,5—2,5	—	2,6	0,22	4.75	52
N-P [в]	»	Na, TMA	—	—	—	—	—	95
P-(Cl) [б]	ZK-5	Ba	Si/Al = 4,4—4,9	Стабилен	—	—	4.76	139, 140
Филлипсит	Филлипсит	Li	—	—	—	—	—	9
Q	Неизвестен	K	Si/Al = 1—1,2	Нестабилен	2,8	0,23	4.77	11, 71
Q-(Br) [б]	ZK-5		Si/Al = 4,3—5,1	Стабилен	—	—	4.78	139, 140
Ca-Q	Морденит	Ca	Si/Al = 5	—	—	—	—	26, 81, 84
Sr-Q	Югаваралит	Sr	Si/Al = 3	—	—	0,12	4.79	84, 88, 89
R	Шабазит	Na	Si/Al = 1,7—1,8	Стабилен	3,5	0,26	4.80	50
P-R	»	Na	Si-Al-P	»	3,5	0,19	4.81	133
Sr-R	Гейландит	Sr	Si-Al	—	—	—	4.82	88
S	Гмелинит	Na	Si/Al = 2,3—2,95	Стабилен	3,5	0,23	4.83	47, 49
T	Оффретит Эрионит	Na, K	Si/Al = 3,2—3,7	»	4	0,23	4.84	78
Ba-T	Неизвестен	Ba	Si/Al = 1	Нестабилен	—	0,06	4,85	91
Na-V	Томсонит	Na	Ga-Si	—	—	—	—	
W	Филлипсит	K	Si/Al = 1,15—2,45	Стабилен	2,8	0,22	4.86	11, 22, 52, 72
P-W [а]	W	K	Si-Al-P	»	3,8	0,19	4.87	133
X	Фожазит	Na	Si/Al = 1—1,5, Ga, Ge	»	8	0,36	4.88	5, 11
N-X [в]	»	Na, TMA	Si/Al = 1—1,5	»	8	0,36	4.89	95
Y	»	Na	Si/Al = > 1,5—3,0	»	8	0,34	4.90	11, 61
N-Y [в]	»	Na, TMA	Si/Al = > 1,5—3,0	»	8	0,34	4.91	95
Z	Неизвестен	K	Si/Al = 2	»	2,6	0,14	4.92	22, 65
Z (Cl) [б]	Типа Z	K	—	—	—	—	—	140
Z-21	Неизвестен	Na	Si/Al = 1,7—2,1	Стабилен	—	0,14	4.93	59

Продолжение табл. 4.26

Цеолит а	Структурный тип	Катионы	Состав каркаса	Стабильность	Размер пор, Å	Объем пор, $см^3/г$	Таблица рентгеноструктурных данных	Литература
ZK-4 в	A	Na, TMA	Si/Al = 1,25—2,0	Стабилен	4,3	0,25	4.94	96
ZK-5	ZK-5	Na, $C_8H_{18}N_2^{2+}$	Si/Al = 2—3	»	4,3	0,27	4.95	98
ZK-19	Филлипсит	Na, K	Si/Al = 1,5—3,1	»	2,6	0,14	4.96	79
ZK-20	Левинит	Na, $C_7H_{15}N_2^+$	Si/Al = 2—2,5	»	3,5	—	4.97	108
ZK-21	A	Na, TMA	Si/Al = 1—2	»	4,3	0,25	4.98	138
ZK-22	A	Na, TMA	Si/Al = 2—3,5	»	4,3	0,25	—	138
ZSM-2	Неизвестен	Li	Si/Al = 1,65—2,0	»	6	0,22	4.99	34
ZSM-3	Фожазит	Na, Li	Si/Al = 1,0—3,0	»	8	0,30	4.100	62, 63
ZSM-4 в	Неизвестен	Na, TMA	Si/Al = 3—7,5	»	6	0,14	4.101	101, 164
ZSM-5 г	»	Na, TPA	Si/Al = 2,5—50	»	6	0,10	4.102	103
ZSM-8 д	»	Na, TEA	Si/Al = 2,5—50	»	5	0,10	4.103	102
ZSM-10	»	K, $C_8H_{18}N_2^{2+}$	Si/Al = 2,5—3,5	»	6	0,14	4.104	109

а Фосфатный цеолит.
б Содержит соли, например $BaCl_2$, $BaBr_2$.
в Катион тетраметиламмония (TMA).
г Катион тетрапропиламмония (TPA).
д Катион тетраэтиламмония (TEA).

при последующем нагревании в том же растворе до температур выше 100 °С.

Стадии роста кристаллов, представленные на рис. 4.24, показывают, что присутствие растворенных частиц способствует росту кристаллов. Чтобы промотировать деполимеризацию твердых коллоидных частиц SiO_2, в равновесную систему вводят реакционные смеси коллоидных силиказолей, предварительно подвергнутых старению. Гидратированная фаза геля содержит большие конгломераты частиц SiO_2 с молекулярным весом около 100 000. Образование зародыша цеолита происходит путем растворения коллоидной SiO_2 с образованием силикатных анионов, взаимодействующих с присутствующими в растворе алюминатными анионами. В специальных условиях можно получить однородные кристаллы цеолита А размером около 500 Å (см. гл. 5, рис. 5.4).

В раобте [155] описано выращивание монокристаллов цеолитов А и Х размером 75 и 40 микрон соответственно при использовании карбопола в качестве геля. Чарнелл [156] получил монокристаллы цеолита А и Х размером 100—140 мкм по реакции метасиликата натрия с алюминатом натрия в растворе вода — триэтаноламин при 75—95 °С. Растворы алюмината и силиката были тщательно отфильтрованы, кристаллизация цеолита Х велась 3—5 недель, а цеолита А — 2—3 недели.

Л. ИТОГОВАЯ ТАБЛИЦА

В табл. 4.26 приведен список синтетических цеолитов и даны все доступные автору характеристики цеолитов. Для настоящего времени этот список можно считать достаточно полным, хотя многие цеолиты охарактеризованы еще недостаточно подробно.

Рентгеноструктурные данные для синтетических цеолитов

Цеолиты рассматриваются в алфавитном (латинский) порядке, как и в табл. 4.26. Представленные данные по возможности включают миллеровские индексы (h, k, l), межплоскостные расстояния (d) и относительные интенсивности (I) и в некоторых случаях параметры решетки. Иногда дана только визуальная оценка интенсивности: о. с. (очень сильная), с. (сильная), ср. (средняя), сл. (слабая), о. сл. (очень слабая).

Если не сделано специальных оговорок, то все порошковые рентгенограммы получены для полностью гидратированных цеолитов. Частичная или полная дегидратация влияет на величины интенсивностей [48].

Поскольку размер элементарных ячеек для большинства цеолитов велик, то на рентгенограммах имеется много отражений в области малых углов и, следовательно, часто наблюдается перекрывание отражений, особенно в случае смесей.

Таблица 4.27

Цеолит А [4, 48]

hkl	$Na_{12}A$ [а]		$K_{12}A$ [б]		Ca_6A [в]	
	d, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*
100	12,29	100	12,31	100	12,24	100
110	8,71	69	8,71	64	8,66	39
111	7,11	35	7,10	30	7,08	32
200	—	—	6,14	4	6,12	12
210	5,51	25	5,50	10	5,48	20
211	5,03	2	5,03	8	5,00	4
220	4,36	6	—	—	—	—
221, 300	4,107	36	4,105	33	4,084	35
310	—	—	3,895	10	3,875	2
311	3,714	53	3,714	62	3,696	34
222	—	—	3,555	5	3,539	4
320	3,417	16	3,414	34	3,398	18
321	3,293	47	3,292	35	3,276	38
400	—	—	3,078	12	—	—
410	2,987	55	2,985	80	2,972	32
322	—	—	—	—	—	—
411	2,904	9	2,902	27	2,888	9
330	—	—	—	—	—	—
420	2,754	12	2,753	65	2,741	7
421	2,688	4	2,687	9	2,676	3
332	2,626	22	2,625	18	2,614	24
422	2,515	5	2,514	28	2,502	7
430	2,464	4	—	—	2,451	7
500	—	—	—	—	—	—
431	—	—	2,415	4	—	—
510	—	—	—	—	—	—
511	2,371	3	2,370	9	2,359	3
333	—	—	—	—	—	—
520	2,289	1	2,287	3	—	—
432	—	—	—	—	—	—
521	2,249	3	2,248	5	2,238	3
440	2,177	7	2,177	26	2,166	8
441	2,144	10	2,143	12	2,141	8
522	—	—	—	—	—	—
530	2,113	3	—	—	2,103	5
433	—	—	—	—	—	—
531	2,083	4	2,081	5	2,074	2
600	2,053	9	2,053	3	2,042	4
442	—	—	—	—	—	—

[а] NaA, Na_{12} [A]·27 H_2O, где [A] — состав каркаса $[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$; $a = 12{,}32$ Å.
[б] KA, K_{12} [A]·24 H_2O; $a = 12{,}31$ Å.
[в] CaA, Ca_6 [A]·30 H_2O; $a = 12{,}26$ Å.

Таблица 4.28

Цеолит N-A [95]

hkl	*d*, Å	*I*
100	12,08	100
110	8,55	60
111	6,99	45
200	6,05	5
210	5,41	8
211	4,94	6
220	4,28	11
221	4,03	59
300	—	—
310	3,83	7
311	3,65	68
320	3,36	24
400	—	—
322	2,93	36
410	—	—
330	2,85	11
331	—	—
420	2,710	5
421	2,644	5
332	2,583	15
422	2,474	5
430	2,423	3
500	—	—
431	2,375	0,6
510	—	—
511	2,333	2
333	—	—
520	2,250	0,5
432	—	—
521	2,211	4
440	2,141	6
441	2,111	1,3
522	—	—
530	2,078	2
433	—	—
531	2,049	1
442	2,019	8
610	1,992	0,2
611	1,966	1,0
532	—	—
620	—	—
621	1,892	5
540	—	—
443	—	—
541	1,870	5

Таблица 4.29

Цеолит P-A [133]

d, Å	*I*
12,2	100
8,60	89
7,07	57
5,48	35
4,99	5
4,33	16
4,08	57
3,87	8
3,69	81
3,54	5
3,40	32
3,28	68
2,96	92
2,89	22
2,74	16
2,68	11
2,62	49
2,50	11
2,45	8
2,36	5
2,24	3
2,17	14
2,14	8
2,10	5
2,07	5
2,05	14
2,02	2
1,92	12
1,89	7
1,85	5
1,83	5
1,73	18

Таблица 4.30

Цеолит α [97]

d, Å	*I*
12,03	68
8,51	69
6,94	70
6,00	8
5,38	26
4,91	5
4,26	38
4,02	86
3,80	9
3,63	100
3,34	63
3,21	64
3,01	2
2,91	87
2,83	25
2,68	10
2,62	10
2,56	35
2,45	8
2,40	2
2,36	4
2,31	7
2,19	5
2,12	11
2,09	3
2,06	4
2,030	3
2,003	19
1,953	3
1,877	9
1,854	9
1,812	2
1,791	22
1,711	2
1,699	21
1,650	16
1,635	4
1,592	12
1,565	9
1,539	1
1,491	2
1,479	3
1,470	1
1,463	3
1,453	3

Таблица 4.31

Цеолит Li-A [18]

d, Å	*I*
6,42	о. с.
5,21	ср. сл.
4,29	о. с.
4,06	о. сл.
3,27	о. сл.
3,15	о. с.
3,03	о. с.
2,490	с.
2,392	сл.
2,326	ср.
2,243	о. сл.
2,173	ср. сл.
2,042	сл.
1,952	ср. сл.
1,868	о. сл.
1,754	ср.
1,725	ср. сл.
1,556	сл.
1,524	ср. сл.
1,474	ср.
1,445	о. сл.
1,405	ср. сл.
1,371	о. сл.
1,348	о. сл.
1,327	о. сл.
1,300	о. сл.
1,270	сл.
1,244	о. сл.

Таблица 4.32

Цеолит P-B (P) [133]

d, Å	*I*
7,08	58
5,01	58
4,96	45
4,44	7
4,10	57
4,04	17
3,53	5
3,34	6
3,20	100
3,13	57
2,71	37
2,68	38
2,66	22
2,53	8
2,20	5
1,98	6
1,68	7

Таблица 4.33

Цеолит P-C [133]

d, Å	*I*
5,64	80
4,87	16
3,68	6
3,44	100
3,27	3
2,93	45
2,81	6
2,70	14
2,51	13
2,37	8
1,91	8
1,87	5
1,75	12
1,72	3
1,70	3

Таблица 4.34

Синтетический цеолит типа клиноптилолита [33]

d, Å	*I*
8,85	с.
7,76	ср.
3,95	о. с.
3,41	ср.
3,12	сл.
2,96	ср.
2,80	сл.
2,73	сл.
2,56	сл.
2,43	сл.

Таблица 4.35

Цеолит D [76]

d, Å	*I*
9,42	66
6,89	67
5,59	15
5,03	62
4,33	62
3,98	27
3,89	23
3,60	12
3,45	39
3,19	15
2,94	100
2,69	9
2,61	38
2,30	16
2,09	22
1,81	29
1,73	23

Таблица 4.36

Цеолит Ca-D [26]

hkl	*d*, Å	*I*
200	6,82	ср.
211	5,56	о. с.
220	4,82	ср.
321	3,63	ср.
400	3,40	о. с.
004	3,37	с.
332	2,90	с.
323	2,89	ср.
431,	2,66	сл.
510	—	—
521	2,47	сл.
440	2,40	сл.
619,	2,20	о. сл.
532	—	—
640	1,88	о. сл.
633	1,85	о. сл.
—	1,72	о. сл.

[a] $a = 13,62$ Å.

Таблица 4.37

Цеолит Na-D [37]

d, Å	*I*
13,53	40
10,24	—
9,06	50
6,57	55
6,39	—
6,08	—
5,80	15
5,05	—
4,83	—
4,52	25
—	—
4,15	—
4,00	60
3,84	—
3,76	—
—	—
—	—
3,53	—
3,47	100
—	—
3,39	—
3,29	—
3,22	—
3,16	—

Таблица 4.38

Цеолит Sr-D [a] [88]

hkl	*d*, Å	*I*
200	9,49	75
020	7,07	20
101	6,96	15
011	6,61	55
310	5,77	15
211	5,43	5
121	4,96	15
400	4,76	15
031	3,99	45
420	3,94	35
411	3,86	25
330	3,78	50
022	3,74	10
510,	3,67	30
231	—	—
112	3,555	10
040	3,536	90
202	3,483	100
501	3,3389	15
240	3,313	20
141	3,142	55
521	3,058	45
530	2,960	25
402	2,938	25
620	2,897	35

[a] Ромбическая элементарная ячейка: $a = 19,01$ Å, $b = 14,13$ Å, $c = 7,48$ Å.

Таблица 4.39

Цеолит E [77]

d, Å	*I*
9,53	100
7,13	16
5,47	8
4,23	18
3,86	6
3,54	4
3,46	12
3,41	4
3,34	5
3,14	14
3,08	10
3,00	18
2,86	23
2,63	7
2,30	8
2,23	9
1,89	4
1,89	4
1,67	5
1,62	3
1,48	3

Таблица 4.40

Цеолит Ca-E [a] [26]

hkl	*d*, Å	*I*
200	6,80	ср.
211	5,54	о. с.
220	4,80	ср.
321	3,63	сл.
400	3,40	о. с.
332	2,90	о. с.
431	2,67	ср.
521	2,48	ср.
440	2,40	сл.
116	2,21	сл.
640	1,88	сл.
633	1,85	сл.
—	1,68	сл.
—	1,58	сл.

[a] Тетрагональная элементарная ячейка: $a = 13{,}62$ Å, $c = 13{,}56$ Å.

Таблица 4.41

Цеолит K-E [22]

hkl	*d*, Å	*I*
211	5,67	о. о. с.
220	4,92	ср.
400	3,46	о. о. с.
332	2,94	о. с.
431,	2,68	ср.
510	—	—
521	2,51	ср. с.
440	2,42	ср.
611,	2,22	ср. с.
532	—	—
640	1,90	с.
721,	1,87	ср. с.
633,	—	—
552	—	—
732	1,74	о. с.
651	—	—
932,	1,41	с.
763	—	—
10,1,1	1,36	с.
772	—	—

Таблица 4.42

Цеолит (TMA, Na)-E [107]

hkl	*d*, Å	*I*
100	11,58	о. сл.
101	9,21	о. с.
002	7,64	сл.
110	6,66	о. с.
102	6,38	ср. сл.
201	5,39	ср. сл.
103	4,60	ср.
211	4,19	ср. с.
300	3,83	ср.
212	3,78	с.
104	3,62	ср. с.
220	3,32	ср. сл.
310	3,182	сл.
311	3,120	о. сл.
222	3,042	о. сл.
312	2,942	ср. сл.
214	2,864	ср.
401	2,825	ср. с.
402	2,687	ср.
321	2,597	о. сл.
410	2,506	ср.
323	2,335	о. сл.
404	2,293	о. сл.
413	2,248	о. сл.
330	2,211	ср. сл.
324	2,166	о. сл.
306	2,119	ср.
422	2,086	о. сл.
316	1,988	сл.
504	1,968	о. сл.

Таблица 4.43

Цеолит F [a] [73]

hkl	*d*, Å	*I*
002	6,948	100
111	6,506	11
301	3,347	21
302	3,086	56
132	2,964	72
321	2,809	39
403	2,252	8
008	1,738	6
611	1,685	6
620	1,637	5

[a] $a = 10{,}36$ Å, $c = 13{,}90$ Å.

Таблица 4.44

Цеолит Sr-F [88]

d, Å	*I*
11,91	ср. с.
9,40	сл.
7,65	о. сл.
6,93	о. сл.
5,95	о. о. сл.
5,54	о. сл.
5,14	сл.
4,99	с.
4,53	ср. сл.
4,32	ср.
4,12	с.
3,98	ср.
3,89	о. сл.
3,54	ср. сл.
3,46	ср. с.
3,32	сл.
3,19	сл.
2,99	с.
2,93	ср. с.
2,87	ср.
2,675	ср. с.
2,608	с.
2,302	ср.
2,091	ср. с.
2,050	о. о. сл.
1,947	о. о. сл.
1,912	о. о. сл.
1,801	ср.
1,727	с.
1,694	сл.

Таблица 4.45

Синтетический цеолит типа ферриерита [39]

d, Å	*I*
13,8	10 [а]
10,7	10 [б]
9,57	100
7,12	20
6,70	20
5,68	40
4,54	10
4,00	80
3,76	60
3,66	40
3,57	50
3,49	70
3,40	60
3,33	10
3,22	40
3,15	40
2,06	20
2,91	50
2,69	10
2,57	10

[а] Примесь морденита.
[б] Широкая линия.

Таблица 4.46

Цеолит G [а] [22]

K-G (1)		K-G (4)		K-G (6)	
d, Å	*I*	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*
9,47	ср. с.	9,45	ср. с.	9,38	ср. с.
				8,02	ср.
6,90	ср.	6,94	ср.	7,00	ср. сл.
		5,55	о. о. сл.	5,60	ср. сл.
5,22	ср.	5,24	ср.	5,11	ср.
		4,78	о. о. сл.	4,66	сл.
4,32	с.	4,32	с.	4,34	с.
3,97	ср. с.	3,95	ср. с.	3,92	ср. с.
3,70	сл.	3,68	ср. сл.	3,61	ср.
3,46	сл.	3,45	ср. сл.	3,47	ср. сл.
3,11	ср. сл.	3,18	ср. сл.	3,21	ср. сл.
2,93	о. о. с.	2,93	о. о. с.	2,93	о. о. с.
2,80	ср.	2,79	ср. сл.		
2,59	с.	2,59	ср. с.	2,61	ср.
2,29	с.	2,29	ср. с.	2,31	ср. сл.
2,19	ср. с.	2,17	ср.		
2,09	ср.	2,10	ср. сл.	2,10	ср. сл.
1,90	сл.	1,89	о. сл.	1,86	сл.
1,84	ср.	1,84	ср. сл.	1,82	ср.
1,75	о. сл.				
1,71	с.	1,71	ср. с.	1,73	ср.
1,63	ср.	1,64	ср.	1,65	ср. сл.
1,57	ср. с.	1,57	ср. сл.	1,56	ср. сл.
		1,52	ср. сл.	1,52	сл. сл.
1,48	сл.	1,48	сл.	1,49	сл.
1,45	сл.				

[а] Обозначения, соответствующие приведенным в скобках цифрам, см. в табл. 4.11.

Таблица 4.47

Цеолит P-G [133]

d, Å	*I*
9,46	100
6,97	21
5,61	17
5,10	21
4,72	10
4,53	5
4,36	74
4,15	7
4,02	9
3,90	43
3,62	28
3,48	16
3,25	12
3,14	10
2,95	95
2,92	53
2,71	9
2,64	19
2,54	14
2,33	9
2,11	7
1,89	8
1,82	14
1,73	12

Таблица 4.48

Цеолит Sr-G [88]

d, Å	*I*
9,43	ср.
6,80	ср.
5,54	ср.
5,12	ср.
4,48	о. о. сл.
4,37	о. сл.
4,30	ср. с.
3,95	ср.
3,68	сл.
3,21	сл.
3,12	ср.
2,95	о. сл.
2,91	с.
2,82	о. о. сл.
2,78	о. сл.
2,74	о. о. сл.
2,54	ср.
2,28	сл.
2,09	ср. сл.
1,81	ср. сл.
1,71	ср. сл.

Таблица 4.49

Цеолит Ba-G [a] [90]

hkl	*d*, Å	*I*
100	16,15	с.
111	9,35	о.о.сл.
102	8,10	о.о.сл.
200	7,53	ср.
210	6,83	ср. сл.
103	5,85	о. сл.
220	5,38	сл.
203	4,85	сл.
004	4,72	сл.
204	3,95	о. с.
322	3,84	сл.
005	3,75	о. сл.
323	3,49	ср.
421	3,32	ср.
403	3,23	ср.
422	3,19	ср.
225	3,08	с.
206	2,92	с.
216	2,874	о. сл.
325	2,817	о. сл.
424	2,753	о. сл.
	2,690	с.
	2,635	ср. сл.
	2,502	сл.
	2,447	ср. сл.

[a] Тетрагональная элементарная ячейка: $a = 15{,}16$ Å, $c = 18{,}89$ Å.

Таблица 4.50

Цеолит H [a] [66, 75]

hkl	*d*, Å	*I*
001	13,33	64
100	11,65	100
110	6,86	62
111	6,03	11
201	5,28	38
112	4,75	8
003	4,46	9
210	4,41	8
202	4,31	16
211	4,20	23
300	3,96	48
301	3,72	17
220	3,37	16
310	3,27	18
104	3,17	25
311	3,14	22
222	3,00	31
400	2,92	94
320	2,68	17
402	2,67	25
321	2,63	8
105	2,59	44
410	2,55	15
224	2,34	7
500	2,33	17

[a] Гексагональная элементарная ячейка: $a = 13{,}47$ Å, $c = 13{,}25$ Å.

Таблица 4.51

Цеолит Li-H [18]

d, Å	*I*
9,84	ср.
8,39	ср. сл.
8,10	сл.
6,68	ср. с.
5,83	сл.
4,88	ср. с.
4,55	о. сл.
4,27	с.
3,97	о. сл.
3,78	сл.
3,58	ср. сл.
3,49	сл.
3,40	ср. сл.
3,32	ср. сл.
3,08	о. сл.
2,97	сл.
2,80	сл.
2,66	сл.
2,52	ср.
2,38	о. о. сл.
2,02	о. сл.
1,87	сл.

Таблица 4.52

Гейландит [81]

d, Å	*I*
9,03	80
7,97	38
6,84	29
5,25	37
5,13	45
4,65	40
4,37	20
3,97	130
3,91	58
3,72	18
3,56	30
3,46	31
3,42	43
3,40	33
3,32	23
3,17	39
3,12	31
3,07	26
2,97	61
2,80	30
2,73	20
2,53	10
2,43	8

Таблица 4.53

Цеолит HS [a] [35]

hkl	*d*, Å	*I*
110	6,28	80
200	4,44	30
210	3,97	5
211	3,63	100
220	3,13	5
310	2,81	60
222	2,56	80
321	2,37	30
330, 411	2,90	80
420	1,99	5
332	1,888	9
422	1,814	30
501, 431	1,737	40
521	1,623	5
440	1,573	30
530, 433	1,523	30
442	1,480	30
600		
532, 611	1,439	30
620	1,402	5
541	1,371	30

[a] $a = 8,86$ Å.

Таблица 4.54

Цеолит Ca-I [a] [26]

hkl	*d*, Å	*I*
022	4,63	ср.
312	3,50	ср.
322, 332	3,19	сл.
204, 024	2,94	ср.
412, 142	2,85	ср.
242, 422	2,67	ср.
—	2,25	сл.
—	2,17	сл.
—	1,76	о. сл.
—	1,62	о. сл.

[a] Ромбическая элементарная ячейка.

Таблица 4.55

Цеолит Sr-I [88]

d, Å	*I*
5,60	с.
4,87	ср. сл.
3,68	о. сл.
3,44	о. с.
2,93	с.
2,806	о. сл.
2,691	ср.
2,509	ср.
2,423	ср.
2,227	ср.
1,906	ср. с.
1,757	ср. с.
1,719	о. сл.
1,695	о. сл.
1,596	ср. сл.
1,415	ср. с.
1,360	ср. с.

Таблица 4.56

Цеолит J [a] [68]

hkl	*d*, Å	*I*
101	5,862	54
111	5,570	11
200	4,770	32
—	4,725	16
120	4,271	15
112	3,995	51
122	3,231	46
300	3,186	4
103	3,128	93
301	3,033	40
130	3,002	41
113	2,970	36
131	2,890	100
—	2,870	61
—	2,681	14
—	2,662	20
—	2,644	25
—	2,614	11
—	2,580	23
—	2,329	14
—	2,296	8
—	2,188	14
—	2,146	6
—	2,085	4
—	2,043	6
—		

[a] Тетрагональная элементарная ячейка: $a = 9,56$ Å, $c = 9,92$ Å.

Таблица 4.57

Цеолит Ba-J [90]

d, Å	*I*
11,39	с.
10,53	о. сл.
10,22	сл.
7,39	ср.
7,04	сл.
6,23	ср.
6,08	о. сл.
5,84	ср.
5,73	ср. сл.
5,63	о. сл.
4,79	ср.
4,58	с.
4,52	с.
4,30	о. сл.
4,19	сл.
4,08	сл.
4,02	ср. с.
3,97	ср.
3,91	ср. с.
3,81	ср.
3,70	сл.
3,56	ср. с.
3,51	с.
3,45	с.
3,28	сл.
3,20	сл.
3,16	сл.
3,12	о. с.

Таблица 4.58

Цеолит Ca-J [a] [26]

hkl	*d*, Å	*I*
020	8,89	с.
210	6,88	с.
	5,54	ср. сл.
002	4,89	с.
040	4,48	сл.
022	4,31	ср. сл.
240	3,87	с.
330		
312	3,44	о. с.
042	3,33	сл.
	3,25	сл.
	3,20	ср. с.
	2,91	ср. сл.
	2,85	ср.
	2,78	сл.
	2,68	ср.
	2,50	ср.
	2,41	сл.
	2,21	о. сл.
	2,09	о. сл.
	1,86	о. сл.
	1,77	сл.
	1,77	сл.

[a] Приблизительно ромбическая элементарная ячейка: $a = 15{,}0$ Å, $b = 17{,}0$ Å, $c = 10{,}25$ Å, $\beta \approx 90°$.

Таблица 4.59

Цеолит Ba-K [90]

d, Å	*I*
10,59	ср. с.
7,39	ср. сл.
6,87	сл.
6,07	ср. с.
5,58	ср. с.
5,29	сл.
5,08	сл.
4,72	ср.
4,59	ср. с.
4,30	ср. с.
4,21	ср. с.
3,89	сл.
3,67	о. сл.
3,53	ср. с.
3,49	ср.
3,45	сл.
3,34	о. сл.
3,29	ср. сл.
3,16	с.
3,06	сл.
3,03	ср. с.
2,94	ср.
2,88	о. сл.
2,79	ср. сл.
2,72	ср.
2,648	сл.
2,613	ср. сл.
2,553	сл.
2,493	ср.

Таблица 4.60

Цеолит L и его ионообменные формы [a] [11, 69]

hkl	*d*, Å	*I*					
		L [a]	BaL	CaL	Ce^{3+}L	MgL	NaL
100	15,8	100	100	100	100	100	100
200	7,89	14	38	10	38	12	9
001	7,49	15	62	31	94	24	25
201	5,98	25	56	33	94	29	21
111	5,75	11	31	18		16	14
220	4,57	32	69	37	75	33	34
310	4,39	13	38	16	63	12	13
301	4,33	13	38	29	69	22	23
221	3,91	30	56	33	81	39	34
311	3,78	13	13	12	38	14	12
320	3,66	19	50	22	56	20	16
410	3,48	23	62	22	50	24	25
321	3,26	14	25	22	25	20	21
212	3,17	34	100	47	88	51	46
330, 302	3,07	22	50	22	63	29	29
420	3,02	15	38	10	25	12	11
222	2,91	23	62	31	81	29	29
600	2,65	19	44	16	69	22	21
430	2,62	8	31	8	38	14	11

[a] Гексагональная элементарная ячейка:
$a = 18{,}4$ Å, $c = 7{,}5$ Å.

BaL: L обменен на Ba, степень обмена = 0,73 экв./Al.
CaL: L обменен на Ca^{2+}, 0,71 экв./Al.
CeL: L обменен на Ce^{3+}, 0,28 экв./Al.
MgL: L обменен на Mg^{2+}, 0,39 экв./Al.
NaL: L обменен на Na^{+}, 0,41 экв./Al.

Таблица 4.61

Цеолит Ca-L [a] [26]

hkl	*d*, Å	*I*
110	7,14	о. с.
002	4,96	ср. с.
211	4,14	с.
112	4,07	сл.
311	3,24	ср.
103	3,14	о. с.
213	2,67	ср. с.
400	2,56	о. сл.
303	2,33	о. сл.
323	2,12	о. сл.
422	2,07	о. сл.
005	1,98	о. сл.
314	1,94	о. сл.
215	1,81	о. сл.
440	1,78	ср. сл.
522	1,74	о. сл.
433	1,71	сл.
600	1,67	о. сл.
610	1,65	о. сл.
800	1,26	сл.

[a] Тетрагональная элементарная ячейка:
$a = 10{,}01$ Å, $c = 9{,}89$ Å.

Таблица 4.62

Цеолит P-L [133]

d (Å)	*I*
16,0	100
8,00	4
7,55	8
6,09	18
5,86	4
4,65	29
4,47	9
4,37	6
3,96	28
3,68	9
3,51	19
3,32	15
3,22	31
3,09	24
3,05	5
2,93	28
2,88	4
2,82	4
2,69	24
2,53	9
2,50	4
2,46	4
2,44	5
2,32	3
2,30	3
2,22	9
2,06	3
1,96	2
1,88	6

Таблица 4.63

Цеолит лосод [a] [162]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
100	11,1067	10	231	2,6996	70
			401		
101	7,6383	35	321	2,6726	27
110	6,4284	83	004	2,6341	41
200	5,5930	3	321	2,4917	2
201	4,9334	6	402	2,4692	17
102	4,7500	74	114	2,4384	1
			410		
210	4,2213	14	204	2,3824	1
112	4,0768	3	313	2,3275	1
211	3,9163	54	214	2,2368	1
202	3,8298	6	403	2,1885	3
300	3,7231	80	304	2,1504	34
301	3,5188	8	502	2,0579	5
103	3,3442	12	404	1,9191	5
212	2,2933	100	215	1,8879	4
220	3,2255	10	512	1,8700	5
310	3,0977	7	324	1,8379	2
			430		
203	2,9732	25	423	1,8112	1
311					
400	2,7934	17			

[a] Гексагональная элементарная ячейка: $a = 12{,}906$ Å, $c = 10{,}541$ Å.

Таблица 4.64

Цеолит M [a] [70]

hkl	*d*, Å	*I*
111	7,003	18
200	6,559	6
112	4,513	8
221	4,245	21
301	3,9918	3
003	3,5093	6
203	3,0956	100
213	2,9756	16
421	2,8286	15
500	2,6099	27
530	2,2621	5
314	2,2294	5
611	2,1251	14

[a] Тетрагональная элементарная ячейка: $a = 13{,}12$ Å, $c = 10{,}48$ Å.

Таблица 4.65

Цеолит Ba-M [90]

d, Å	*I*
8,24	о. с.
7,56	о. сл.
7,18	с.
7,03	сл.
6,39	о. с.
6,11	о. сл.
5,02	ср. с.
4,29	ср. с.
4,10	с.
4,06	с.
4,03	с.
3,89	ср.
3,66	сл.
3,57	о. о. сл.
3,52	сл.
3,46	ср. сл.
3,23	с.
3,19	ср. сл.
3,16	ср. с.
3,12	о. с.
3,07	ср.
2,91	ср. с.
2,838	сл.
2,745	сл.
2,724	с.
2,674	с.
2,668	с.
2,624	сл.
2,557	сл.

Таблица 4.66

Цеолит Sr-M [88]

d, Å	*I*
13,56	ср. сл.
9,10	ср.
6,63	ср.
6,43	сл.
6,07	о. сл.
5,86	ср.
4,76	ср. сл.
4,55	ср.
4,32	о. сл.
4,18	ср.
4,00	ср. с.
3,84	о. сл.
3,76	сл.
3,64	сл.
3,48	с.
3,40	ср. с.
3,23	с.
3,04	ср. сл.
2,92	с.
2,69	ср. сл.
2,563	ср. с.
2,523	ср. с.
2,182	сл.
2,090	сл.
1,886	сл.
1,821	сл.
1,798	о. сл.
1,705	о. сл.
1,638	о. сл.

Таблица 4.67

Синтетический Li-морденит [9]

d, Å	*I*
13,5	30
10,3	10
9,02	75
6,50	40
6,32	15
5,98	10
5,75	25
5,05	2
4,80	2
4,49	45
3,97	60
3,80	20
3,73	10
3,45	60
3,37	50
3,20	100
3,13	10

Таблица 4.68

Синтетический широкопористый Na-морденит [a] [9, 159]

d, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
13,4	40	110	13,59	ср. с.
10,2	10	020	10,25	сл.
9,02	70	200	9,072	с.
6,50	50	111	6,584	с.
6,32	30	130	6,371	ср. сл.
6,02	10	021	6,056	ср. сл.
5,75	20	201	5,782	ср. сл.
5,03	2	221	5,039	сл.
4,84	2	131	4,861	сл.
4,50	35	330	4,512	ср. с.
4,12	5	041	4,210	о. сл.
3,97	70	420	4,119	о. сл.
3,81	15	150	4,077	о. с.
3,73	10	241	3,830	ср.
3,52	10	002	3,746	ср. сл.
3,45	100	112	3,640	сл.
3,37	60	510	3,561	о. сл.
3,28	10	022	3,521	о. сл.
3,21	55	202	3,486	о. с.
3,13	10	060	3,410	о. сл.
		350	3,382	с.
		222	3,272	сл.
		530	3,150	с.

[a] Ромбическая элементарная ячейка: $a = 18{,}1$ Å, $b = 20{,}4$ Å, $c = 7{,}5$ Å.

Таблица 4.69

Синтетический Na, Li-морденит [9]

d, Å	*I*
13,5	40
10,2	10
9,02	80
6,51	50
6,32	25
6,01	10
5,75	25
5,03	2
4,82	5
4,50	40
4,11	5
3,96	70
3,80	10
3,72	10
3,52	5
3,44	100
3,37	65
3,28	10
3,20	65
3,13	10

Таблица 4.70

Цеолит N [100]

hkl	*d*, Å	*I*
111	21,66	41
220	13,17	68
311	11,19	73
400	9,30	50
333	7,14	14
511	—	—
440	6,57	100
531	6,27	36
620	5,86	23
533	5,66	16
553	4,83	27
731	—	—
644	4,52	14
820	—	—
660	4,36	20
822	—	—
842	4,06	89
844	3,78	57
10, 0, 0	3,72	80
860	—	—
951	3,57	23
773	—	—
953	3,48	20
10, 4, 2	3,38	20
775	3,347	41
11, 1, 1	—	—
10, 6, 2	3,139	41

[a] Кубическая элементарная ячейка: $a = 37{,}2$ Å.

Таблица 4.71

Цеолит Ba-N [91]

d, Å	*I*
7,1	ср.
5,6	ср. с.
5,2	ср. с.
4,5	сл.
4,35	о. сл.
3,50	ср.
3,40	с.
3,15	ср. сл.
2,92	ср. с.
2,84	сл.
2,79	сл.
2,69	сл.
2,59	сл.
2,57	ср. с.
2,44	ср.
2,40	сл.
2,33	сл.
2,24	ср.
2,230	сл.
2,165	сл.
2,078	ср. сл.
2,051	ср. сл.
2,020	ср. сл.
1,917	сл.
1,893	ср.
1,845	ср. сл.
1,823	сл.
1,762	ср. сл.

Таблица 4.72

Цеолит ТМА-Ω [160]

hkl	*d*, Å	*I*
100	15,95	20
110	9,09	86
200	7,87	21
101	6,86	27
210	5,94	32
201	5,47	6
300	5,25	8
	5,19	
211	4,695	32
400	3,909	11
002	3,794	58
102	3,708	30
320	3,620	25
112	3,516	53
410	3,456	20
500	3,13	38
302	3,074	21
	3,02	
501	2,911	36
600	2,640	6
103	2,488	6
601		
332	2,342	17
303	2,272	6
440		
432	2,139	5

[a] Гексагональная элементарная ячейка: $a = 18{,}24$ Å, $c = 7{,}60$ Å.

Таблица 4.73

Цеолит ТМА-«Оффретит» [104]

d, Å	*I*
11,45	100
7,54	16,5
6,63	55,2
6,30	9,9
5,74	15,0
4,57	26,5
4,34	43,3
3,76	89,2
3,59	43,0
3,31	18,6
3,15	17,4
2,93	9,5
2,85	79,7
2,68	19,1
2,51	13,8

Таблица 4.74

Цеолит P_c [47]

hkl	*d*, Å	*I*
110	7,10	55
200	5,01	35
211	4,10	55
310	3,16	100
321	2,67	55
400	2,52	5
411	2,36	7
330		
422	2,054	5
510	1,965	10
431		
440	1,771	7
530	1,719	7
433		
600	1,667	7
422		

Таблица 4.75

Цеолит P_t [52]

hkl	*d*, Å	*I*
110	7,132	85
101	7,047	83
111	5,776	5
200	5,048	51
002	4,914	26
102	4,420	8
211	4,108	94
112	4,049	22
202	3,527	4
212	3,328	18
310	3,194	100
103	3,117	64
311	3,036	10
113	2,979	5
302	2,776	3
203	2,750	5
321	2,694	46
312	2,679	28
213	2,653	21
400	2,531	6
322	2,435	5
104	2,387	4
420	2,257	2
402		
421	2,206	2
214	2,159	2
422	2,055	1
510	1,982	2
413	1,966	2
105	1,929	1

Таблица 4.76

Цеолит P-(Cl) [140]

d, Å	*I*
13,29	о. о. с.
9,37	ср. сл.
4,99	—
4,66	ср.
4,40	о. сл.
4,17	о. с.
3,98	сл.
3,81	с.
3,65	ср.
3,30	о. сл.
3,19	с.
3,10	о. сл.
3,02	о. о. с.
2,94	о. о. сл.
2,87	о. сл.
2,80	с.
2,74	о. о. сл.
2,69	ср.
2,58	о. о. сл.
2,53	с.
2,49	сл.
2,45	о. о. сл.
2,36	о. сл.
2,32	сл.

Таблица 4.77

Цеолит Q [a] [71]

hkl	*d*, Å	*I*
100	13,514	47
003	11,748	100
005	6,9975	3
200	6,7479	7
210	6,0382	11
220	4,7678	4
206	4,4328	8
303	4,2025	17
321	3,7277	17
226	3,6957	5
400	3,3759	16
410	3,2749	21
403	3,2456	8
404	3,1485	26
421	3,0089	39
423	2,9252	27

[a] Тетрагональная элементарная ячейка: $a = 13{,}5$ Å, $c = 35{,}2$ Å.

Таблица 4.78

Цеолит Q-(Br) [140]

d, Å	*I*
13,32	о. о. с.
9,40	ср.
5,92	о. о. с.
5,41	о. о. сл.
5,01	о. сл.
4,41	ср.
4,19	ср.
3,82	с.
3,67	сл.
3,31	о. сл.
3,20	о. с.
3,12	о. сл.
3,03	о. о. с.
2,88	ср.
2,82	о. с.
2,70	—
2,70	о. сл.
2,64	с.
2,59	о. сл.
2,54	с.
2,50	о. сл.
2,45	о. сл.
2,37	о. сл.
2,33	ср.

Таблица 4.79

Цеолит Sr-Q [a] [88]

hkl	*d*, Å	*I*
011	7,80	5
020	6,91	25
200	6,28	15
111	5,85	95
112	4,74	80
220	4,65	40
211	4,30	45
031	4,16	25
131		
302	3,93	10
131	3,76	30
040	3,48	5
032	3,30	20
041	3,26	70
231	3,231	5
400	3,137	10
330	3,105	35
421	3,030	100
222	2,928	60
113	2,76	20
050		
413	2,735	20
232	2,650	25

[a] Моноклинная элементарная ячейка: $a = 13{,}48$ Å, $b = 13{,}86$ Å, $c = 10{,}10$ Å, $\beta = 111°41'$.

Таблица 4.80

Цеолит R [50]

d, Å	*I*
9,51	88
6,97	35
5,75	16
5,61	26
5,10	45
4,75	12
4,37	78
4,13	12
4,02	14
3,92	35
3,80	16
3,63	41
3,48	25
3,34	12
3,21	18
3,13	12
2,95	100
2,89	16
2,80	14
2,71	14
2,66	10
2,62	25
2,53	22
2,39	10
2,14	6
2,10	14
1,93	10
1,89	10
1,82	18

Таблица 4.81

Цеолит P-R [133]

d, Å	*I*
9,46	100
6,94	29
5,59	10
5,09	32
4,72	9
—	—
4,35	76
4,11	5
4,00	8
3,90	24
3,63	32
3,47	16
3,25	10
—	—
2,94	82
—	—
2,71	5
2,62	11
2,53	8
2,32	5
2,10	8
1,89	8
1,82	9
1,73	6

Таблица 4.82

Цеолит Sr-R [88]

d, Å	*I*
9,04	ср.
7,99	ср.
5,28	ср. сл.
5,12	ср. с.
4,66	сл.
4,37	сл.
3,98	о. с.
3,92	сл.
3,84	о. сл.
3,73	о. сл.
3,58	ср. сл.
3,44	сл.
3,41	сл.
3,33	сл.
3,18	ср. сл.
3,13	ср. сл.
3,08	о. сл.
2,97	ср. с.
2,80	ср.
2,74	ср.
2,67	о. сл.
2,28	о. сл.
1,96	о. сл.
1,83	о. сл.

Таблица 4.83

Цеолит S [49]

d, Å	*I*
11,88	77
7,73	19
7,16	100
5,96	9
5,03	72
4,50	46
4,12	79
3,97	20
3,44	62
3,305	13
3,236	23
3,973	80
2,858	47
2,693	19
2,603	39
2,126	11
2,089	39
1,910	12
1,809	40
1,722	32

Таблица 4.84

Цеолит T [78]

d, Å	*I*
11,45	100
9,18	4
7,54	13
6,63	54
6,01	2
5,74	6
4,99	2
4,57	8
4,34	45
4,16	3
4,08	2
3,82	16
3,76	56
3,67	1
3,59	30
3,42	2
3,31	16
3,18	12
3,15	18
2,93	11
2,87	38
2,85	45
2,68	11
2,61	2
2,51	8
2,49	13
2,30	2
2,21	6
2,12	5

Таблица 4.85

Цеолит Ba-T [91]

d, Å	*I*	*d*, Å	*I*
7,4	сл.	2,45	ср.
7,2	сл.	2,43	ср. с.
5,2	ср. с.	2,38	ср. сл.
5,0	сл.	2,36	ср. сл.
4,3	ср.	2,35	ср. сл.
4,24	ср. сл.	2,33	ср.
4,20	ср. сл.	2,32	о. сл.
4,16	ср.	2,31	о. сл.
4,00	о. сл.	2,27	сл.
3,79	с.	2,25	ср. сл.
3,70	сл.	2,24	сл.
3,68	с.	2,22	ср.
3,52	ср.	2,18	ср.
3,37	ср. с.	2,15	сл.
3,30	ср. сл.	2,09	сл.
3,22	с.	2,07	сл.
3,18	с.	2,04	сл.
3,15	сл.	2,03	ср.
3,08	сл.	2,02	ср.
3,03	сл.	2,00	ср.
2,98	ср.	1,99	ср. сл.
2,96	ср.	1,97	ср. сл.
2,94	о. сл.	1,96	ср. сл.
2,92	сл.	1,95	сл.
2,88	сл.	1,92	сл.
2,84	сл.	1,89	сл.
2,64	ср.	1,83	ср.
2,63	сл.	1,78	ср.

Таблица 4.86

Цеолит W [a] [72]

hkl	*d*, Å	*I*
200	9,99	20
211	8,17	49
220	7,09	54
321	5,34	28
400	5,01	56
420	4,45	21
332	4,28	35
521	3,64	20
611	3,25	100
532		
620	3,17	75
631	2,95	71
721	2,72	53
633		
552		
642	2,67	12
553	2,60	8
732	2,54	26
651		
644	2,43	9
820		
653	2,40	8
842	2,18	10
10, 3, 1	1,91	5
952		
765		
953	1,86	7

[a] a=20,06 Å.

Таблица 4.87

Цеолит P-W [133]

d, Å	*I*
10,2	18
8,3	42
7,2	61
5,40	17
5,07	29
4,51	27
4,31	23
4,11	19
3,68	18
3,25	71
3,19	100
2,96	45
2,80	16
2,75	39
2,69	18
2,57	23
2,46	10
2,20	8
2,08	4
1,79	5
1,78	6
1,73	8

Таблица 4.88

Цеолиты X [а] и Ca-X [б] [5, 11]

hkl	*d*, Å	*I*	*d*, Å	*I*
111	14,465	100	14,371	100
220	8,845	18	8,792	9
311	7,538	12	7,506	4
331	5,731	18	5,709	16
333	4,811	5	4,793	5
511				
440	4,419	9	4,405	11
531	4,226	1	—	—
620	3,946	4	3,936	2
533	3,808	21	3,800	20
622	3,765	3	3,754	2
444	3,609	1	3,593	2
711	3,500	1	3,486	2
551				
642	3,338	8	3,328	12
731	3,253	1	3,241	3
553				
733	3,051	4	3,041	4
822	2,944	9	2,934	8
660				
751	2,885	19	2,875	6
555				
840	2,794	8	2,783	7
911	2,743	2	2,732	4

[а] Гидратированный NaX, $a = 24{,}93$ Å, Si/Al = = 1,25.

[б] Гидратированный CaX, Ca/Al = 0,84, Si/Al = 1,25.

Таблица 4.89

Цеолит N-X [95]

hkl	*d*, Å	*I*
111	14,42	100
220	8,801	25
311	7,512	20
331	5,720	19
333	4,798	13
511		
440	4,407	8
531	4,217	7
620	3,941	11
533	3,800	32
631	3,679	30
642	3,331	31
733	3,045	9
822	2,937	12
660		
751	2,877	31
555		
840	2,784	12
911	2,731	6
753		
664	2,658	14
844	2,543	3
10, 0, 0; 862	2,492	4
10, 2, 0; 862	2,442	1

Таблица 4.90

Цеолит Y [а] [11, 61]

hkl	*d*, Å	*I*
111	14,29	100
220	8,75	9
311	7,46	24
331	5,68	44
333	4,76	23
511		
440	4,38	35
620	3,91	12
533	3,775	47
444	3,573	4
711	3,466	9
551		
642	3,308	37
731	3,222	8
553		
733	3,024	16
822	2,917	21
660		
751	2,858	48
555		
840	2,767	20
911	2,717	7
753		
664	2,638	19
931	2,595	11

[а] Гидратированный NaY, $a = 24{,}73$ Å, Si/Al = 2,00.

Таблица 4.91

Цеолит N-Y [95]

hkl	*d*, Å	*I*
111	14,28	100
220	8,77	18
311	7,48	17
331	5,688	11
333	4,778	10
440	4,385	7
531	4,195	4
600	4,135	1
442		
620	3,924	7
533	3,786	20
631	3,661	9
711	3,474	1
551		
642	3,316	17
733	3,032	6
822	2,923	8
660		
751	2,866	17
555		
840	2,775	6
911	2,721	2
753		
664	2,646	1
844	2,533	2
10,0,0	2,478	1
860		
10,2,0	2,430	1

Таблица 4.92

Цеолит Z [65]

d, Å	*I*
7,45	о. о. с.
4,78	о. сл.
3,98	ср.
3,47	ср.
3,29	ср.
3,09	о. с.
2,97	с.
2,82	о. с.
2,35	ср. сл.
2,20	сл.
2,11	ср.
1,85	ср.
1,74	ср.
1,68	ср. сл.
1,59	ср.
1,56	ср.

Таблица 4.93

Цеолит Z-21 [59]

d, Å	*I*
21,12	50
12,98	75
11,07	70
9,18	35
8,42	10
7,50	3
7,06	10
6,51	100
6,23	50
5,82	20
5,60	10
5,30	5
5,15	15
4,79	15
4,50	10
4,34	20
4,24	3
4,12	15
4,04	70
3,92	10
3,76	45
3,70	75
3,61	5
3,55	10
3,43	10
3,36	15
3,31	1
3,21	15
3,15	2

Таблица 4.94

Цеолит ZK-4 [a] [96]

hkl	*d*, Å	*I*
100	12,07	100
110	8,57	71
111	7,025	50
210	5,422	23
220	4,275	11
300	4,062	48
311	3,662	59
320	3,390	33
321	3,244	64
410	2,950	60
411	2,862	14
420	2,727	8
421	2,661	4
332	2,593	13
422	2,481	2
430	2,435	1
511	2,341	2
521	2,225	2
440	2,162	2
441	2,120	1
530	2,080	1
531	2,061	1
600	2,033	4
621	1,904	2
541	1,881	1
622	1,885	1
630	1,813	1

Кубическая элементарная ячейка: $a = 12{,}15$ Å.

Таблица 4.95

Цеолит ZK-5 [98]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
110	13,3	18	651		
200	9,41	100	811	2,30	2
220	6,62	6	741		
310	5,93	41	554		
222	5,41	48	822	2,20	3
321	5,03	2	660		
400	4,69	6	831	2,17	2
330	4,41	50	750		
420	4,19	34	743		
332	3,98	22	622	2,14	1
422	3,81	18	910	2,06	3
510	3,66	6	833		
521	3,41	13	842	2,04	2
530	3,21	35	921	2,02	3
433			761		
611	3,02	28	655		
620	2,94	21	830	1,97	1/2
541	2,88	2	851		
622	2,81	26	754		
631	2,75	9	932	1,93	2
543	2,64	11	763		
710			941	1,89	2
550			853		
640	2,59	2	770		
721	2,54	9	10.0.0	1,87	5
633			860		
552					
730	2,45	3			
732	2,37	1			

Кубическая элементарная ячейка: $a = 18{,}7$ Å.

Таблица 4.96

Цеолит ZK-19 [79]

hkl	*d*, Å	*I*
101	8,17	19
002	7,13	88
121	5,37	19
022	5,03 пл.	11
200	4,98	34
103	4,29	12
113	4,13 пл.	7
220	4,08	26
123	3,68	3
141	3,26 пл.	15
301	3,23 пл.	13
024	3,18	100
133		
311	3,15 пл.	16
321	2,94	30
240	2,89	5
105	2,74	23
143		
224	2,685	31
125	2,56	6
323	2,54	4
044	2,51	6
341	2,39	5
016	2,34	7
252		
244	2,24	5
422		

Таблица 4.97

Цеолит ZK-20 [108]

d, Å	*I*
14,2	о. сл.
10,4	ср.
9,5	сл.
8,2	с.
7,7	сл.
6,7	ср.
5,2	с.
4,3	с.
4,1	о. с.
3,86	ср. с.
3,62	сл.
3,48	сл.
3,34	сл.
3,18	с.
3,10	ср.
2,87	ср.
2,81	о. о. с.
2,64	ср.
2,59	о. сл.
2,52	сл.
2,41	ср.
2,23	ср. сл.
2,18	о. сл.
2,14	ср.
2,07	о. сл.
2,04	сл.
1,96	сл.
1,93	сл.
1,90	сл.

Таблица 4.98

Цеолит ZK-21 [138]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
100	12,16	100	511	2,348	6
110	8,65	68	521	2,227	3
111	7,07	63	440	2,154	10
210	5,48	29	441	2,122	4
211	5,02	4	530	2,093	3
220	4,33	15	531	2,061	3
300	4,07	63	600	2,033	9
310	3,86	3	621	1,904	7
311	3,675	83	541	1,881	5
320	3,389	30	622	1,839	2
321	3,264	59	630	1,818	2
410	2,952	77	632	1,740	2
411	2,878	15	710	1,722	14
420	2,732	10	711	1,706	2
421	2,664	5	641	1,674	8
332	2,601	32	721	1,659	2
422	2,491	9	722	1,615	4
430	2,441	4	731	1,586	5
500					
510	2,395	2	650	1,560	5

Таблица 4.99

Цеолит ZSM-2 [34]

hkl	*d*, Å	*I*
002	14,0	83
200	13,8	76
210	12,2	42
310	8,70	47
321	7,34	37
004	7,07	41
400	6,85	8
005	5,63	85
500	5,48	10
430		
510	5,37	16
501		
431		
440	4,86	5
225		
006	4,70	16
530		
600	4,56	7
602	4,34	55
335	4,24	5
425	4,14	35
631	4,04	43
107	3,97	7
227	3,71	11
642	3,66	39
535	3,60	10
650	3,51	4
652	3,40	11
218	3,38	16
733	3,36	8
653	3,28	27
308		
715	3,19	8
555		
527	3,15	41
753	3,01	100
920	2,97	16
760		
726	2,94	18
850	2,90	22
930	2,88	3
852	2,84	5
904	2,79	9
816	2,75	10
746		
3,0,10	2,69	23
952	2,61	6

Таблица 4.100

Цеолит ZSM-3 [63]

d, Å	*I*	*d*, Å	*I*
15,26	62	4,49	5
14,16	124	4,38	51
13,19	26	4,19	14
11,86	4	4,16	6
9,21	2	4,11	13
8,75	44	3,99	1
8,00	3	3,96	2
7,61	9	3,93	7
7,41	32	3,85	14
7,22	7	3,78	19
7,03	15	3,72	23
6,89	2	3,52	1
5,94	4	3,47	10
5,72	37	3,40	10
5,62	25	3,31	42
5,48	6	3,22	16
5,15	4	3,18	17
5,02	7	3,02	60
4,90	3	2,98	11
4,82	2	2,92	31
4,78	2	2,87	10
4,75	18	2,85	8
4,70	1	2,80	9
4,62	3	2,73	11
4,58	1	2,70	11

Таблица 4.101

Цеолит ZSM-4 [101]

d, Å	*I*
16,07	сл.
9,12	с.
7,90	ср.
6,92	ср.
5,99	ср. с.
5,37	о. с.
5,28	сл.
4,70	ср. с.
4,39	о. сл.
3,93	сл.
3,79	с.
3,71	сл.
3,62	сл.
3,52	ср. с.
3,44	сл.
3,15	ср.
3,08	сл.
3,04	сл.
2,92	ср.
2,65	сл.
2,62	сл.
2,52	сл.
2,37	сл.
2,28	сл.
2,14	о. сл.
2,10	о. сл.
2,08	о. сл.
2,03	о. сл.
1,98	сл.

Таблица 4.102

Цеолит ZSM-5 [103]

hkl	*d*, Å	*I*	*hkl*	*d*, Å	*I*
200	11,36	с.	610	3,84	о. с.
210	10,20	ср. с.	611	3,74	о. с.
002	9,90	—	540	3,62	с.
102	9,14	о. сл.	315	3,50	сл.
202	7,54	сл.	630	3,46	сл.
212	7,17	сл.	603	3,33	сл.
311	6,79	о. сл.	632	3,27	о. сл.
302	6,06	сл.	642	3,07	сл.
203	5,77	сл.	513	3,00	ср.
410	5,63	сл.			
411	5,42	о. сл.			
420	5,19	о. сл.			
303	5,05	сл.			
500	4,65	сл.			
430	4,40	сл.			
413	4,30	сл.			
440	4,12	о. сл.			
314					
441	4,04	о. сл.			

Тетрагональная элементарная ячейка: $a = 23{,}2$ Å, $c = 19{,}9$ Å.

Таблица 4.103

Цеолит ZSM-8 [102]

d, Å	*I*
11,1	46
10,0	42
9,7	10
9,0	6
7,42	10
7,06	7
6,69	5
6,35	12
6,04	6
5,97	12
5,69	9
5,56	13
5,36	3
5,12	4
5,01	7
4,60	7
4,45	3
4,35	7
4,25	18
4,07	20
4,00	10
3,85	100
3,82	57
3,75	25
3,71	30
3,64	26
3,59	2

Таблица 4.104

Цеолит ZSM-10 [109]

d, Å	*I*	*d*, Å	*I*
15,85	58	3,87	91
13,92	42	3,64	100
10,22	13	3,54	56
7,87	22	3,47	25
7,55	56	3,42	27
7,04	13	3,32	13
6,29	35	3,22	16
5,96	22	3,16	31
5,46	31	3,10	67
5,25	15	3,04	73
5,06	25	2,89	89
4,50	76	2,73	48
4,41	67	2,69	15
4,32	27	2,57	15

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morey G. W.*, *Ingerson E.*, Econ. Geol., **38**, 607 (1937).
2. *Sand L. B.*, *Roy R.*, *Osborn E. F.*, Econ. Geol., **52**, 169 (1957).
3. *Regis A. J.*, *Sand L. B.*, *Calman C.*, *Gilwood M. E.*, J. Phys. Chem., **64**, 1567 (1960).
4. *Milton R. M.*, пат. США 2882243 (1959).
5. *Milton R. M.*, пат. США 2882244 (1959).
6. *Fyfe W. F.*, J. Geol., **68**, 533 (1960).
7. *Goldsmith J. R.*, J. Geol., **61**, 439 (1953).
8. *Coombs D. S.*, *Ellis A. J.*, *Fyfe W. F.*, *Taylor A. M.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **17**, 53 (1959).
9. *Sand M. L.*, *Coblenz W. S.*, *Sand L. B.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D. C. 1971, p. 127.
10. *Meier W. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 100.
11. *Breck D. W.*, *Flaningen E. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
12. *Barrer R. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 39.
13. *Bungenberg de Jong H. G.*, *Kruyt W. R. (Ed.)*, Colloid Science II, Elsevier, New York, 1949, p. 2.
14. *Zhdanov S. P.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 62.
15. *Schlaepfer M.*, *Niggli P.*, Z. Anorg. Chem., **87**, 52 (1914).
16. *Barrer R. M.*, Chem. Brit, **2**, 9, 380 (1966).
17. *Powell S. T.*, Combustion, **5**, 15 (1933).
18. *Barrer R. M.*, *White E. A. D.*, J. Chem. Soc., **1951**, 1167.
19. *Barrer R. M.*, Discuss. Faraday Soc., **5**, 326 (1949).
20. *Barrer R. M.*, J. Chem. Soc., **1948**, 2158.
21. *Konigsberger J.*, *Muller W. J.*, Z. Anorg. Chem., **104**, 1 (1918).

22. *Barrer R. M., Baynham J. W.*, J. Chem. Soc., **1956**, 2882.
23. *Barrer R. M.*, англ. пат. 574911 (1944).
24. *Barrer R. M.*, J. Chem. Soc., **1948**, 127.
25. *Black J. F.*, пат. США 2442191 (1948).
26. *Barrer R. M., Denny P. J.*, J. Chem. Soc., **1961**, 983.
27. *Курнаков Н. С., Берг Л. Г., Свешникова В. Н.*, Изв. АН СССР, Отд. мат. наук, 1381 (1937).
28. *Свешникова В. М., Кузнецов В. Г.*, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 25 (1946).
29. *Саковов И. Е., Шишаков Н. А.*, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1745. (1963).
30. *Drysdale D. J.*, Amer. Mineral., **56**, 1718 (1971).
31. *Acara N. A.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные данные
32. *Haden W. L., Jr., Dzierzanowski F. J.*, пат. США 3123441 (1964).
33. *Ames L. L., Jr.*, Amer. Mineral., **48**, 1374 (1963).
34. *Ciric J*, пат. США 3411874 (1968).
35. *Barrer R. M., White E. A. D.*, J. Chem. Soc., **1952**, 1561.
36. *Sand L. B.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 71.
37. *Domine D., Quobex J.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 78.
38. *Whittemore D. J., Jr.*, Amer. Mineral, **57**, 1146 (1972).
39. *Сендеров Э. Э.*, Геохимия, **9**, 820 (1963).
40. *Saha P.*, Amer. Mineral., **46**, 859 (1961); Amer. Mineral., **44**, 300 (1959).
41. *Guyer A., Ineichen M., Guyer P.*, Helv. Chim. Acta, **40**, 1603 (1957).
42. *Senderov E. E., Khitarov N. I.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. chem. ser., Vol. 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 149.
43. *Kim K. T., Burley B. J.*, Can. J. Earth. Sci., **8**, 311 (1971).
44. *Ellis A. J.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **19**, 145 (1960).
45. *Ames L. L., Jr., Sand J. B.*, Amer. Mineral., **43**, 476 (1958).
46. *Timfoldgyar A.*, англ. пат. 939617 (1963).
47. *Barrer R. M., Baynham J. W., Bultitude F. W., Meier W. M.* J. Chem. Soc., 195 (1959).
48. *Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M., Reed T. B., Thomas T. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5963 (1956).
49. *Breck D. W.*, пат. США 3054657 (1962).
50. *Milton R. M.*, пат. США 3030181 (1962); англ. пат. 841812 (1960).
51. *Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И.*, Цеолиты, их синтез и условия образования в природе, «Наука», М., 1970.
52. *Taylor A. M., Roy R.*, Amer. Mineral., **49**, 656 (1964).
53. *Pereyron A., Guth J. L., Wey R.*, C. R. Acad. Sci., Ser. D, **272**, 1331 (1971).
54. *Borg I. Y., Smith K. K.*, «Calculated X-Ray Powder Patterns for Silicate Minerals», Geological Society of America Memoir, 122, 1969.
55. *Milton R. M.*, пат. США 3008803 (1961).
56. *Жданов С. П., Бунтарь Н. Н.*, ДАН СССР, **147**, 1118 (1962).
57. *Жданов С. П., Бунтарь Н. Н., Егорова Е. Н.*, ДАН СССР, **154**, 419 (1964).
58. *Guth J. L., Collins P., Wey R.*, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., **93**, 59 (1970).
59. *Duecker H. C., Weiss A., Guerra C. R.*, пат. США 3567372 (1971).
60. *Beard W. C.*, «Molecular Sieve Zeolites», Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 237.
61. *Breck D. W.* пат. США, 3130007 (1964).
62. *Ciric J.*, пат. США 3415736 (1968).
63. *Kokatailo G. T., Ciric J.*, «Molecular Sieve Zeolites», Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 109.

64. *Borer H., Meier W. M.*, «Molecular Sieve Zeolites», Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 122.
65. *Barrer R. M., Baynham J. W.*, пат. США 2972516 (1961).
66. *Жданов С. П., Осепян М. Е.*, ДАН СССР, **157**, 913 (1964).
67. *Barrer R. M., Cole J. F., Sticher H.*, J. Chem. Soc., A, **1968**, 2475.
68. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 3011869 (1961).
69. *Breck D. W.*, пат. США 3216789 (1965).
70. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2995423 (1961),
71. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2991151 (1961).
72. *Milton R. M.*, пат. США 3012853 (1961).
73. *Milton R. M.*, пат. США 2996358 (1961).
74. *Zhdanov S. P.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 62.
75. *Milton R. M.*, пат. США 3010789 (1961).
76. *Breck D. W., Acara N. A.*, англ. пат. 868846 (1961).
77. *Breck D. W., Acara N. A.*, англ. пат. 2962355 (1960).
78. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2950952 (1960).
79. *Kühl G. H.*, Amer. Mineral., **54**, 1607 (1969).
80. *Barrer R. M., McCallum N.*, J. Chem. Soc., **1953**, 4029.
81. *Koizumi M., Roy R.*, J. Geol., **68**, 41 (1960).
82. *Buckner D. A.*, Ph. D. Thesis Univ. of Utah. (1958).
83. *Ames L. L., Sand L. B.*, Amer. Mineral., **43**, 476 (1958).
84. *Hawkins D. B.*, Mat. Res. Bull., **2**, 951 (1967).
85. *Goldsmith J. R., Ehlers E. G.*, J. Geol., **60**, 386 (1952).
86. *Roy D., Roy R.*, Amer. Mineral., **40**, 147 (1955).
87. *Hawkins D. B., Roy R.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **27**, 1047 (1963).
88. *Barrer R. M., Marshall D. J.*, J. Chem. Soc., **1964**, 485.
89. *Barrer R. M., Marshall D. J.*, Amer. Mineral., **50**, 484 (1965).
90a. *Barrer R. M., Marshall D. J.*, J. Chem. Soc., **1964**, 2296.
91. *Barrer R. M., Mainwaring D. E.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1972**, 1259.
92. *Erd R. C., White D. W., Fabrey J. J., See D. E.*, Amer. Mineral. **49**, 831 (1964).
93. *Barrer R. M., Denny P. J.*, J. Chem. Soc., **1961**, 971.
94. *Eugster H. P., Mirnoz J.*, Science, **151**, 683 (1966).
95. *Barrer R. M., Denny P. J., Flanigen E. M.*, пат. США 3308922 (1967).
96. *Kerr G. T.*, J. Inorg. Chem., **5**, 1537 (1966); пат. США 3247195 (1966).
97. *Wadlinger G. T., Rosinski E. J., Plank C. J.*, пат. США 3375205 (1968).
98. *Kerr G. T.*, Science, **140**, 1412 (1963); J. Inorg. Chem., **5**, 1539 (1966).
99. *Wadlinger R. L., Kerr G. T., Rosinski E. J.*, пат. США 3308069 (1967).
100. *Acara N. A.*, пат. США 3414602 (1968).
101. Mobil Oil Corp., англ. пат. 1117568 (1968).
102. Mobil Oil Corp., голландская заявка 7014807 (1971).
103. *Argauer R. J., Landolt G. R.*, пат. США 3702886 (1972).
104. *Rubbin M. K.*, заявка ФРГ 1806154 (1969).
105. *Jenkins E. E.*, пат. США 3578398 (1971).
106. *Whyte T. E., Jr., Wu E. L., Kerr G. T., Venuto P. B.*, J. Catal., **20**, 88 (1971).
107. *Aiello R., Barrer R. M.*, J. Chem. Soc., A, **1970**, 1470.
108. *Kerr G. T.*, пат. США 3459676 (1969).
109. *Ciric J.*, пат. США 3692470 (1972).
110. *Sudo T., Matsuoka M.*, Geochim. Cosmochim. Acta, **17**, 1 (1959).
111. *Howell P. A.*, пат. США 3114603 (1963).
112. *Howell P. A., Acara N. A.*, пат. США 3119660 (1964).
113. *Breck D. W.*, J. Chem. Educ., **41**, 678 (1964).
114. *Flint E. P., Clarke W. F., Newman E. S., Shartsis L., Bishop D. L., Wells L. S.*, J. Res. Nat. Bur. Stand., **36**, 63 (1946).

115. *Nagai S.*, *Suzuki T.*, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 38, 371, B (1935); 38, 732, B (1935); 39, 7, B (1936); 39, 45, B (1936); 39, 96, B (1936); 39, 252, B (1936); 41, 105, B (1938); 41, 167, B (1938); 43, 155, B (1940); 43, 362, B (1940).
116. *Nagai S.*, Yogyo Kyokai Shi, 44, 531 (1936); 45, 605 (1937); 46, 77 (1938).
117. *Brown G.*, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineralogical Society, London, 1961, p. 132.
118. *Howell P. A.*, пат. США 3390958 (1968).
119. *Barrer R. M.*, *Mainwaring D. E.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1972, 2534.
120. *Barrer R. M.*, *Mainwaring D. E.*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1254.
121. *Denk G.*, *Menzel W.*, Z. Anorg. Allg. Chem., 382, 209 (1971).
122. *Bass J. L.*, *Hanju Lee*, J. Mater. Sci., 6, 1039 (1971).
123. *Sticher H.*, *Bach R.*, Helv. Chimica Acta, 52, 543 (1969).
124. *Takahashi H.*, *Nishimura Y.*, Rep. Inst. Ind. Ser., Univ. Tokyo 20, 85—117 (1970).
125. *Goldsmith J. R.*, Mineral Mag., 29, 952 (1952).
126. *Selbin J.*, *Mason R. B.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 222 (1961).
127. *Argauer R. J.*, пат. США 3431219 (1969).
128. *Пионтковская М. А.*, *Шамеко Г. С.*, *Неймарк И. Е.*, Изв. АН СССР, неорг. матер., 6, 794 (1970); *Пионтковская М. А.*, *Шамеко Г. С.*, *Неймарк И. Е.*, Изв. АН СССР, неорг. матер., 6, 1151 (1970).
129. *Young D. A.*, пат. США 3329480 (1967), 3329481 (1967).
130. *Ермоленко П. Ф.*, *Панасевич-Коляда Л. В.*, в сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», «Наука», стр. 171—178, 1965.
131. *Barrer R. M.*, *Marshall D. J.*, J. Chem. Soc., 1965, 6616.
132. *Wacks K.*, пат. ФРГ 1204642 (1965); пат. ФРГ 1174749 (1964).
133. *Flanigen E. M.*, *Grose R. M.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. chem. ser. Vol. 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 76.
134. *Birle J. D.*, *Knowles C. R.*, *Smith J. V.*, в печати.
135. *Kuhl G. H.*, Molecular Sieve Zeolites, Society of Chemical Industry, London, 1967, p. 85.
136. *Kühl G. H.*, Molecular Sieve Zeolites. Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 63.
137. *Kuhl G. H.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3261 (1971).
138. *Kuhl G. H.*, Inorg. Chem., 10, 2488 (1971); *Kuhl G. H.*, пат. США 3355246 (1967).
139. *Barrer R. M.*, *Hinds L.*, *White E. A.*, J. Chem. Soc., 1953, 1466.
140. *Barrer R. M.*, *Marcilly C.*, J. Chem. Soc., A, 1970, 2735.
141. *Greenberg S. A.*, J. Phys. Chem., 61, 960 (1957).
142. *Kerr G. T.*, J. Phys. Chem., 70, 1047 (1966).
143. *Ciric J.*, J. Colloid Interface Sci., 28, 315 (1968).
144. *Kerr G. T.*, J. Phys. Chem., 72, 1385 (1968).
145. *Fahlke B.*, *Wieker W.*, *Thilo E.*, Z. Anorg. Allg. Chem., 347, 82 (1966).
146. *Zhdanov S. P.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 20.
147. *Aiello R.*, *Barrer R. M.*, *Kerr I. S.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan, Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 44.
148. *Alexander G. G.*, *Heston W. M.*, *Jr.*, *Iler R. I.*, J. Phys. Chem., 58, 453 (1954).
149. *Greenberg S. A.*, *Price E. W.*, J. Phys. Chem., 61, 1539 (1957).
150. *Iler R. K.*, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1955, pp. 26—30.
151. *McNicol B. D.*, *Pott G. T.*, *Loos K. R.*, J. Phys. Chem., 76, 3388 (1972).
152. *Acara N. A.*, *Howell P. A.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные данные.

153. *Flanigen E. M., Breck D. W., Mumbach N. R., Taylor A. M.*, Amer. Mineral., **52**, 744 (1967).
154. *Kerr I. S., Gard J. A., Barrer R. M., Galabova I. M.*, Amer. Mineral., **55**, 441 (1970).
155. *Ciric J.*, Science, **155**, 689 (1967).
156. *Charnell J. F.*, J. Crystal Growth, **8**, 291 (1971).
157. *Roy R., Tuttle O. F.*, Physics and Chemistry of the Earth, Pergamon Press, London, 1956, p. 142.
158. *Eitel W.*, Silicate Science, Hydrothermal Silicate Systems, Vol. IV, Academic Press, New York, 1966, p. 149.
159. *Bennett J. M.*, Ph. D. Thesis Univ. of Aberdeen, 1966.
160. Union Carbide Corp., англ. пат. 1178186 (1970).
161. *Baerlocher Ch., Meier W. M.*, Helv. Chim. Acta, **53**, 1285 (1970).
162. *Sieber W.*, Ph. D. Thesis Eidgenossichen Technischen Hochschule, Zurich, 1972.
163. *Straub F. G.*, Ind. Eng. Chem., **28**, 113 (1936).
164. *Plank C. J., Rosinski E. J., Rubin M. K.*, англ. пат. 1297256 (1972).
165. *Khatami H., Flanigen E. M.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные данные.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТОВ

Морфология

Природные цеолиты встречаются в изверженных породах в виде хорошо выраженных монокристаллов размером до нескольких миллиметров (рис. 5.1). Кристаллы этого типа изучены одними из первых. В некоторых случаях в изверженных породах цеолиты образуют плотные поликристаллические агрегаты; например,

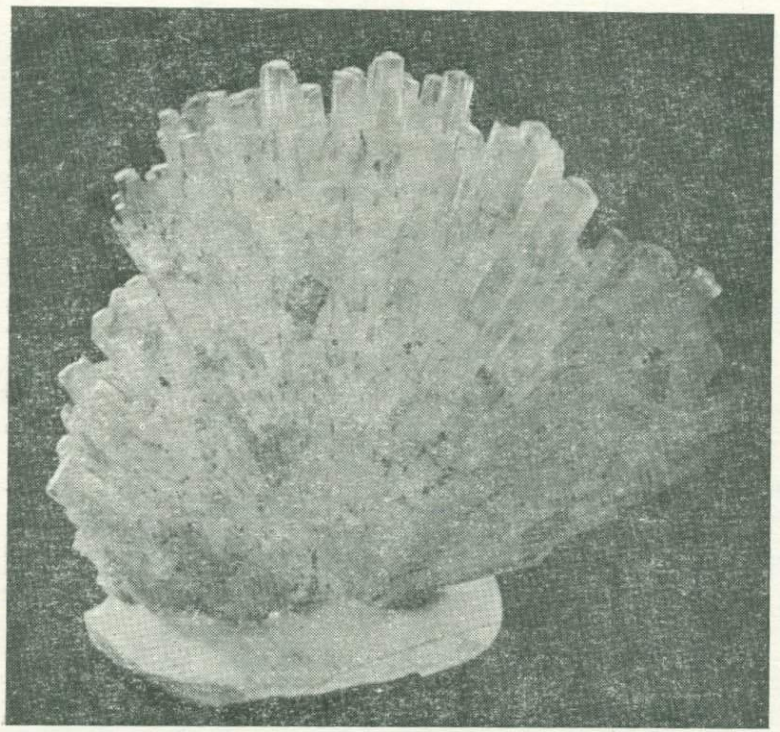


Рис. 5.1. Выделения кристаллов стильбита (увеличение × 1,2).

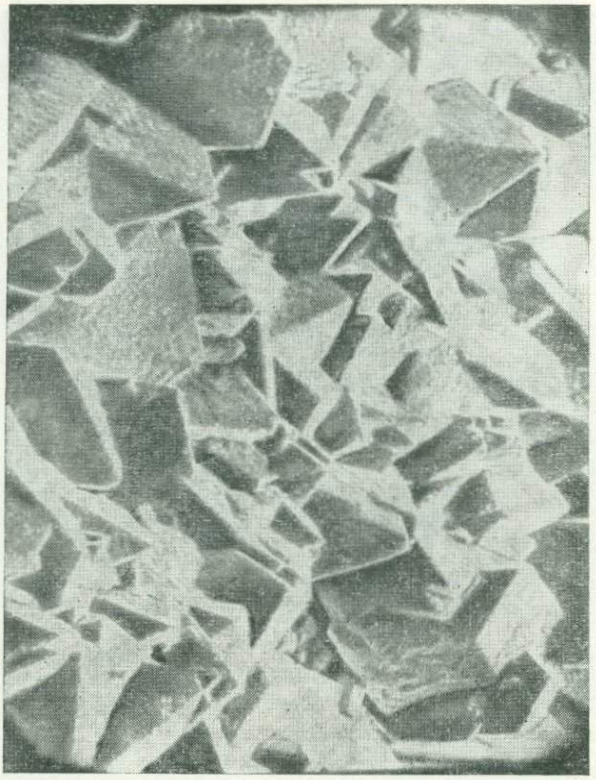


Рис. 5.2. Стереоскопическая фотография кристаллов фожазита (Зайсбах, ФРГ). Кристаллы покрыты аморфным материалом (×68).

в типичном базальте встречаются миндалины морденита (гл. 3, рис. 3.3). Эти твердые агрегаты устойчивы к выветриванию, и после дезынтеграции исходных (материнских) пород зерна цеолитов остаются в виде гальки.

В последние годы удалось установить, что цеолиты встречаются в осадочных месторождениях. Мелкозернистые кристаллы этих месторождений довольно трудно идентифицировать по их оптическим свойствам. Так, в продуктах изменения вулканогенных осадочных пород, о существовании которых известно уже давно, они были обнаружены только после того, как для идентификации минералов начали применяться рентгенографические методы.

Синтетические цеолиты, образующиеся при кристаллизации обычных водных гидрогелей или при превращении других алюмосиликатов типа каолина, получают в виде кристаллического порошка, в котором размер отдельных частиц составляет несколько

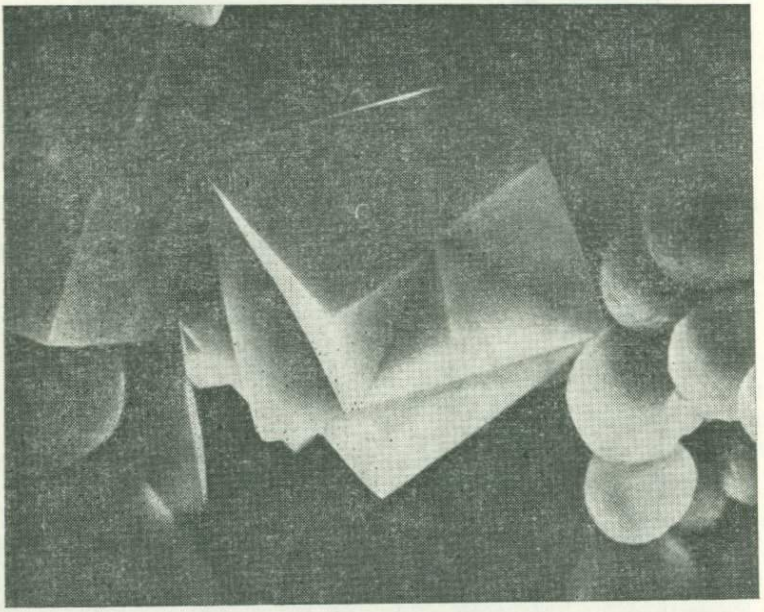


Рис. 5.3. Стереоскопическая фотография кристаллов цеолита А, иллюстрирующая двойники прорастания. Сферические образования — цеолит Р (×2500).

микрон. При электронно-микроскопическом исследовании эти кристаллы обнаруживают хорошо развитые грани или же выглядят как сросшиеся агрегаты с нерегулярной структурой. На рис. 5.2 представлена стереоскопическая фотография поверхности кристаллов фожазита (Зайсбах, Баден, ФРГ), где отчетливо виден аморфный материал, покрывающий кристаллы.

На рис. 5.3 дана стереоскопическая фотография кристаллов синтетического цеолита А. Двойники прорастания, совмещающиеся при повороте вокруг оси 3-го порядка, называют флюоритовыми. Рис. 5.4 иллюстрирует необычную морфологию цеолита А, в котором отдельные кубические кристаллиты достигают 250—500 Å. Все кристаллиты цеолита А, изображенные на этой фотографии, имеют кубическую плотноупакованную решетку. Этот специально приготовленный цеолит А представляет особый интерес, так как служит подтверждением одного из механизмов, согласно которому рост кристаллов происходит в результате непосредственной кристаллизации из твердой фазы гидрогеля путем агрегации небольших кристаллитов, образованных на центрах кристаллизации в геле.

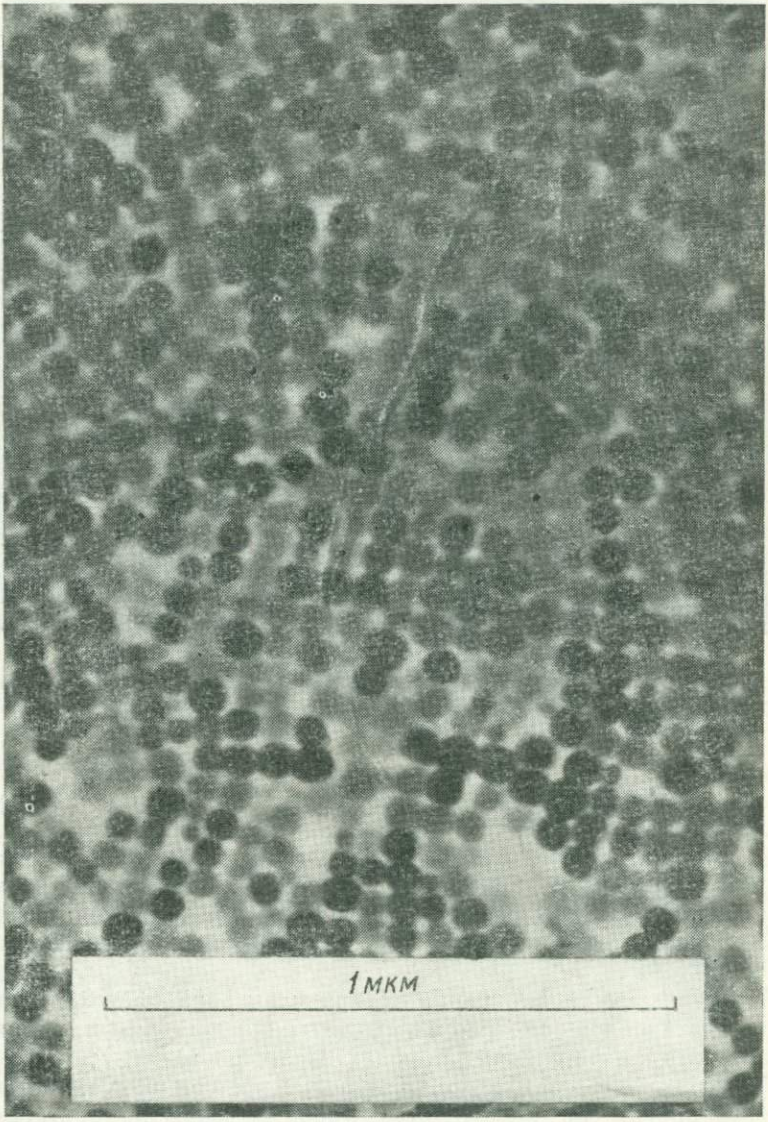


Рис. 5.4. Электронная микрофотография кристаллитов цеолита А диаметром $\sim$ 500 Å; видна кубическая упаковка ($\times$81000).

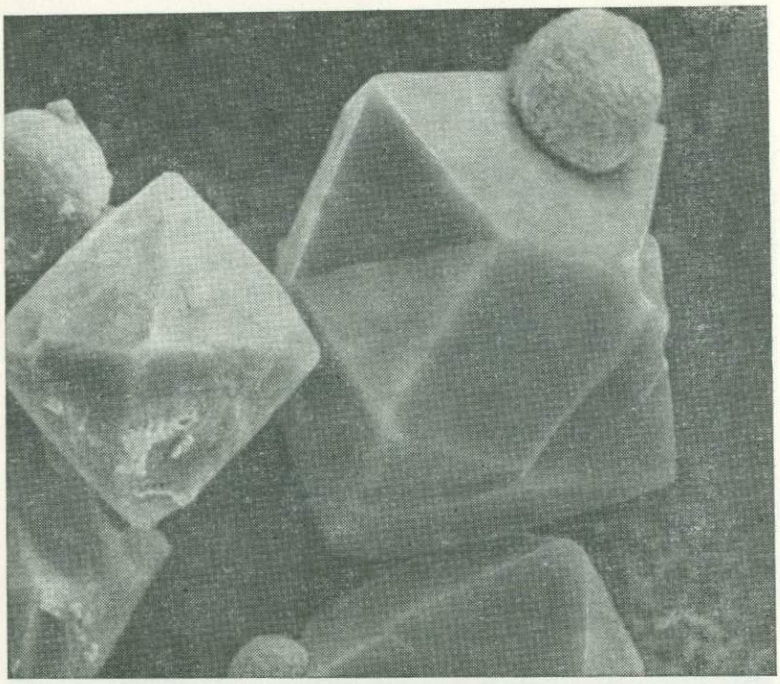


Рис. 5.5. Стереоскопическая фотография кристаллов цеолита X размером около 50 мкм; видны двойниковые кристаллы цеолита X типа шпинели и сфероиды цеолита P (×1380).

На рис. 5.5 изображены шпинельного типа двойниковые кристаллы цеолита X. Ось двойникования представляет собой ось 3-го порядка, а плоскость двойникования параллельна октаэдрической грани. Представленные на рис. 5.5 двойники срастания цеолита X совмещаются при повороте вокруг оси 3-го порядка. В поле зрения присутствуют также поликристаллические сферолиты цеолита P.

Пристальное рассмотрение поверхности этих сферолитов позволяет установить заметное их сходство с агрегатами природного филлипсита в изверженных породах. Поликристаллические сферолиты цеолита P повторяют типичную морфологию филлипсита; в поле зрения не наблюдается правильных монокристаллов (рис. 5.6). В определенных условиях синтетический цеолит A может перекристаллизоваться в цеолит P (см. гл. 4). Несколько необычным подтверждением этого превращения служит образование сферолита цеолита P, растущего из исходного кубического кристалла цеолита A (рис. 5.7).

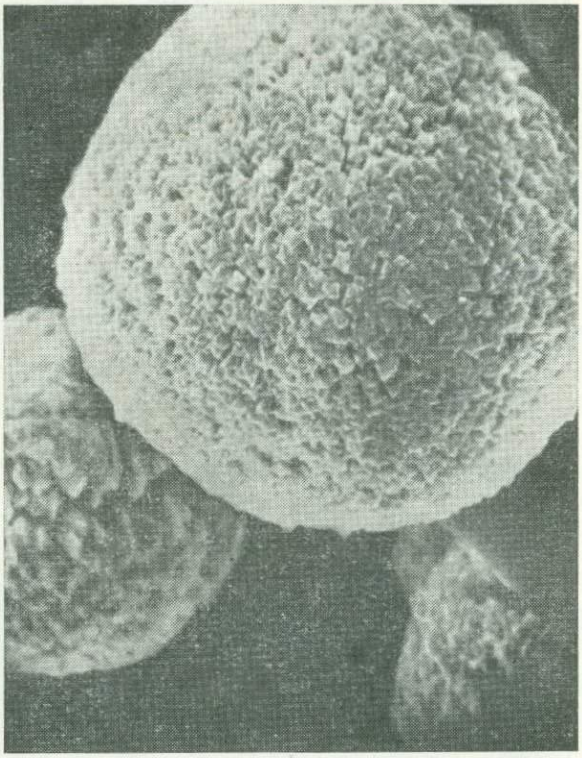


Рис. 5.6. Стереоскопическая фотография сфероидов цеолита P (×2300; 1 см = 4,4 мкм).

Для изучения формы кристаллов и топографии поверхности синтетических цеолитов широко используется электронная микроскопия. В одном из исследований ряд монокристаллов синтетического анальцима подразделен на многогранники (производные двадцатичетырехгранника и октаэдра). Правильные двадцатичетырехгранники имеют только грани [211], однако часто они встречаются в несколько измененном виде и содержат грани [100] и [110], в результате чего многогранники становятся тридцати- и сорокадвухгранными. Кроме того, описаны поликристаллические сферолиты. Синтетический анальцим Са-формы кристаллизуется в виде октаэдров [1].

Для цеолитов характерно взаимное прорастание структур. Рис. 5.8 иллюстрирует необычное срастание кристаллитов синтетических цеолитов L и O [2]. Образующиеся кристаллы имеют форму молотка, «ручка» которого — кристалл цеолита O, а «головка»—

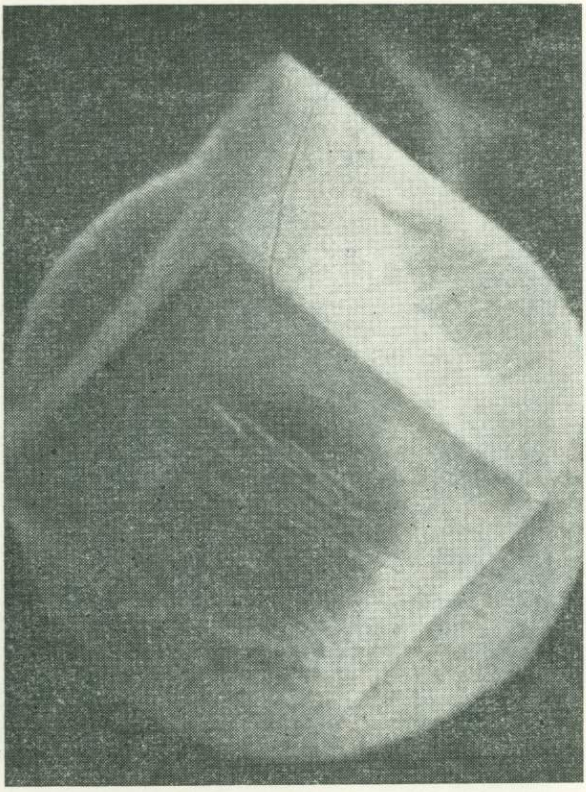


Рис. 5.7. Стереоскопическая фотография кристалла цеолита А, частично превращенного в цеолит Р (×12 500; 1 см = 0,8 мкм).

кристалл цеолита L. Кристаллы цеолитов типа О и Т (эрионит) образуют стержни, тогда как кристаллы цеолита L имеют конусообразную форму. Взаимное прорастание кристаллов этих цеолитов объясняется присутствием в их каркасах общей вторичной структурной единицы ε-ячейки (см. гл. 2) [3].

На стереоскопической фотографии синтетического цеолита Р-L показан другой необычный тип прорастания кристаллов (рис. 5.9). В состав этого цеолита входят атомы фосфора, расположенные в тетраэдрических положениях каркаса (см. гл. 4). Форма кристаллов цеолита Р-L заметно отличается от формы кристаллов обычного цеолита L, образующегося из системы гидрогеля калий — натрий — окись алюминия — двуокись кремния.

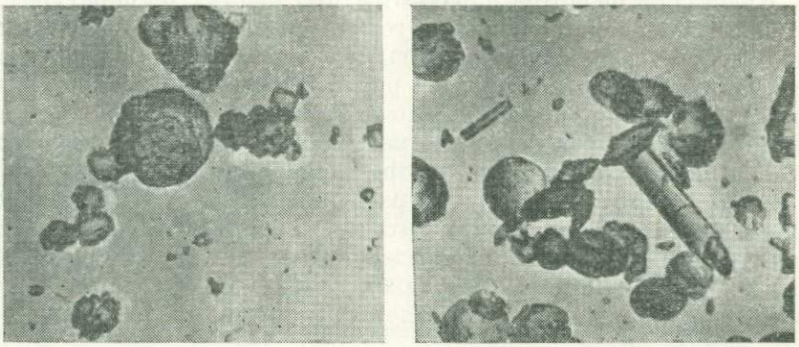


Рис. 5.8. Электронная микрофотография, показывающая кристаллы цеолита L, имеющие форму двойного конуса, и срастание цеолитов L и O в кристаллы в виде молотка (×12860).

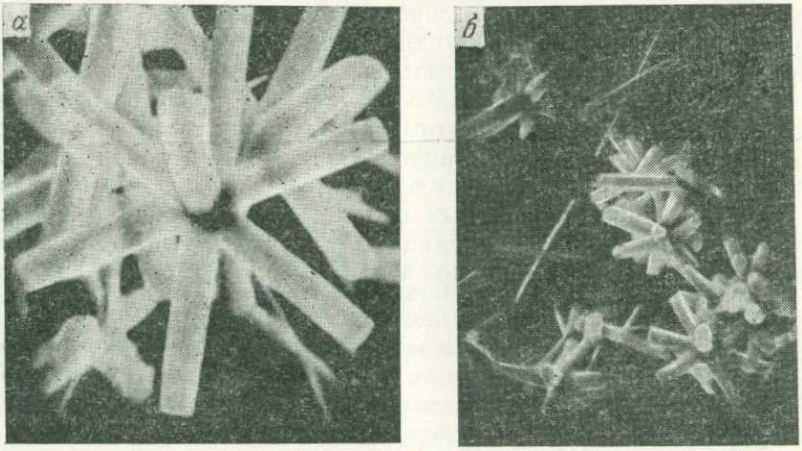


Рис. 5.9. Стереоскопическая фотография цеолита P - L, показывающая сложное двойниковое срастание стержнеобразных кристаллов (*а* — ×840; *б* — ×1300). Ср. форму кристаллов цеолита P-L и цеолита L на рис. 5.8.

Размер частиц синтетических цеолитов

Кристаллы цеолитов образуются при низких температурах из реакционноспособных водных гелей, содержащих необходимые компоненты в высоких концентрациях. Размер частиц кристаллов колеблется от 1 до 10 мкм. На рис. 5.10 показано распределение частиц по размерам для порошка типичного цеолита NaA [5]. Среднее значение радиуса частиц порошка (по весу) составляет 1,39 мкм. Другой пример распределения частиц цеолита А по размерам изображен на гистограмме рис. 5.11 [6]. Эти данные получены при использовании оптических микрофотографий. Этим же методом определено распределение частиц по размерам для трех различных порций кристаллов цеолита CaA; средний размер кубических кристаллов изменяется в интервале от 3,05 —до 3,91 мкм [7, 8].

Из-за очень малых размеров частиц большинство синтетических цеолитов нельзя непосредственно использовать.В адсорбционных и каталитических процессах применяются цеолиты, предварительно сформованные в поликристаллические агрегаты (см. гл. 9). Хотя средний размер кристаллов синтетического цеолита составляет всего 1—5 мкм, внешняя поверхность кристаллов мала по сравнению с внутренним адсорбционным объемом, который становится доступным после дегидратации цеолита. В случае сферических частиц диаметром 1 мкм рассчитанная величина внешней поверхности составляет около 3 $м^2/г$ цеолита. После дегидратации адсорбционная емкость типичных цеолитов эквивалентна поверхности 800 $м^2/г$ (см. гл. 8) Максимальный размер монокристаллических частиц синтетических цеолитов, по-видимому, равен $\sim$ 0,1 мм (100 мкм). В первых работах сообщалось о получении образцов синтетического анальцима с частицами указанного размера, а недавно приготовлены монокристаллы цеолита X такого

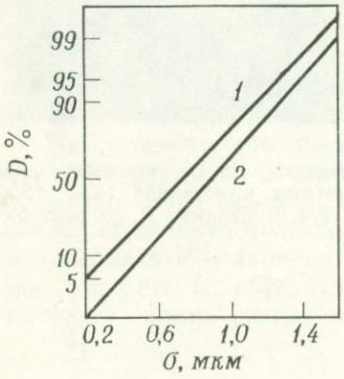


Рис. 5.10. Логарифмически нормальное распределение по размерам кристаллов цеолита NaA [5]. Размеры 250 частиц каждого образца определялись по их микрофотографиям.

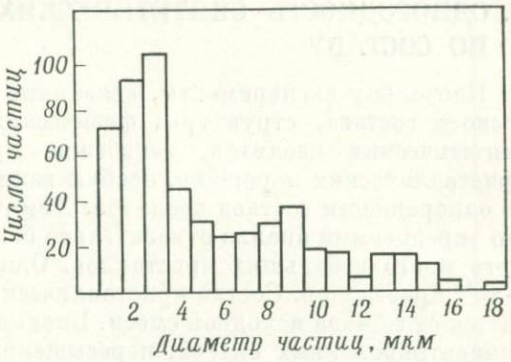


Рис. 5.11. Распределение частиц цеолита А по размерам, установленное подсчетом 500 частиц на оптических микрофотографиях [6].

же размера. Получены также монокристаллы синтетического цеолита А размером до 25 мкм (см. рис. 4.24).

Термическое расширение

Термическое расширение полностью гидратированного цеолита NaA измерено в интервале температур от —183 до +25 °С методом рентгеноструктурного анализа. Коэффициент термического расширения, вычисленный по изменению размеров элементарной ячейки с температурой, для кварца и гидратированного цеолита А примерно одинаков и составляет $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ и $6{,}9 \cdot 10^{-6}$ соответственно [9].

Плотность

Плотность цеолитов мала, составляет приблизительно 1,9—2,3 г/см^3. Катионный обмен с тяжелыми ионами увеличивает ее; так, плотность некоторых бариевых форм цеолитов достигает 2,8 г/см^3. Плотность цеолитов зависит от того, насколько открыта их структура и какие катионы в них входят. В табл. 3.4—3.36 (гл. 3) приведены величины плотности природных цеолитов. Соответствующие данные для синтетических цеолитов можно найти (в том случае, если они определены) в таблицах структурных данных (гл. 2) и в таблицах по синтезу цеолитов (гл. 4).

Твердость

Твердость кристаллов природных цеолитов колеблется от 4 до 5 по шкале Мооса. Твердость, равная 4 (или 163 по шкале Кнупа), характерна для флюорита. Твердость, равная 5 (430 по шкале Кнупа), типичная для апатита, меньше твердости полевого шпата.

Б. ОДНОРОДНОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ ПО СОСТАВУ

Поскольку эксперименты, связанные с исследованиями химического состава, структуры, физических и химических свойств синтетических цеолитов, неизбежно проводятся на образцах кристаллических порошков, особую важность приобретает вопрос об однородности состава цеолитов. Химический анализ образца — это усредненный анализ относительно большого образца, содержащего много небольших кристаллов. Один грамм содержит около $1 \cdot 10^{12}$ кристаллов. Состав кристаллического цеолита обычно отличается от состава исходной смеси. Вполне вероятно, что из высококонцентрированных смесей, пересыщенных по отношению к различным компонентам, могут образовываться кристаллы, несколько различающиеся по химическому составу, особенно если в самом цеолите возможны определенные колебания в составе, как это наблюдается для цеолитов Y, G и др. Химический состав порошкообразных образцов может изменяться от кристалла к кристаллу, а возможно, даже в пределах отдельных кристаллов. Данные химического анализа всего образца отражают средний химический состав составляющих его кристаллов. Определенное физическое свойство цеолита, связанное с его составом, может и не обнаружить какой-либо разрыв непрерывности, поскольку измеряемая величина является усредненной.

Изучать какие-либо характеристики синтетического цеолита предпочтительнее на монокристаллах, которые обладают однородным химическим составом. Однако в большинстве случаев достаточно большие монокристаллы цеолитов еще не получены. Тем не менее в некоторых исследованиях по ионному обмену использовались партии кристаллов несколько больше обычных (см. гл. 7).

В большинстве случаев свойства минералов изучались на природных образцах, химический состав которых не был установлен достаточно надежно. Результаты исследований, проведенных на природных цеолитах осадочных пород, как правило, внушают

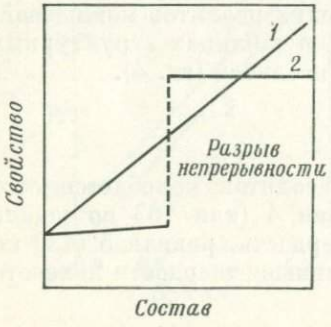


Рис. 5.12. Характер зависимости свойств цеолита от состава.

Кривая *1* иллюстрирует отсутствие разрыва непрерывности при проведении измерений на порошкообразном кристаллическом образце с неоднородным химическим составом; кривая *2* показывает разрыв непрерывности для образца однородного состава.

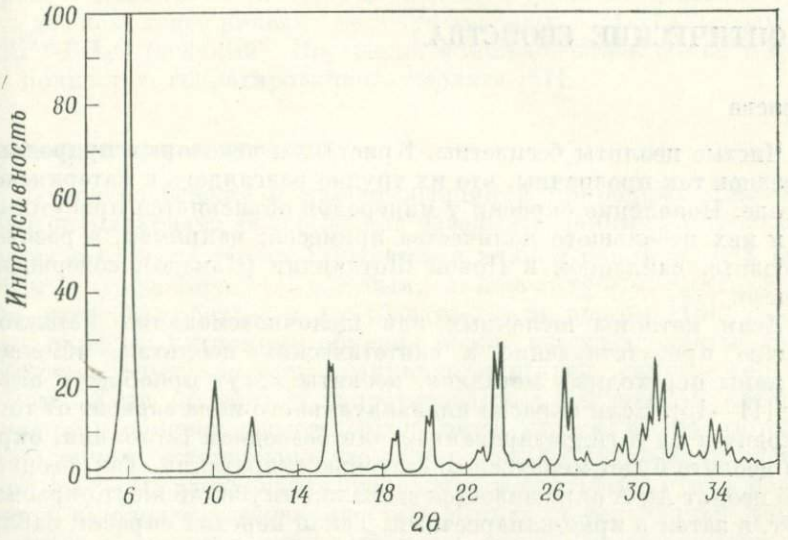


Рис. 5.13. Дифрактограмма смеси (1 : 1) цеолита X (Si/Al = 1,1) и цеолита Y(Si/Al = 2,4). Разрешение пиков хорошо видно при $2\theta > 16°$ (излучение CuK_α).

сомнение, так как кристаллы таких цеолитов весьма малы и, кроме того, могут содержать относительно большое количество примесей, которые довольно трудно отделить. В вулканогенных породах можно отобрать вручную большие кристаллы природных цеолитов.

Многие наблюдаемые свойства синтетических цеолитов, такие, как стабильность, адсорбция молекул-щупов и электропроводность, обнаруживают разрыв непрерывности на соответствующих кривых, что связано со специфическим химическим составом (см. рис. 2.40). Это явление схематически иллюстрируется рис. 5.12. Если порошкообразный образец содержит кристаллы различного состава, при определении какого-то его свойства получают среднюю величину (кривая *1*). Разрыв непрерывности (кривая *2*) говорит об однородности состава. О степени однородности порошкообразных образцов можно также судить по их дифрактограммам. В случае синтетических цеолитов X и Y диапазон химических составов в образце будет отражаться на рентгенограмме в виде уширения линий, в то время как на дифрактограммах смесей эти линии хорошо разрешены (рис. 5.13).

Однородность распределения натрия в кристаллах цеолита A размером от 30 до 47 мкм была доказана измерением активности ^{24}Na после облучения нейтронами. При общей концентрации 0,253 г Na/см^3 содержание натрия линейно менялось с увеличением числа частиц в объеме [10].

В. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Окраска

Чистые цеолиты бесцветны. Кристаллы некоторых природных образцов так прозрачны, что их трудно разглядеть в материнской породе. Появление окраски у минералов объясняется присутствием в них небольшого количества примесей; например, в розовом шабазите, найденном в Новой Шотландии (Канада), содержится железо.

Если катионы щелочных или щелочноземельных металлов, обычно присутствующие в синтетических цеолитах, обменять на ионы переходных металлов, цеолиты могут приобрести окраску [11—15]. Если окраска индивидуального иона зависит от того, находится он в гидратированном или безводном состоянии, окраска цеолита будет меняться со степенью гидратации. Так, бесцветный цеолит Ag-A окрашивается сначала в глубокий желто-красный цвет, а затем в ярко-канареечный. Такой переход окраски наблюдается при изменении парциального давления воды над цеолитом от $3 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

Таблица 5.1

Изменения окраски цеолита Ni^{2+}A при дегидратации [a] **($Ni_{1,7}Na_{10,3}$/элементарная ячейка) [12]**

t, °C	H_2O/Ni^{2+}, мол. доли	Цвет
20	15,4	Светло-зеленый
37	2,8	Розовый
71	1,2	Желтовато-розовый
149	0,3	Желтый
330	0	Желтый

[a] Дегидратация проводилась в вакууме; изменения окраски обратимы.

Окрашенная в сиреневый цвет никелевая форма цеолита при дегидратации становится светло-зеленой, розовая кобальтовая форма — синей. Способность цеолитов менять цвет в присутствии паров воды используется для определения последней. Табл. 5.1 показывает изменение окраски никелевой формы цеолита А при дегидратации. Спектры отражения этих цеолитов интерпретированы с точки зрения локализации ионов никеля в местах, имеющих тригональную симметрию D_{3h} по отношению к атомам кислорода

каркаса. Используя спектры отражения, удалось идентифицировать два комплекса никеля с молекулами воды: $Ni^{2+} \cdot H_2O$ (розовый) и $Ni^{2+} \cdot 6H_2O$ (зеленый). Последний комплекс наблюдается в случае полностью гидратированного цеолита [11].

Люминесценция в цеолитах

Первое сообщение о люминесценции в природных цеолитах было опубликовано более 50 лет назад. По данным [16], восемь цеолитов при облучении УФ-светом с длиной волны 3650 Å способны флуоресцировать голубым, зелено-голубым, желто-зеленым, желтовато-белым и голубовато-белым цветом [16]. Кроме того, в цеолит катионным обменом можно ввести элементы, активирующие флуоресценцию, например марганец, свинец, серебро и медь. Хотя полностью гидратированные цеолиты, в которые катионным обменом введены активаторы, не показывают фотолюминесценцию, установлено, что по мере дегидратации марганцевых форм шабазита, гейландита, натролита и стильбита у них развивается катодолюминесценция [17]. Медная и серебряная формы цеолитов проявляют люминесценцию при УФ-возбуждении; регидратация уничтожает эффект.

При УФ-возбуждении спектр люминесценции серебряной формы цеолита X показывает 6 полос, из которых три — находятся в голубой (B_1 при 4000 Å, B_2 при 4300 Å, B_3 при 4600 Å) и по одной в зеленой (5300 Å), желтой (5700 Å) и красной (6700 Å) областях спектра.

Полоса B_1, а также полосы зеленой и красной областей обусловлены Ag^+-центрами, в то время как B_2 и B_3 и полоса в желтой области — Ag^0-центрами [18].

Г. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Диэлектрические свойства цеолита NaA исследовались в определенном интервале температур при контролируемом содержании воды. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь ε'' от частоты представлена на рис. 5.14 [19], а температурная зависимость ε'' при различном содержании воды — на рис. 5.15 [20]. На рис. 5.16 отражены два идентифицированных типа процессов релаксации, обозначенных I и II. Рост максимума ε'' с увеличением содержания воды связан с процессами релаксации адсорбированных молекул воды; причем для процесса релаксации I максимум больше, чем для процесса II. Эти два процесса релаксации обусловлены присутствием молекул воды на двух типах центров адсорбции. Тип релаксации I, наблюдаемый в низкочастотной области и характеризуемый большой величиной энергии актива-

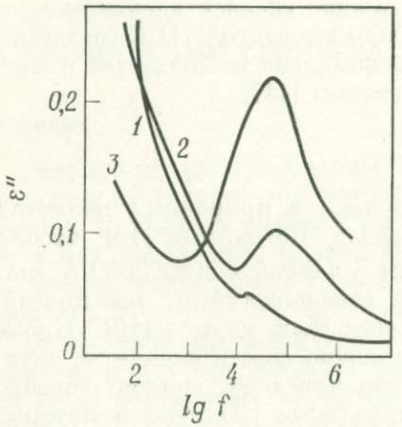


Рис. 5.14. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь ε″ цеолита типа А от частоты [19].

Порошкообразный цеолит помещали в никелевый коаксиальный конденсатор. Дегидратацию проводили в вакууме при 350 °С. *1* — дегидратированный цеолит, 20 °С; *2* — цеолит, содержащий 4,6% H_2O, 22,8 °С; *3* — цеолит, содержащий 9,3% H_2O, 23,5 °С.

ции, приписан молекулам воды, адсорбированным в больших α-полостях цеолита типа А. Тип релаксации II отнесен к молекулам воды, адсорбированным в остальном адсорбционном объеме.

Если содержание воды в элементарной ячейке составляло 5—7 молекул, на изотермах диэлектрического поглощения [21] имеется излом, обусловленный взаимодействием молекул воды с ионами натрия, локализованными в местах S_I (6-членные кислородные кольца) [22]. При 153 °К обнаруживается необычная зависимость диэлектрической проницаемости ε′ от содержания воды: в точке, соответствующей примерно 12% воды, кривая имеет минимум (рис. 5.17). Для низкотемпературной области постулирован процесс, связанный с наиболее активными центрами адсорбции [23]. Адсорбция молекул воды ингибирует этот третий тип релаксационного процесса. Как показано на рис. 5.18, у пол-

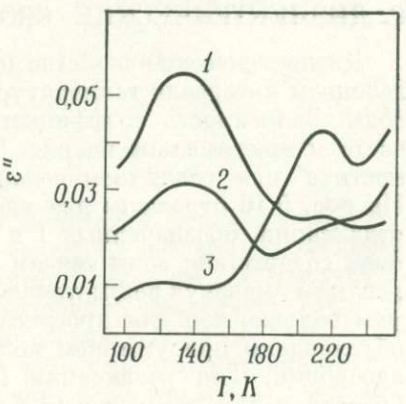


Рис. 5.15. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь ε″ цеолита типа А от температуры при частоте 320 кГц [20].

Содержание воды в цеолите, % адсорбционной емкости: *1*—1,2; *2*—4,6; *3*—9,3.

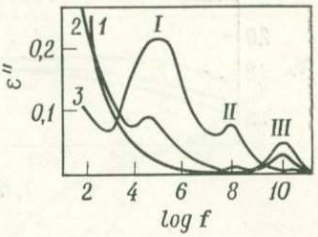


Рис. 5.16. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь ε'' порошка цеолита типа А от частоты f как функция содержания воды при 20 °С. На кривой отчетливо видны три максимума [20].

Содержание воды, % адсорбционной емкости: *1* — дегидратированный цеолит; *2*—4,6; *3*—9,3.

ностью дегидратированного цеолита NaA имеется температурнонезависимая область диэлектрической проницаемости ε' [24].

Изучение изменения диэлектрических свойств цеолита А во времени после адсорбции воды показало, что при малом содержании последней процесс перераспределения молекул адсорбированной H_2O длится от 3 до 5 дней. После адсорбции 5% воды изменения наблюдаются в период до 11 дней. Каких-либо изменений в процессе релаксации III при этом не отмечается. Изменения в процессах I и II приписаны перераспределению молекул воды. Так, например, перераспределение, обусловленное постепенным проникновением молекул воды в малые β-ячейки, может быть связано с типом релаксации II.

Дополнительные исследования, в том числе определение диэлектрических свойств системы цеолит — адсорбированный метанол, показывают, что процесс релаксации III связан с ионами натрия в 6-членных кольцах, а процесс релаксации II — с взаимодействием ионов с молекулами воды. Изучение диэлектрических свойств магниевой формы цеолита А позволило установить, что время релаксации молекул воды в MgA больше, чем в NaA [25].

При исследовании диэлектрических свойств цеолита NaX обнаружено два типа процессов релаксации и высказано предположение о существовании третьего. На рис. 5.19 представлена зависимость коэффициента диэлектрических потерь от частоты [26]. При гидратации цеолита релаксационный максимум раздваивается. Это может быть следствием двух перекрывающих

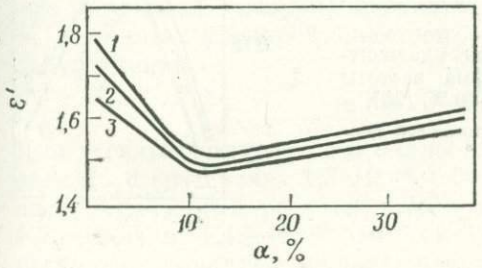


Рис. 5.17. Изотермы диэлектрической проницаемости в системе вода — цеолит типа А при 153 К [23].

Частота колебаний, Гц: *1*—$3{,}2 \cdot 10^5$; *2*—$1 \cdot 10^6$; *3*—$3{,}2 \cdot 10^6$.

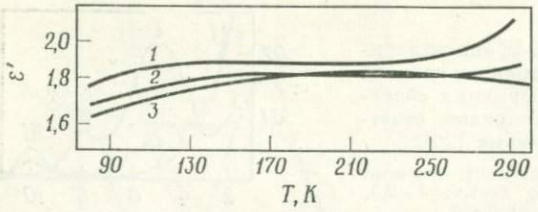


Рис. 5.18. Зависимость диэлектрической проницаемости ε′ дегидратированного цеолита типа А от температуры [24].

Частота колебаний, Гц: *1*—100, *2*—1000, *3*—3200.

друг друга процессов, один из которых связан с поведением ионов натрия в дегидратированном цеолите, а второй — с релаксацией адсорбированных молекул воды. При низких температурах наблюдается еще один процесс, в котором участвуют ионы натрия, расположенные во входах в большие полости.

В то же время результаты измерения диэлектрических свойств синтетического гидросодалита свидетельствуют, что процессы релаксации, характерные для NaA, в данном случае отсутствуют. При низких температурах, когда для гидратированного цеолита NaA наблюдается релаксация, обусловленная адсорбированной водой, гидросодалит не показывает заметных признаков релаксации во всем изученном интервале содержания воды [27].

Авторы работы [28] измерили при различных температурах диэлектрическую проницаемость ε′ и коэффициент диэлектрических потерь ε″ безводной и частично гидратированной Na-формы шабазита. Оба параметра имеют большую величину и зависят от частоты. Как и в случае цеолита NaA, кривая зависимости диэлектрических потерь от частоты проходит через максимум, положение которого определяется температурой и степенью гидратации цеолита. Величина энергии активации релаксации составляет 7,5 ∓ 1 ккал/моль, т. е. сравнима с величиной энергии активации самодиффузии натрия и других одновалентных ионов в полностью гидратированном шабазите. Предполагается, что процесс релаксации связан с взаимодействием воды с катионами натрия

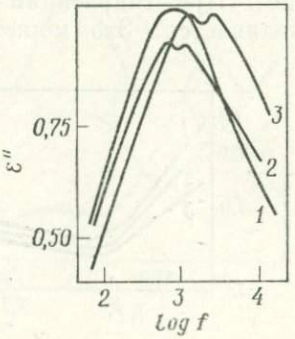


Рис. 5.19. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь ε″ от логарифма частоты *f* (Гц) для цеолита NaX при —40 °С [26].

Содержание воды, %: *1* — дегидратированный цеолит; *2*—5; *3*—15.

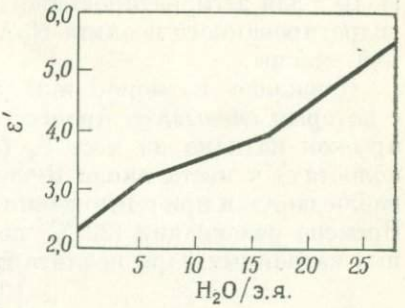


Рис. 5.20. Изотерма диэлектрической проницаемости ε′ воды на цеолите CaA [22].

и с перемещениями последних по поверхности кристаллов шабазита. В другом исследовании гидратированной обогащенной кальцием формы шабазита наблюдали два типа пиков диэлектрических потерь с энергетическими барьерами 16,1 и 8,0 ккал/моль.

Диэлектрические свойства анальцима указывают, что процесс релаксации в различных катионообменных формах является активационным как для безводных, так и для гидратированных цеолитов и что энергия активации и по характеру, и по величине совпадает с энергией активации проводимости и самодиффузии ионов [29]. Для этой системы наблюдается спектр времен релаксации, причем среднее значение колеблется от $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ до $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ с при 30 °С.

Измерения диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических потерь в цеолите CaA, содержание воды в котором менялось от 0 до 30 молекул на элементарную ячейку (полное насыщение), позволили обнаружить при частоте ниже 148 кГц хорошо разрешенную область диэлектрического поглощения [22]. На диэлектрической изотерме (рис. 5.20) видны перегибы при содержании воды 6 и 17 молекул в расчете на элементарную ячейку. Эти перегибы соответствуют наблюдаемым при росте электропроводности с увеличением содержания воды. Перегиб при 6 H_2O отвечает взаимодействию молекул воды через водородную связь с большими 8-членными кольцами. Второй перегиб (17 H_2O) обусловлен образованием жидкой фазы; низкочастотное поглощение приписано адсорбированной воде.

Величины удельной электропроводности σ были рассчитаны по уравнению

$$\varepsilon'' f = 1{,}8 \cdot 10^{12} \sigma.$$

Для дегидратированного и полностью гидратированного образцов цеолита σ составляет $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ и $68 \cdot 10^{-12}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ соответственно. Аналогичные расчеты для цеолита NaA дали значения σ $1{,}75 \cdot 10^{-12}$ и $1{,}19 \cdot 10^{-10}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Расчетные величины σ на несколько порядков меньше, чем экспериментально измеренные

($1 \cdot 10^{-8}$ для дегидратированного и $1 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ для полностью гидратированного цеолита NaA; см. разд. Д). Причины расхождений неясны.

Движение катиона, или скачкообразное его перемещение, с которым связывают процесс релаксации, интерпретируется как прыжок катиона из мест S_1 (на 6-членных кольцах в больших полостях) в места около 8-членных окон. Аналогичная картина наблюдается и при поглощении NH_3, SO_2 и CO_2 цеолитом CaA [22]. Времена релаксации (22 °C) полностью гидратированных различных катионных форм цеолита типа A приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Время релаксации некоторых катионных форм цеолита типа A [22]

Цеолит	Степень обмена, %	H_2O, число молекул в э. я. [a]	Время, с
NaA	—	27	$4{,}9 \cdot 10^{-7}$
KA	75	27	$7{,}9 \cdot 10^{-7}$
AgA	100	24	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$
CaA	75	30	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$

[a] э. я. — элементарная ячейка.

Д. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Цеолиты содержат относительно подвижные катионы, которые находятся в полостях либо в локализованном состоянии, либо свободно перемещаются вместе с координационно связанными молекулами воды. Электропроводность цеолитов носит ионный характер и обусловлена миграцией катионов по каркасу цеолита. Авторы [30] измерили электропроводность различных форм синтетических цеолитов A, X и Y; определения проводились в специальной ячейке на спрессованных в таблетки порошкообразных цеолитах (рис. 5.21). На рис. 5.22 представлены типичные данные по аррениусовской зависимости логарифма электропроводности σ от $1/T$ для цеолитов типа X и Y, а на рис. 5.23 — энергия активации электропроводности ΔH как функция числа ионов натрия в элементарной ячейке. Энергия активации ΔH быстро растет по мере уменьшения числа катионов, начиная с катионной плотности ~ 78 одновалентных катионов на элементарную ячейку, что соответствует отношению Si/Al 1,5. Это указывает на существование двух типов катионных мест в цеолите. В цеолите типа Y, в котором

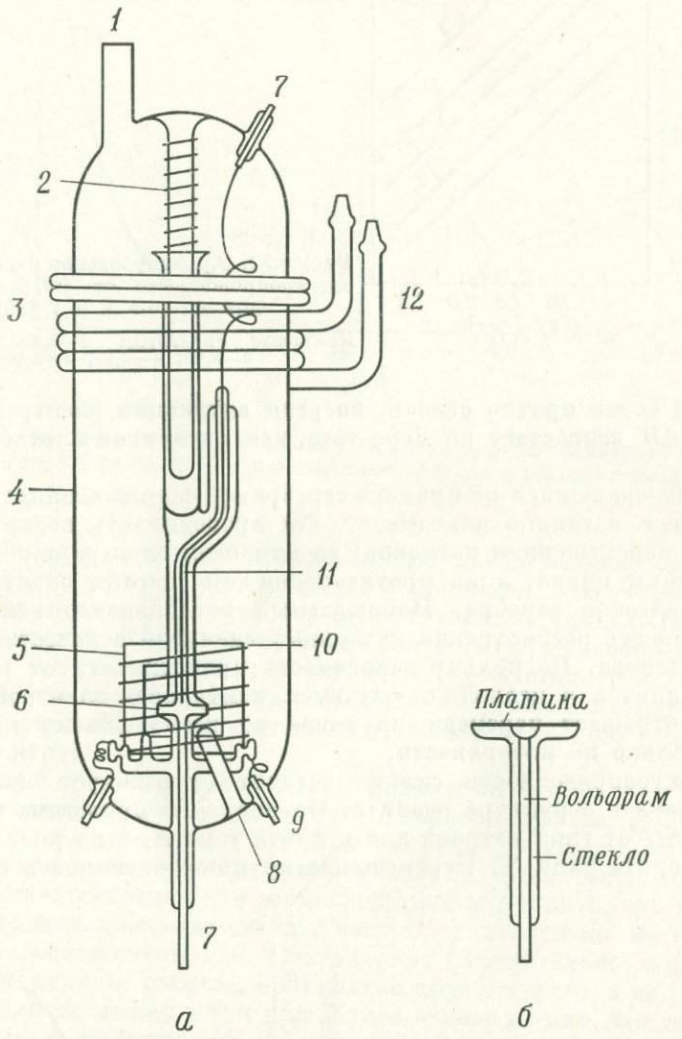


Рис. 5.21. Ячейка для измерения электропроводности таблетированных порошкообразных образцов цеолита (*а*) и пластинчатый электрод (*б*) [30].

1 — к вакуумной системе, *2* — металлическая пружина, *3* — соединение на шлифах, *4* — баллон из пирекса, *5* — стеклянная рубашка, *6* — положение образца, *7* — платиновый провод, *8* — карман для термопары, *9* — провода нагревателя, *10* — нихромовый нагреватель, *11* — покрытый стеклом вольфрам, *12* — охлаждающий змеевик.

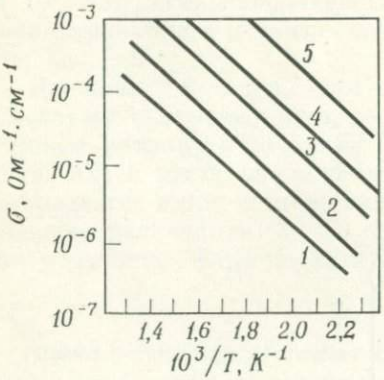


Рис. 5.22. Аррениусовская зависимость электропроводности от $10^3/T$ для цеолитов типов X и Y [30].

Отношение SiO_2/Al_2O_3: *1*—5,20; *2*—4,50; *3*—3,80; *4*—3,05; *5*—2,40.

катион более прочно связан, энергия активации электропроводности ΔH возрастает по мере того, как катионная плотность падает.

Наблюдавшийся на примере серебряной формы цеолита X массоперенос наглядно показывает, что проводимость цеолита связана с перемещением катионов: на цинковом электроде образовались ионы цинка, а на противоположном золотом электроде — металлическое серебро. Наблюдаемый массоперенос исключает возможность рассмотрения катионных вакансий в качестве носителей заряда. Поскольку зависимость проводимости от размера кристаллитов в цеолите отсутствует, измеренная электропроводность отражает перемещение ионов по всему объему цеолита, а не только по поверхности.

Электропроводность сильно зависит от размеров катионов и каналов в структуре цеолита. На рис. 5.24 приведена зависимость ΔH от типа катиона для цеолита типа A, а на рис. 5.25 — для цеолита типа Y. Перемещение крупных катионов в цеолите



Рис. 5.23. Зависимость энергии активации электропроводности от катионной плотности в цеолитах типа X и Y [30].

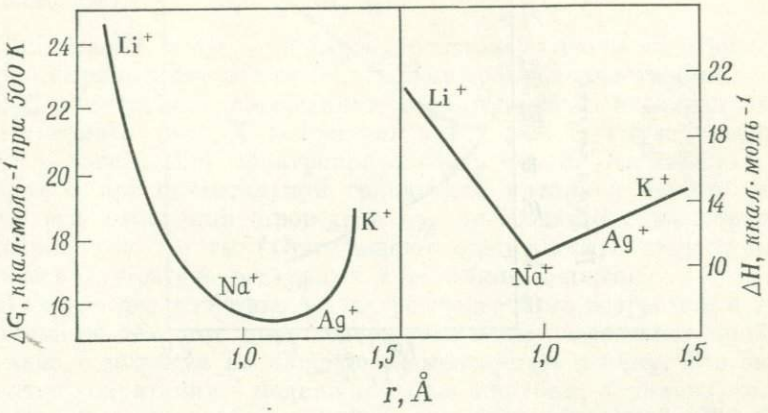


Рис. 5.24. Зависимость свободной энергии ΔG и энергии активации электропроводности ΔH от радиуса одновалентного катиона в цеолитах типа А [30].

типа А пространственно затруднено; ΔH для катионов бóльших, чем натрий, возрастает вследствие большего энергетического барьера при миграции катионов через 8-членные кольца. В то же время в цеолите Y по мере того, как растет радиус одновалентного катиона, ΔH уменьшается; стерические препятствия в этом случае, по-видимому, отсутствуют. Падение энергии активации обусловлено уменьшением кулоновского притяжения катиона к катионному центру.

Каждый двухвалентный катион должен быть связан с двумя отрицательно заряженными местами в каркасе цеолита. Ион кальция должен иметь вдвое большую энергию активации электропроводности по сравнению с ионом натрия, если рассматривать только электростатические взаимодействия и принять, что места, где находится ион кальция, полностью эквивалентны местам, в которых расположены два иона натрия. Отрицательно заряженные места каркаса расположены далеко друг от друга, а ион кальция находится между ними или вблизи одного из них, что должно приводить к уменьшению силы связи. Резкое падение энергии активации ΔH с увеличением размера двухвалентного катиона отражает бóльшую легкость связывания двух отдельных мест при помощи больших по размеру и более легко поляризуемых катионов (рис. 5.25).

На рис. 5.26 изображена температурная зависимость коэффициентов самодиффузии катионов, определенных из данных по электропроводности. Большие величины D подтверждают, что цеолиты имеют относительно открытую структуру каналов.

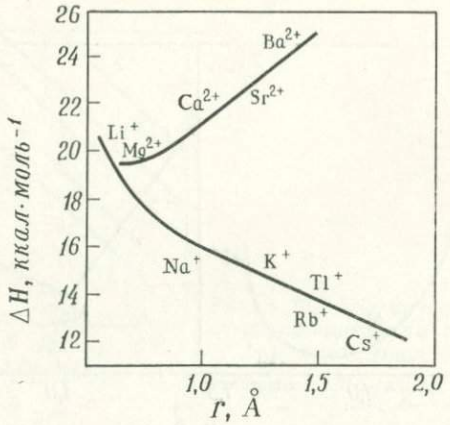


Рис. 5.25. Зависимость энергии активации электропроводности от радиуса катиона для цеолитов типа Y с одно- и двухвалентными катионами [30].

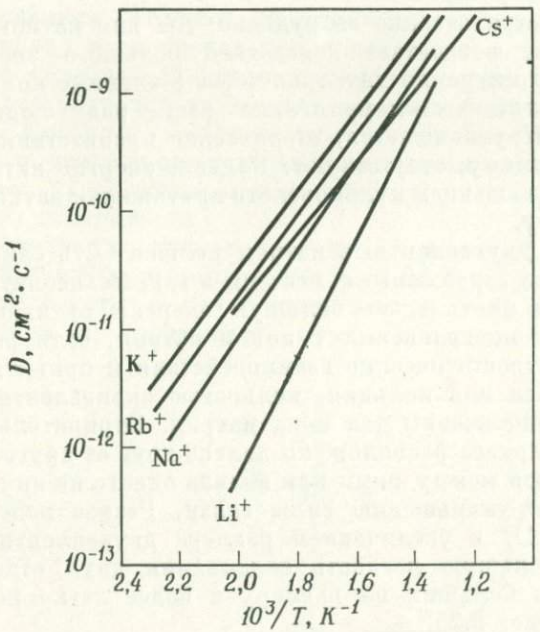


Рис. 5.26. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии одновалентных катионов для цеолита типа Y [30].

Влияние воды

Добавление воды к дегидратированным цеолитам приводит к ярко выраженным изменениям в электропроводности (рис. 5.27) [31]. С увеличением содержания воды при 25 °С электропроводность цеолита типа X возрастает в 10^4 раз. В случае цеолита типа A (рис. 5.28) электропроводность растет нелинейно, что говорит о предпочтительной гидратации катионов одного типа. (Хотя эти измерения проведены на прессованных из порошка образцах, результаты подтверждают однородность структуры и химического состава отдельных кристаллов цеолита.)

В случае цеолита типа A электропроводность возрастает с гидратацией до тех пор, пока содержание воды не составит приблизительно 5 молекул на каждую элементарную ячейку. Это эквивалентно гидратации 4 подвижных ионов натрия, локализованных в местах S_{II} и S_{III} вблизи 8-членных кислородных колец, образующих входные окна в α-полости. По-видимому, указанные центры обладают наиболее высокой энергией адсорбции. Комплексы вода — ионы натрия, локализованные в 8-членных кольцах, весьма эффективно блокируют входы в α-полости и препятствуют проникновению туда других молекул. Последнее обстоятельство подтверждают результаты определения физической адсорбции, показывающие, что в присутствии даже следов воды адсорбция газов типа кислорода не протекает.

После гидратации 4 катионных мест S_{II} молекулы воды координируются в местах S_I ионами Na^+, локализованными в 6-членных кольцах, что дает небольшой вклад в общую электропровод-

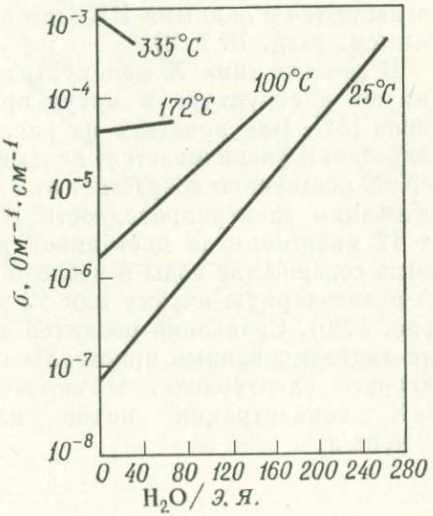


Рис. 5.27. Влияние адсорбции воды на электропроводность цеолита типа X при различных температурах [31].

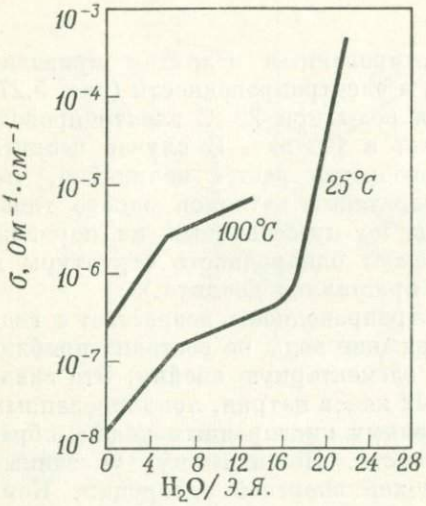


Рис. 5.28. Влияние адсорбции воды на электропроводность цеолита типа А [31].

ность образца. После того как число молекул воды в каждой элементарной ячейке превысит 16, молекулы H_2O занимают места с самой низкой энергией адсорбции, образуя водородные связи с анионной поверхностью цеолита. По мере того как кристаллы насыщаются водой, электропроводность цеолитов возрастает; следовательно, система каналов при этом заполняется молекулами воды. Некоторые из ионов натрия остаются достаточно свободными, чтобы хаотично перемещаться в каналах цеолита. Эти выводы согласуются с данными ИК-(адсорбция H_2O и D_2O) и ЯМР-спектров (см. разд. Ж и З).

В цеолите типа X молекулы воды значительно легче диффундируют в структуре и могут приближаться к катионам обоих типов [31]. Как показано на рис. 5.29, по мере того как степень гидратации увеличивается, коэффициент самодиффузии ионов Na^+ в NaX постепенно возрастает от $1 \cdot 10^{-12}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ $см^2 \cdot с^{-1}$. Энергия активации электропроводности ΔH при этом монотонно падает от 12 ккал/моль до постоянной величины, равной 6 ккал/моль, когда содержание воды в цеолите составит 100 молекул в расчете на элементарную ячейку или 12 молекул — на большую полость (рис. 5.30). Сравнение цеолитов с растворами солей показывает, что гидратированные кристаллы цеолита ведут себя как раствор твердого электролита. В полностью гидратированном цеолите NaX концентрация ионов натрия равна приблизительно 18 моль/л.

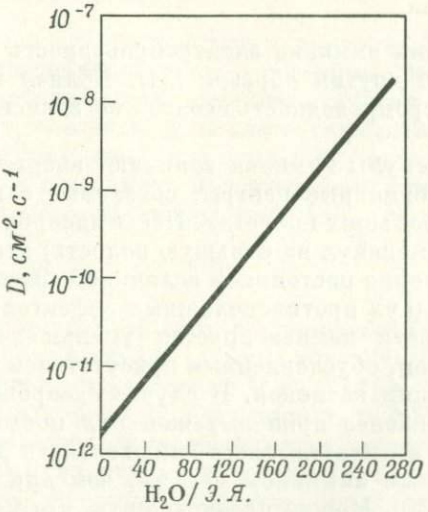


Рис. 5.29. Влияние адсорбции воды на коэффициент самодиффузии иона натрия в цеолите NaX при 25 °С [31].

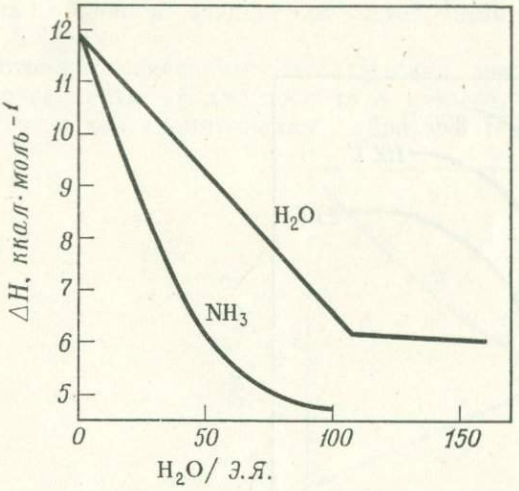


Рис. 5.30. Влияние адсорбции NH_3 и H_2O на энергию активации электропроводности ΔH в цеолите типа X [31].

Влияние аммиака

При адсорбции аммиака электропроводность цеолита X меняется совершенно другим образом [31]. Вблизи точки насыщения (рис. 5.31) электропроводность цеолита не зависит от содержания аммиака.

Вначале молекулы аммиака занимают энергетически наиболее выгодные адсорбционные центры, связанные с катионами, локализованными в больших полостях. После адсорбции около 45 молекул аммиака (6 молекул на большую полость) электропроводность становится примерно постоянной величиной. Это является результатом действия двух противоположных эффектов: небольшой рост электропроводности компенсируется уменьшающим электропроводность эффектом, обусловленным присутствием молекул аммиака на путях миграции катионов. В случае адсорбции воды стерический эффект наиболее ярко выражен при повышенных температурах. Энергия активации электропроводности для цеолита NaX с адсорбированным аммиаком меньше, чем для того же цеолита с водой (рис. 5.30). Можно предположить, что молекулы аммиака занимают энергетически наиболее выгодные центры (места S_{II} и S_{III}) более селективно, чем молекулы воды; при малых содержаниях аммиака изостерическая теплота его адсорбции намного выше, чем для воды.

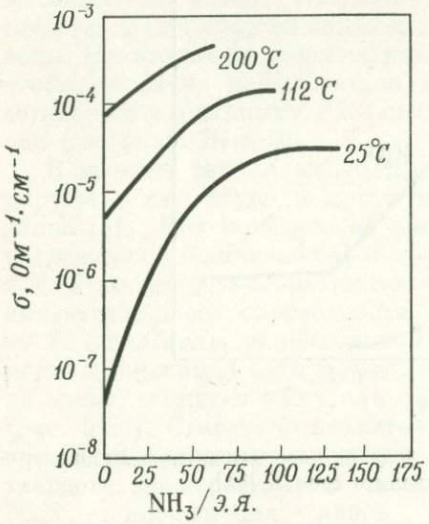


Рис. 5.31. Влияние адсорбции аммиака на электропроводность цеолита типа X [31].

Влияние неполярных молекул

При изучении электропроводности цеолита NaX в качестве адсорбатов использовались также неполярные молекулы. Полученные при адсорбции азота высокие значения электропроводности показывают, что молекулы азота связываются структурой цеолита более прочно, чем молекулы кислорода. Энергия взаимодействия N_2 и O_2 с цеолитом при адсорбции приписана энергии катион-квадрупольного взаимодействия [31].

Механизм проводимости

На основании данных об электропроводности и емкости ряда дегидратированных в высоком вакууме при 450 °С цеолитов типа X и Y с одновалентными катионами (Li^+, Na^+, K^+, Ag^+, Rb^+, Cs^+) и декатионированных форм Y, полученных из NH_4Y, был сделан вывод о существовании двух механизмов проводимости [32].

Согласно одному из механизмов, названному высокотемпературным ($>$ 350 °С), электропроводность определяется подвижностью катионов. При 700 °С проводимость является функцией радиуса обменного катиона. Электропроводность σ у цеолита X значительно выше, чем у цеолита Y. В случае цеолита X σ падает с ростом радиуса катиона (рис. 5.32). Электропроводность декатионированных образцов зависит от остаточного содержания натрия (рис. 5.33).

В соответствии со сказанным наблюдаемая энергия активации электропроводности ΔE для цеолита X меньше, чем для цеолита Y. В случае декатионированных образцов $H_{50}Y$ (декатио-

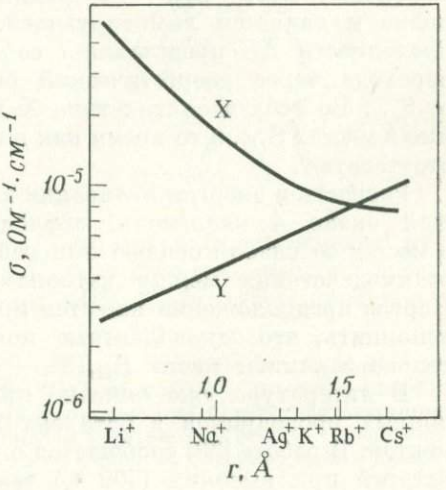


Рис. 5.32. Зависимость электропроводности цеолитов типа X (Si/Al = 1,25) и Y(Si/Al = 2,55) от радиуса ионообменного катиона [32].

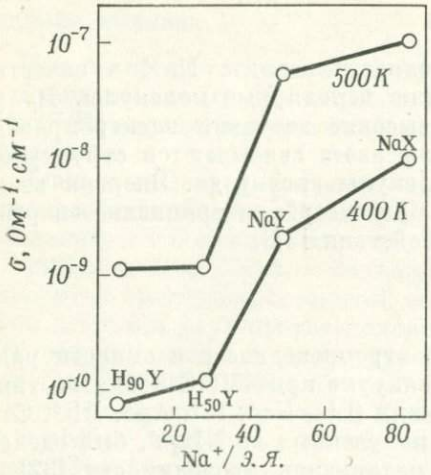


Рис. 5.33. Зависимость электропроводности от содержания ионов натрия в водородных формах цеолитов X и Y [32].

нированный на 50% цеолит Y, отношение Si/Al 2,5) и $H_{90}Y$ (декатионированный на 90% цеолит Y) ΔE равно 25,06 и 20,83 ккал/моль при 19 кГц и зависит от остаточного содержания натрия.

Низкотемпературный механизм ($<$ 350 °C) описывает зависящий от частоты процесс, приписанный перемещению катионов в больших полостях, ограниченному энергетическими барьерами. Если предположить, что проводимость обусловлена только катионами, локализованными в больших полостях, то следует также допустить, что расположенные в местах S_{II} ионы должны мигрировать последовательно через три 4-членных кольца, чтобы достичь следующее место S_{II}. Эта стадия высокотемпературного механизма и является лимитирующей. Энергия активации электропроводности ΔE представляет собой энергию, необходимую для перехода через энергетический барьер, отделяющий места S_{II} от S_{III}. Во всех цеолитах типа X имеются катионы, расположенные в местах S_{III}, в то время как в цеолитах типа Y такие катионы отсутствуют.

Разность в энергии активации электропроводности, составляющая около 4 ккал/моль, объясняется присутствием катионов в местах со слабой связью или различиями в электростатических взаимодействиях между катионами и кислородом каркаса [30]. Первое предположение кажется предпочтительнее, особенно если вспомнить, что одновалентные ионы, как установлено, действительно занимают места S_{III}.

В литературе уже описано применение цеолитов в качестве ионных проводников в батареях из сухих гальванических элементов. В работе [33] сообщается о возможности применения таких батарей при высоких (500 °C) температурах.

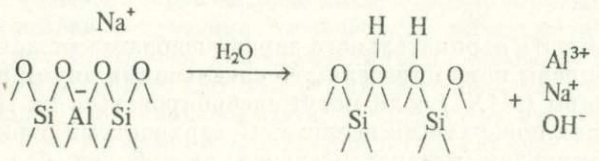
Электропроводность на границе раздела между кристаллами цеолитов и растворами солей

В работе [34] рассматривается поверхностная проводимость кристаллов шабазита в проточном растворе соли *.

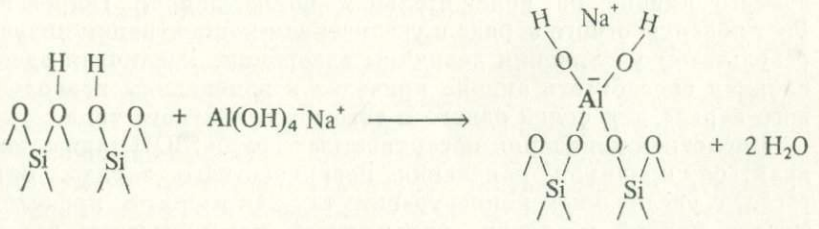
При переходе от воды к 10^{-3}—10^{-2} н. раствору соли поверхностная проводимость возрастает в 10 раз. Поскольку равновесные значения электропроводности были получены менее, чем через 2 мин после начала измерений, можно сделать вывод, что измеряемая проводимость характеризует действительно поверхностные, а не объемные свойства кристаллов. При удалении атомов алюминия из тетраэдрических положений на поверхности цеолита (схема *а* и *б*) образуется слой «силикагеля». (Процесс деалюминирования, по-видимому, протекает легко; см. гл. 6, разд. Г.) Предполагается, что поверхностная проводимость цеолитов связана с наличием групп SiOH, способных адсорбировать соль из окружающего раствора или диссоциировать. Высказано предположение, что в кристаллах с выщелоченной поверхностью подвижность ионов больше.

Реакции на поверхности шабазита

(а)



(б)



Цепи поликремневой кислоты, частично отщепившиеся при деалюминировании, могут вновь реконденсироваться с оставшимися поверхностными группами SiOH, в результате происходит

---

* Авторы использовали фракцию шабазита 60—120 меш; согласно данным химического анализа, отношение Si/Al равно 2,09. Исходный минерал представлял собой кальциевую форму шабазита; при проведении некоторых измерений кристаллы цеолита превращали в натриевую форму. Поверхностная проводимость измерялась в проточной ячейке на образце цеолита диаметром 1,1 см, длиной 3 см и весом около 8 г.

последовательное образование слоев силикагеля на поверхности цеолита. Повышенные значения электропроводности, полученные при обработке природных кристаллов горячим раствором хлористого натрия при pH 6,7, указывают на присутствие таких продуктов реконденсации. Избыток соли благоприятствует протеканию конденсации групп SiOH в этом интервале pH.

Поверхностная проводимость, обусловленная наличием групп SiOH, резко падает, если проточный раствор содержит ион алюмината. Схема *б* объясняет такое снижение поверхностной проводимости образованием алюмосиликатных звеньев и удалением групп SiOH. В 1936 г. было опубликовано первое сообщение о том, что адсорбционные свойства цеолитов типа шабазита зависят от условий ионного обмена. По мнению авторов работы [87], эта зависимость отчасти объясняется гидролизом, протекающим на внешней поверхности кристалла. При гидролизе образуется гелеподобная пленка, которая при последующей дегидратации изолирует поверхность кристалла.

В результате был сделан вывод, что поверхностная проводимость шабазита в растворе хлористого натрия связана с ионизацией фиксированных поверхностных анионов, а не с адсорбцией соли из внешнего раствора. На поверхностную проводимость может также влиять поглощение солей поверхностным слоем геля [34].

Зависимость отрицательного заряда шабазита от концентрации соли и природы иона определяется следующими двумя причинами. Ионные пары (M^+X^-) соли могут адсорбироваться на гидроксильных группах поверхности цеолита. Поверхностный отрицательный заряд обусловлен предпочтительной адсорбцией более поляризуемого аниона на положительном конце диполя гидроксила. Рост поверхностного заряда с увеличением концентрации является результатом увеличения величины адсорбции. Различная адсорбционная способность аниона приводит к изменениям поверхностного заряда для солей одного и того же валентного типа.

Кислотная ионизация поверхностных групп SiOH также может являться причиной появления поверхностного заряда. Заряд растет с увеличением концентрации; так как при этом происходит сжатие ионной оболочки, окружающей поверхностные заряды, то и увеличивается вероятность дальнейшей ионизации. В случае солей с общим анионом величина поверхностного заряда падает в ряду

$$Li^+ > Na^+ > (C_2H_5)_4N^+ > K^+ > Mg^{2+} \sim Ba^{2+} > Ca^{2+}.$$

В 10^{-4} М растворе $AlCl_3$ отрицательный заряд поверхности шабазита меняется в зависимости от природы катиона в обратном порядке, что приписывается адсорбции частично полимеризованных группировок AlOH, образовавшихся при гидролизе Al^{3+}.

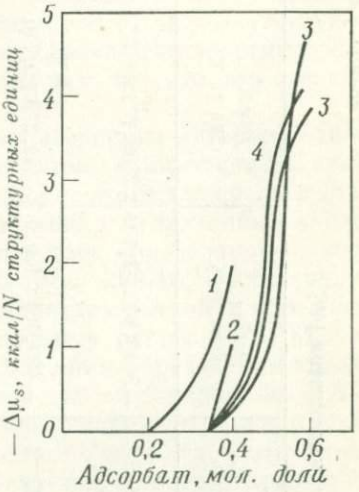


Рис. 5.34. Падение химического потенциала — $\Delta\mu_S$ цеолита типа X при адсорбции H_2O и NH_3. Одна структурная единица равна 1/192 элементарной ячейки, содержащей 192 тетраэдра, N—число Авогадро [35].

1 — NH_3 на NaX; *2* — NH_3 на NaX; *3* — H_2O на CaX; *4* — H_2O на Ca, CsX.

Е. ТЕРМОХИМИЯ

Присутствие адсорбированной воды или аммиака в цеолите типа X оказывает ярко выраженный стабилизирующий эффект, проявляющийся в падении химического потенциала кристалла цеолита (рис. 5.34) [35]. Такое же влияние оказывают и нелетучие соли типа хлористого натрия, окклюдированные в цеолитах или в фельдшпатоидах типа содалита. В гидросодалите стабилизация связана с присутствием ионов натрия и гидроксила, а также молекул воды [36].

Стабилизирующее влияние воды играет важную роль в росте кристаллов цеолита. Известно, что вода или соли, или оба агента вместе способствуют образованию алюмосиликатов. Описанное в литературе действие солей, используемых в качестве минерализаторов, связано с изменением равновесия в системе (термодинамический эффект). В отсутствие воды цеолиты не образуются, и открытую цеолитную структуру, эквивалентную дегидратированному цеолиту в безводной среде, невозможно синтезировать. Объясняется это отчасти стабилизирующим действием воды.

В других случаях влияние минерализаторов при образовании алюмосиликатов сводится к ускорению некоторых процессов (кинетический эффект).

Термохимические данные

В настоящее время имеется очень мало термодинамических характеристик цеолитов (свободные энергии образования, теплоты образования и т. д.). Термохимии адсорбции и ионного обмена

Таблица 5.3

Термодинамические данные для некоторых алюмосиликатов [40]

Минерал	Молекулярный вес	$S^\circ_{298\ K}$, кал/град·моль	Молярный объем, см³	$\Delta H^\circ_{298\ K}$, ккал/моль	$\Delta G^\circ_{298\ K}$, ккал/моль	$\lg K_f^a$ (298 15 K)
Леонгардит $Ca_2Al_4Si_8O_{24}\cdot 7H_2O$	922,867	220,4∓2,6	404,4∓2,0	—3397,535∓∓2,500	—3146,948∓2,700	2306,773∓1,979
Нефелин $NaAlSiO_4$	142,055	29,72∓0,30	54,16∓0,06	—497,029∓1	—469,664∓1,010	344,273∓0,740
Анальцим $NaAlSi_2O_6\cdot H_2O$	220,155	56,03∓0,60	97,49∓0,10	—786,341∓∓0,860	—734,262∓0,880	538,228∓0,645
Жадеит $NaAl(SiO_3)_2$	202,140	31,90∓0,30	60,40∓0,10	—719,871∓1	—677,206∓1,010	496,405∓0,740
Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	258.161	48,53∓0,30	99,52∓0,26	—979,465∓∓0,950	—902,868∓0,960	661,819∓0,704
Низкотемпературный альбит $NaAlSi_3O_8$	262,224	50,20∓0,40	100,07∓0,13	—937,.46∓∓0,740	—883,988∓0,760	647,980∓0,557

[a] K_f – константа равновесия образования алюмосиликата.

на цеолитах уделялось значительное внимание, однако данные относительно самих кристаллических цеолитов отсутствуют. В принципе можно было бы определить свободные энергии образования цеолитов методом растворимости так, как это уже сделано для глин [37].

Поскольку природным анальцимом интенсивно интересовались геологи, для него получены некоторые термодинамические данные [38]. Результаты определения теплоемкости этого минерала в температурном интервале 51—298 К не выявили каких-либо необычных температурных зависимостей. Энтропия образования данного цеолита формулы $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ при 298,16 К составляет 56,0 кал/град·моль. Для сравнения приведем энтропии образования альбита, жадеита и нефелина, которые равны 50,2, 31,9 и 29,7 кал/град·моль соответственно. Энтропия образования анальцима больше, чем у 3 вышеприведенных минералов, на 5,8—26,3 энтр. ед., что намного больше, чем разность в энтропии, приходящаяся на 1 моль цеолитной воды (около 9,6 энтр. ед. [39]). Такое различие в величинах энтропии согласуется с более открытой по сравнению с жадеитом структурой анальцима. В табл. 5.3 приведены некоторые термодинамические данные для анальцима, леонгардита и других алюмосиликатов [40].

Определение термодинамических характеристик различных цеолитов должно было бы дать весьма интересную информацию. Грунер [41] расположил силикаты в порядке изменения свободной энергии образования при низких температурах. Оказалось, что силикаты, содержащие гидроксильные группы или молекулы воды, характеризуются меньшими энергетическими показателями, чем алюмосиликаты, образующиеся в природных гидротермальных процессах. Энергетические показатели рассчитывались исходя из электроотрицательностей составляющих ионов.

Зен [42] рассчитал стандартные свободные энергии, энтальпию и энтропию образования цеолитов ломонтита и вайракита, основываясь на данных по равновесию в гидротермальных условиях (табл. 5.4). Для вайракита энтропия образования намного больше, чем оцененная по «сумме окислов» и равная 81,2 гиббс/моль. Объясняют это подвижностью молекул воды и потерей водородных связей между молекулами воды в цеолите по сравнению с жидкой водой.

По предложенному Келлером [43] в 1954 г. методу расчета энергии образования различных природных силикатов вычисляются из энергии составляющих индивидуальных ионов. Чтобы полученные величины можно было сравнивать, их относят к стандартной ячейке из 24 атомов кислорода. Хотя указанным методом было рассчитано несколько гидроксилсодержащих минералов, среди них оказался только один природный цеолит анальцим.

Таблица 5.4

Термодинамические данные [42]

Минерал	S°, гиббс/моль [а]	S_f, гиббс/моль	G_f^0, ккал/моль	H_f^0, ккал/моль	V/моль, [б] кал/бар
Ломонтит $CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 4H_2O$	119,3∓4,6	—439,0∓ ∓4,6	—1598∓4	—1729∓5	4,858
Вайракит $CaAl_2Si_4O_{12}\cdot 2H_2O$	110,4∓1,0	—335,8∓ ∓1,0	—1477,3∓ ∓1,5	—1577,4∓ ∓1,6	4,558

[а] Гиббс/моль – единица энтропии, 1 гиббс = 1 кал/град.
[б] Объем V измеряется в кал/бар, где 1 кал/бар = 41,842 см³ при 298 К.

Для анальцима состава $NaAlSi_2O_6\cdot H_2O$ энергия связи, отнесенная к стандартной ячейке из 24 кислородных атомов, составляет 32 400 ккал. Для нефелина энергия связи равна 31 860 ккал. Аналогичный расчет, проведенный для жадеита, который имеет тот же состав, что и безводный анальцим, дает энергию связи 33 340 ккал.

Ж. ЦЕОЛИТНАЯ ВОДА

О состоянии молекул воды в гидратированных цеолитах можно судить по ЯМР-спектрам последних.

Спектр ЯМР-шабазита показывает, что в минерале происходит обмен молекул воды между определенными местами с частотой около $1\cdot 10^7$ $с^{-1}$ [44]. Время перехода мало по сравнению со временем пребывания, и, следовательно, вероятность нахождения молекул воды на местах одного и того же типа одинакова. В спектрах ЯМР гидратированных цеолитов типа A и X наблюдается одна узкая линия вместо дублета, характерного для спектра шабазита.

Молекулы воды, заполняющие большие полости цеолита, дают такую же картину, что и жидкая вода, т. е. в больших полостях вода не занимает определенных положений в решетке. В цеолитах с малыми полостями молекулы воды, по-видимому, располагаются вокруг катионов. В анальциме катион натрия взаимодействует только с двумя молекулами воды. Каждый ион Sr^{2+} в природном брюстерите и каждый ион Ca^{2+} в шабазите связаны с 5 молекулами воды. Среди других структур, в которых катионы связаны с молекулами воды, следует назвать гармотом, натролит и филлипсит. Такая картина взаимодействия молекул воды с катионами согласуется с результатами измерений электропроводности.

При дегидратации молекулы воды остаются на стенках внутри полостей структуры цеолита [44]. В природе и структуре цеолитной воды важную роль играют катион-дипольные взаимодействия.

Высказано предположение [35], что не входящие в каркас цеолита вода и катионы ведут себя как концентрированный электролит. Например, в цеолите NaX внутрикристаллическая фаза (86 ионов Na^+ и 264 молекулы H_2O) соответствует 18-моляльному или 42%-ному раствору NaOH с плотностью 1,45 г/см^3. В соответствии с данными ЯМР-спектров эта вода обладает свойствами вязкой жидкости с большим временем релаксации. Релаксация протонов в гидратированных формах цеолита типа А, содержащего катионы натрия, кальция и магния, определена из ширины линий как функция количества адсорбированной воды [45]. Обнаруженная зависимость (она выполняется для нескольких катионообменных форм) показывает, что молекулы воды заполняют полость и локализуются вблизи катионов. Сигналы протонов воды в спектре ЯМР цеолитов типа А и Х при комнатной температуре очень узкие, что свидетельствует о высокой подвижности молекул воды [46].

При понижении температуры вплоть до 200 К молекулы воды сохраняют свою подвижность; увеличение ширины сигнала при температурах ниже 200 К позволяет предположить, что уменьшение подвижности молекул воды происходит постепенно и без резкого фазового перехода. Об этом же говорят результаты исследования шабазита при температурах до 150 К [44]. При 77 К в спектрах ЯМР цеолитов типа А и Х вода дает широкую линию, указывающую, что молекулы воды имеют структуру, характерную для льда.

Спектры ПМР и ЯМР ^{23}Na, дегидратированных цеолитов NaX и цеолитов NaX, содержащих различные количества воды, согласуются с представлениями теории растворов, если принять, что нелокализованные ионы натрия играют роль катионов, а кристаллическая решетка — анионов [47]. Отсутствие сигналов ^{23}Na в ЯМР-спектре цеолита NaA объясняется тем, что в структуре цеолита А нет сдвоенных 6-членных колец. Более того, при добавлении воды к цеолиту Х октаэдрическая симметрия сдвоенного 6-членного кольца в очень сильной степени нарушается.

Для измерения колебательного и диффузионного движения молекул, захваченных твердыми телами, можно использовать спектроскопию рассеяния нейтронов. На основании исследований цеолита КА, содержащего воду, тяжелую воду, метиловый спирт, аммиак и ацетонитрил, сделан вывод, что между перемещениями в α-ячейке молекула в течение примерно 10^{-11} с находится в фиксированном состоянии. В течение этого времени молекула может колебаться в резонансе с решеткой цеолита [48].

Время релаксации протонов воды, адсорбированной до насыщения на цеолите типа X высокой чистоты, определялось в интервале температур 200—500 К. Вязкость воды, находящейся в полостях цеолита, содержащих ионы натрия, при комнатной температуре в 30 раз больше, чем у обычной воды. Однако плотность цеолитной воды такая же, как и у жидкой воды. Текучесть цеолитной воды характеризовалась длительностью интервала между прыжками молекул воды. Частота перескоков молекулы воды, содержащейся в порах угля диаметром ~ 25 Å, в 100 раз больше, чем у цеолитной воды [49].

В работе [50] приводятся спектры рассеяния нейтронов для натролита, шабазита и анальцима. Хотя в каждом из перечисленных минералов у молекул воды различное окружение (в анальциме на каждую полость приходится изолированная группа из 2 молекул воды, в натролите имеются изолированные индивидуальные молекулы, в шабазите — группы «водоподобных» молекул), в спектрах всех этих цеолитов в узкой области частот при 480—600 $см^{-1}$ наблюдаются пики, соответствующие крутильным колебаниям молекул воды.

В заключение следует отметить, что для гидратированных цеолитов с малыми полостями положение молекул воды, по-видимому, хорошо определено; молекулы воды в этих полостях координируются с катионами (например, в анальциме, натролите, брюстерите и эпистильбите). Если в гидратированных цеолитах катионы расположены на достаточно близком расстоянии от алюмосиликатного каркаса и в пределах силового поля отрицательного заряда, то число молекул воды, окружающих эти катионы, вероятно, ограничено только размером полостей.

3. СТРУКТУРА ЦЕОЛИТОВ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОВ

В последние годы ряд природных алюмосиликатов, в том числе тектосиликаты и глины, был исследован методом ИК-спектроскопии [51—53]. В литературе приведены также спектры некоторых из этих цеолитов, причем спектры трехмерных каркасных алюмосиликатов снимались обычно в области до 15 мкм (~ 670 $см^{-1}$). В большинстве работ рассматривается основная полоса поглощения, отвечающая колебанию связи Si, Al — O и расположенная при ~ 1000 $см^{-1}$. Милкей [54] заметил, что частота этой полосы поглощения и отношение Si/Al в алюмосиликатном каркасе связаны приближенной зависимостью.

Систематическое спектроскопическое исследование каркасной структуры многих синтетических цеолитов в области 200—1300 $см^{-1}$ (средняя область ИК-спектра) проведено Фланиген и др. [55]. Интерпретация этих спектров основана на отнесении полос поглощения к определенным структурным группам в каркасе

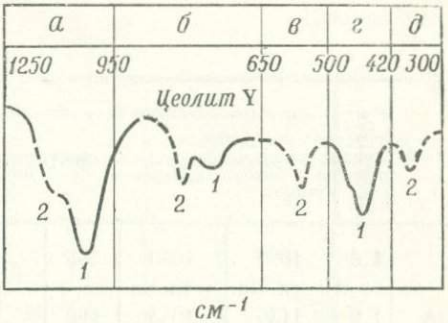


Рис. 5.35. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах цеолитов. ИК-спектр цеолита Y с отношением Si/Al 2,5 [55].

1 — колебания внутри тетраэдров TO_4, не чувствительные к структуре цеолита; *2*—колебания по внешним связям тетраэдров, чувствительные к структуре цеолитов.
а — антисимметричные валентные колебания, *б* — симметричные валентные колебания, *в* — колебания сдвоенных колец, *г* — деформационные колебания Т—О, *д* — колебания структур, образующих входные окна в полости цеолита.

различных цеолитов. Чтобы провести такое отнесение, необходимо знать основные элементы структуры цеолита. Следовательно, данный метод исследования цеолитов дополняет рентгеноструктурный анализ.

Как уже говорилось в гл. 2, известные структуры цеолитов можно классифицировать, используя общие элементы топологии каркаса и вторичной цеолитной структуры. Основываясь на данных ИК-спектров, можно сделать вывод о структуре нового цеолита, для которого рентгеноструктурные характеристики являются неполными. Особенно полезна в этом отношении средняя область ИК-спектра, так как именно там находятся полосы поглощения основных колебаний тетраэдров Al, $Si—O_4$ (TO_4) каркаса. Образцы исследуемых цеолитов обычно прессуются в таблетки с KBr [56]. В табл. 5.5 приведены основные характеристики ИК-спектров ряда синтетических цеолитов. Наблюдаемые полосы поглощения в спектрах можно отнести к двум типам колебаний: 1) колебаниям внутри тетраэдров TO_4, являющихся первичными структурными единицами; эти колебания не отражают особенностей структуры цеолита; 2) колебаниям по внешним связям тетраэдров. Второй тип зависит от структуры цеолита, характера сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы, а также в структуры, образующие входные отверстия в полости цеолита.

Провести отнесение полос поглощения к колебаниям только тетраэдров AlO_4 нельзя, и наблюдаемые колебания отражают смешанный состав тетраэдра. На рис. 5.35 в качестве примера приведен типичный спектр цеолита Y, а в табл. 5.6 суммированы данные по отнесению полос поглощения в спектрах всех цеолитов.

Первому типу колебаний отвечают наиболее сильные, обнаруживаемые в спектрах всех цеолитов полосы поглощения при 950—1250 и 420—500 $см^{-1}$, приписанные колебаниям внутри тетраэдров. Самая сильная полоса поглощения при 950 $см^{-1}$ отнесена к валентным колебаниям Т—О. Следующая по интенсивности полоса поглощения при 420—500 $см^{-1}$ приписана деформационным колебаниям ($T—O_4$).

ИК-спектры синтети

Цеолит	SiO_2/Al_2O_3	Полосы погло							
		антисимметричные валентные колебания				симметричные валентные колебания			
A	1,88	1090 о. сл. пл.	1050 о. сл. пл.	995 с.				660 о. сл.	
CaA	1,9	1130 о. сл. пл.	1055 о. сл. пл.	998 с.		742 о. сл. пл.	705 о. сл. пл.	665 о. сл.	
N-A	3,58	1131 о. сл. пл.		1030 с.		750 о. сл. пл.		675 о. сл.	
N-A	6,01	1151 о. сл. пл.		1044 с.		750 о. сл. пл.		698 о. сл.	
X	2,40		1060 ср. пл.	971 с.		746 ср.	690 сл. пл.	668 ср.	
Y	3,42	1135 ср. пл.		985 с.		760 ср.		686 ср.	
Y	4,87	1130 ср. пл.		1005 с.		784 ср.		714 ср.	635 о. сл.
LaY	5,0	1135 ср. пл.		1006 с.		790 ср.		705 ср.	
Y	5,63	1130 ср. пл.		1017 с.		789 ср.		718 ср.	645 о. сл.
B (P)	2,8	1105 ср. сл. пл.		995— 1000 с.		772 ср. сл. пл.	738 ср. сл.	670 ср. сл.	
Гидро-сода-лит (HS)	2,0	1096 о. сл. пл.		986 с.		729 ср.	701 ср. сл.	660 ср.	
Ω	7,7	1130 сл. пл.		1024 с.		805 ср. сл.	722 ср. сл.		
ZK-5	6,0	1158 сл. пл.		1048 с.	890 о. сл.		730 ср. сл.		
R	3,25	1136 ср. сл. пл.		1007 с.		738 сл.	678 сл.		
G	5,44	1138 ср. сл. пл.		1027 с.		720 сл.	696 сл. пл.		
D	4,62	1184 ср. сл. пл.		1018 с.		755 сл. пл.	711 сл.		

Таблица 5.5

ческих цеолитов

щения a, см$^{-1}$

колебания сдвоенных колец			деформационные колебания T–O			колебания в структурах, образующих входные отверстия в полости цеолита		
	550			464			378	260
	ср. с.			ср.			ср. с.	о. сл. ш.
	542			460			376	
	ср. с.			ср.			ср.	
	572			474			385	
	ср. с.			ср.			ср.	
	581			475			393	
	ср. с.			ср.			ср.	
	560			458		406	365	250
	ср.			ср. с.		сл.	ср.	о. сл. ш.
	564		508	460			372	
	ср.		о. сл. пл.	ср. с.			ср.	
	572		500	455			380	260
	ср.		сл. пл.	ср. с.			ср.	о. сл. ш.
	565		500	450			382	
	ср.		сл. пл.	ср. с.			ср.	
	575		504	456			383	315
	ср.		ср. сл. пл.	ср. с.			ср.	о. сл. пл.
600					435		380	
ср.					ср. с.		ср. сл пл.	
				461	432			282
				ср. с.	ср. с.			о. сл. ш.
610				451			372	
ср. сл.				ср. с.			ср.	
	572			445		408		
	ср.			ср.		сл. пл.		
625			508	452	426		370	
ср.			ср. сл.	ср.	ср.		о. сл. пл.	
632			515	460	408		378	
ср.			ср.	ср.	ср.		о. сл. пл.	
631			513	459	415			376
ср.			ср.	ср.	ср.			о. сл. пл.

Цеолит	SiO_2/Al_2O_3	Полосы погло							
		антисимметричные валентные колебания				симметричные валентные колебания			
S	2,5	1140 сл. пл.		1020 с.		770 о. сл. пл.	722 ср. сл.	690 о. сл. пл.	
T	7,0	1156 сл. пл.	1059 с.	1010 с.		771 сл.	718 сл.		
Гидроканкринит	2,0	1095 ср. сл.	1035 ср. пл.	1000 с.	965 ср. пл.	755 сл.	680 ср.		
L	6,0	1160 сл. пл.	1080 с.	1015 с.		767 ср. сл.	721 ср. сл.		642 о. сл. пл.
C (типа анальцима)	4,0	1162 о. сл. пл.	1012 с.	952 с.		740 ср.	686 сл. ш.		
Зеолон	9,95	1216 сл.	1180 о. сл. пл.	1046 с.		795, 772 сл. ш.	715, 690 сл. ш.		
W	3,6	1128 ср. пл.		1006 с.		786, 756 ср. сл. ш.	691 ср. сл. ш.		

[a] с.–сильная, ср. с.–умеренно сильная, ср.–средняя, ср. сл.–умеренно слабая,

Как показано в табл. 5.6 и на рис. 5.35, валентным колебаниям, в которых участвуют в основном тетраэдры TO_4, отвечают полосы поглощения в области 650—820 $см^{-1}$. На положение этих полос влияет отношение Si/Al в каркасе цеолита: с увеличением содержания тетраэдрически координированных атомов алюминия они смещаются в область низких частот. На положение полос поглощения деформационных колебаний при 420—500 $см^{-1}$ отношение Si/Al влияет значительно меньше.

Второму типу колебаний, чувствительных к характеру связей между тетраэдрами, топологии и виду окружения вторичных структурных единиц в цеолите, отвечают полосы поглощения в области 500—600 и 300—420 $см^{-1}$ (см. табл. 5.5 и рис. 5.35).

Продолжение табл. 5.5

щения a, $см^{-1}$

колебания сдвоенных колец			деформационные колебания T–O			колебания в структурах, образующих входные отверстия в полости цеолита		
623 пл. 595 ср. ш.		518 ср. ш.		448 ср.	424 ср. с.		370 о. сл. пл.	
623 ср. сл.	575 сл.			467 ср. с.	433 ср. с.	410 о. сл. пл.	366 сл. пл.	
624 ср.	567 ср.		498 ср. сл.	458 ср. с.	429 ср. с.	390 ср. сл.	353 сл. ш.	
606 ср. 615 о. сл.	580 сл. пл.			474 ср. с. 442 ср. с.	435 сл. пл. 410 ср. пл.		375 о. сл. пл.	
621 сл.	571 555 сл.			448 ср. с.			370 о. сл. пл.	
637 ср. сл.	590 ср. ш.	512 о. сл. пл.	483 о. сл. пл.		432 ср. с.		375 о. сл. пл.	

сл. – слабая, о. сл. – очень слабая, пл. – плечо, ш. – широкая.

Полоса поглощения в области 500—650 $см^{-1}$ обусловлена присутствием сдвоенных колец (D4R и D6R) в каркасе и наблюдается в спектре всех тех цеолитов, в структуру которых входят сдвоенные 4- и 6-членные кольца (цеолиты X, Y, A, ZK-5, Ω, L и группа шабазита). Цеолиты, не содержащие сдвоенных колец или больших полиэдрических единиц типа β-полостей, представлены цеолитом W и зеолоном (морденитом). В данной области спектра эти цеолиты обнаруживают только слабые полосы поглощения, приписанные валентным колебаниям.

Следующая основная полоса поглощения колебаний по внешним связям тетраэдров, расположенная в области 300—420 $см^{-1}$, отнесена к колебаниям колец тетраэдров, образующих входные

Таблица 5.6

Отнесение полос поглощения в ИК-спектре колебаний кристаллического каркаса цеолитов [55]

	Тип колебаний	Полоса поглощения
1. Колебания внутри тетраэдров TO_4	Антисимметричные валентные	1250—950
	Симметричные валентные	720—650
	Деформационные	500—420
2. Колебания по внешним связям тетраэдров	Колебания сдвоенных колец	650—500
	Колебания в структурах, образующих входные отверстия в полости цеолита	420—300
	Симметричные валентные	750—820
	Антисимметричные валентные	1150—1050 пл.

отверстия в полости цеолитов. В зависимости, по-видимому, от типа кристаллической структуры каркаса цеолита эта полоса в большей или меньшей степени проявляется в ИК-спектре. Она хорошо очерчена в спектре цеолитов A, X, Y и Ω, несколько хуже — в спектре цеолитов P, ZK-5 и т. д. и наиболее заметна в спектрах цеолитов с кубической структурой, а с понижением симметрии проявляется все хуже. Сказанное выше позволяет считать, что данная полоса отвечает деформационным колебаниям. Как показано в табл. 5.5, остальные полосы поглощения, приписанные колебаниям по внешним связям тетраэдров, расположены в области 750—820 и 1050—1150 $см^{-1}$. Хотя угол Т—О—Т в кристаллическом каркасе цеолита изменяется от 140 до 150°, в ИК-спектре эти колебания угла не отражаются.

В качестве полиэдрической единицы вторичной структуры в каркас цеолитов A, X, Y входит β-ячейка (содалитовая). Можно предположить, что между ИК-спектрами гидросодалита и перечисленных цеолитов должно наблюдаться известное сходство. Однако, как показывает рис. 5.36, в спектральных характеристиках этих алюмосиликатов имеются и определенные различия. Полоса поглощения при ~ 560 $см^{-1}$, приписанная колебаниям сдвоенных 6-членных колец, в спектре гидросодалита отсутствует. Другим примером, иллюстрирующим связь между спектральными и структурными характеристиками, является спектр гидроканкринита; в этом цеолите, как и в цеолитах T и L, вторичной структурной единицей является ε-ячейка.

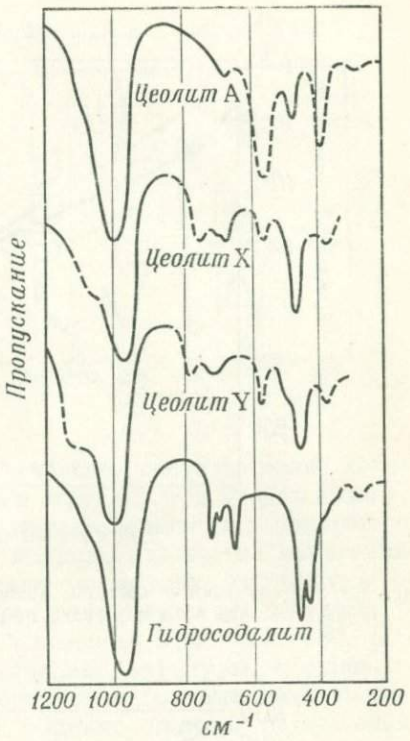


Рис. 5.36. ИК-спектры цеолитов типа A, X, Y и гидросодалита. Отношение Si/Al в X составляет 1,2, в Y — 2,5 [55].

Частота основной полосы поглощения антисимметричных валентных колебаний первого типа, т. е. колебаний внутри тетраэдров TO_4, зависит от состава кристаллического каркаса алюмосиликатов, выраженного через долю тетраэдрически координированных атомов алюминия. Как показывает рис. 5.37, частота указанной полосы падает с ростом числа атомов алюминия в каркасе [55, 57]. Аналогичное изменение частоты с увеличением числа тетраэдрически координированных атомов Al наблюдается и для других полос поглощения (рис. 5.38).

Удаление цеолитной воды (полосы поглощения самой воды не проявляются в этой области спектра) не изменяет вид ИК-спектра большинства синтетических цеолитов, содержащих ионы щелочных металлов. Обмен на поливалентные катионы может изменить структуру кристаллического остова, что проявляется в ИК-спектре. Перемещение катионов и нарушения в каркасе иллюстрируются ИК-спектром CaY (рис. 5.39). Дегидратация (гл. 2) вызывает миграцию двухвалентных ионов кальция из мест, расположенных в содалитовых ячейках, в места S_I, находящиеся в сдвоенных 6-членных кольцах. Как показывает сдвиг полос

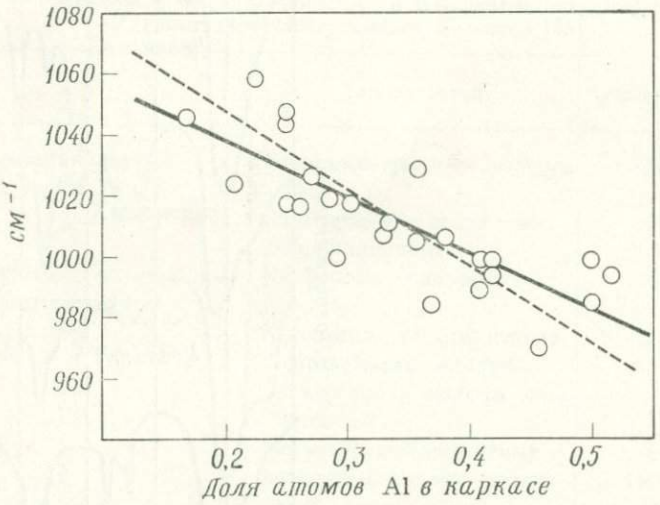


Рис. 5.37. Зависимость частоты антисимметричных валентных колебаний от доли атомов Al в каркасе для ряда синтетических цеолитов [55].

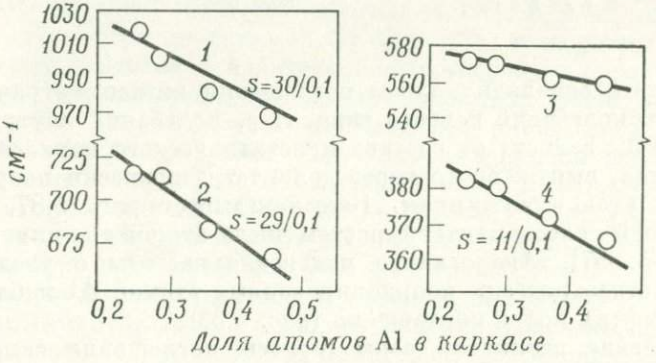


Рис. 5.38. Зависимость частоты различных колебаний от доли атомов Al в каркасе [55].

Тип колебаний: *1* — антисимметричные валентные, *2* — симметричные валентные, *3* — колебания сдвоенных 6-членных колец, *4* — колебания структур, образующих входные окна в полости цеолита.

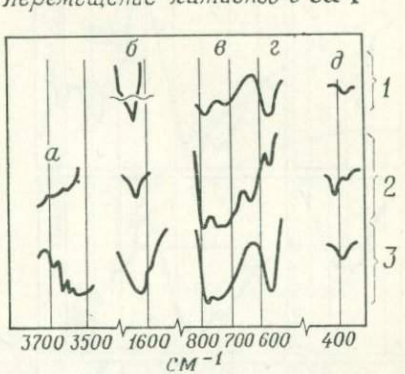


Рис. 5.39. ИК-спектры цеолита CaY (Si/Al 2,5) после дегидратации, дегидроксилирования и регидратации [55].

1 — регидратирован при ~20 °С после нагрева при 400 °С; *2* — дегидроксилирован при 400 °С; *3* — гидроксилированный образец, дегидратирован при 200 °С. Тип колебаний: *а* — валентные ОН-группы, *б* — деформационные H_2O, *в* — симметричные валентные, *г* — сдвоенных 6-членных колец, *д* — колебания 12-членных колец в порах.

поглощения при 570 и 390 $см^{-1}$, отвечающих соответственно колебаниям сдвоенных 6-членных колец и структур при входных отверстиях в полостях, эта миграция катионов приводит к изменению симметрии сдвоенного 6-членного кольца. Указанные изменения являются обратимыми и протекают в циклах гидратация — дегидратация. Во время термического разложения цеолита типа Y снижается интенсивность полос поглощения при 1130, 780, 570 и 380 $см^{-1}$, чувствительных к изменению структуры, и одновременно, согласно данным рентгеноструктурного анализа, уменьшается степень кристалличности. Однако полосы поглощения при 1000, 710 и 460 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям связей Т—О внутри тетраэдра TO_4, при этом не меняются.

ИК-спектры синтетических цеолитов довольно просты и состоят из нескольких основных полос поглощения. По-видимому, чем более открытой является структура цеолита, тем проще его ИК-спектр.

В работе [58] приведены ИК-спектры в области 400—4000 $см^{-1}$ некоторых природных цеолитов, принадлежащих к различным структурным группам. Несколько таких спектров представлено на рис. 5.40. Все полосы поглощения, кроме рассмотренных ранее и приписанных воде, принадлежат колебаниям кристаллического каркаса.

Хотя натролит и томсонит имеют один и тот же алюмосиликатный каркас, между этими цеолитами обнаруживаются различия в ИК-спектрах, особенно в области 3200—3500 $см^{-1}$. В области 400—700 $см^{-1}$ в спектре указанных цеолитов наблюдается более тонкая структура, чем в спектрах других цеолитов. Этого и следовало ожидать, учитывая сильное взаимодействие катиона с молекулами воды, типичное для волокнистых цеолитов.

Стильбит и гейландит также принадлежат к одной структурной группе, но различаются по строению каркаса; однако их ИК-

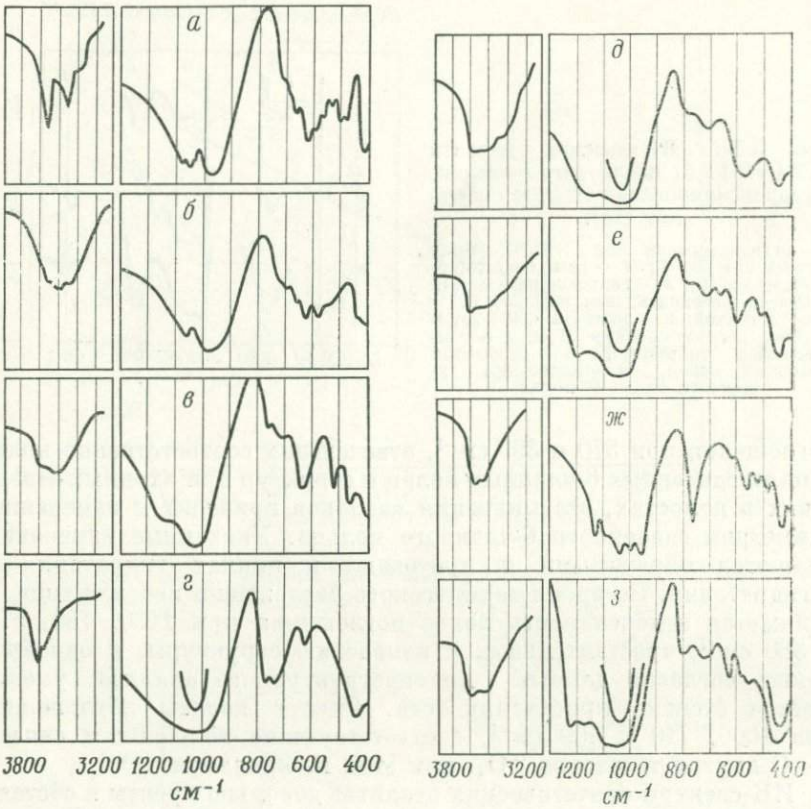


Рис. 5.40. ИК-спектры некоторых цеолитов в области 3200—3800 и 1300—400 $см^{-1}$ [58].

а — натролит, *б* — томсонит, *в* — шабазит, *г* — анальцим, *д* — стильбит, *е* — гейландит, *ж* — ломонтит; *з* — морденит.

спектры все же обнаруживают сходство в областях 400—800 и 1000—1200 $см^{-1}$. Полосы поглощения, которые можно было бы приписать колебаниям структур, образующих входные отверстия в полостях цеолита, в работе [58] не рассматриваются, так как эти полосы обычно находятся в той области спектра (< 400 $см^{-1}$), которая в работе не изучалась.

ИК-спектры воды, адсорбированной в цеолитах

Характер ассоциации молекул воды с катионами и с ионами кислорода каркаса зависит от того, насколько открытой является структура цеолита. В цеолите NaX, представляющем наиболее

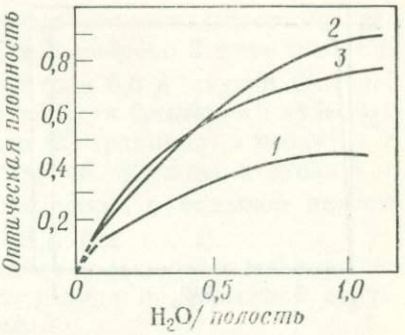


Рис. 5.41. Зависимость величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения от концентрации воды в цеолите NaX [60].

1—3695 см$^{-1}$; *2*—3400 см$^{-1}$, *3*—1650 см$^{-1}$.

открытую структуру с большим свободным объемом, молекулы воды связаны с катионом и в некоторой степени при помощи водородных связей с ионами кислорода каркаса. В ИК-спектре наблюдается узкая полоса поглощения при 3690 см$^{-1}$, приписанная гидроксильным группам молекул воды, связанным с кислородом каркаса. Кроме того, в спектре присутствует полоса поглощения при 1645 см$^{-1}$, отнесенная к деформационным колебаниям молекул воды; после полной активации цеолита эта полоса из спектра исчезает [59]. Рис. 5.41 иллюстрирует заметное влияние воды на поведение всех трех полос поглощения при 3690, 3400 и 1645 см$^{-1}$ [60]. Содержание воды в расчете на большую полость в полностью гидратированном цеолите NaX составляет 30 молекул ($>$ 240 молекул в расчете на элементарную ячейку). Данные, представленные на рис. 5.41, получены для цеолитов с весьма малым заполнением — вплоть до 1 молекулы воды на полость или 8 молекул на элементарную ячейку. В указанном спектре наблюдаются три типичные полосы поглощения: широкая полоса связанных водородной связью ОН-групп при 3400 см$^{-1}$, узкая полоса изолированных ОН-групп при 3700 см$^{-1}$ и обычная полоса деформационных колебаний воды при 1645 см$^{-1}$.

Полоса валентных колебаний изолированных ОН-групп отнесена к взаимодействию гидроксила воды с катионом. Остальные полосы поглощения отнесены к валентным колебаниям ОН-групп в молекулах воды, связанных водородной связью с поверхностным кислородом (3400 см$^{-1}$), и деформационным колебаниям молекулярной воды (1645 см$^{-1}$) [60].

И. СЪЕМ ПОР В ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Дегидратированный цеолит представляет собой твердое кристаллическое тело, пронизанное микропорами. Если основные нарушения структуры цеолита вызываются удалением молекул воды, объем микропор может при этом уменьшаться, а форма микропор искажаться.

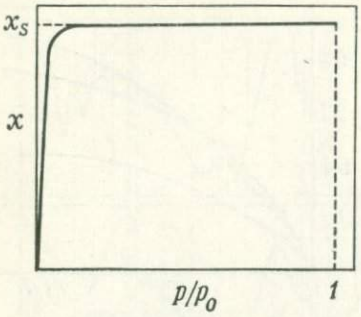


Рис. 5.42. Изотерма адсорбции I типа; показано количество вещества, x_s, адсорбированное при насыщении ($p = p_0$) и соответствующее полному заполнению пор.

В тех цеолитах, в которых после дегидратации структура каркаса по существу не меняется, структура и форма пор также не претерпевают изменений. При последующей адсорбции или окклюзии различных веществ микропоры обратимо заполняются и освобождаются. Адсорбция на цеолитах предполагает заполнение пор, и обычные представления о площади поверхности, применимые к другим твердым адсорбентам, в данном случае теряют смысл[61]. Объем пор дегидратированного цеолита и других микропористых твердых тел, адсорбция на которых описывается изотермой I типа, можно рассчитать по правилу Гурвича [62, 63]. Изотерма адсорбции обычно пересекается под углом $\sim 90°$ с вертикальной линией, соответствующей $p/p_0 \approx 1$ (рис. 5.42). Предполагается, что в точке насыщения адсорбированное вещество (x_s) заполняет микропоры твердого тела в виде обычной жидкости, плотность которой (d_a) соответствует ее обычной плотности при данной температуре. Суммарный объем микропор V_p определяется уравнением

$$V_p = x_s/d_a, \qquad (5.1)$$

где d_a — плотность адсорбата в жидком состоянии, г/см^3; x_s — количество адсорбированной жидкости, г/г; V_p — объем пор, см^3/г.

Правилом Гурвича описывается адсорбция многих адсорбатов на микропористых адсорбентах типа силикагеля и угля. В значительной степени это правило применимо для многих дегидратированных цеолитов, хотя наблюдаются и довольно заметные отклонения.

Общий объем пор в дегидратированных цеолитах можно рассчитать исходя из количества адсорбированной воды, если предположить, что вода в полостях цеолита ведет себя как нормальная жидкость и средняя плотность ее равна плотности жидкой воды при рассматриваемой температуре. В цеолитах, имеющих полости или каналы разных размеров (например, цеолиты типа А или Х), объем полостей, которые могут занимать молекулы большинства веществ, меньше, чем общий объем пор цеолита, определенный по

адсорбированной воде, так как малые полости недоступны для других молекул. В цеолитах A, X и Y найдено 2 типа полостей: 1) малые сферические полости диаметром 6,6 Å внутри β-ячейки и 2) большие полости, такие, как α-полости (усеченный кубооктаэдр) в цеолите A, и большие полости (26-гранники) в цеолитах X и Y. Диаметр сферической структурной единицы в цеолите A составляет 11,4 Å, а диаметр 26-гранников в большой полости цеолитов X или Y — примерно 11,8 Å (см. гл. 2).

Объем микропор цеолитов в отличие от аморфных микропористых адсорбентов можно рассчитать исходя из известной структуры и сравнить затем с измеренным.

В этом разделе главы суммируются данные по определению объема пор цеолитов разного структурного типа (по различным адсорбатам) и сравниваются экспериментальные и расчетные величины.

Максимальный свободный объем V_p определяется, согласно уравнению (5.1), по количеству воды в цеолите при $p/p_0 = 1$. Долю свободного объема V_f можно рассчитать следующим образом:

$$V_f = x_s d_c / d_a, \tag{5.2}$$

где V_f — доля общего свободного объема в кристалле; d_c — плотность дегидратированного кристалла цеолита. Общий объем пор V_p' (Å^3/элементарная ячейка) равен

$$V_p' = V_f V, \tag{5.3}$$

где V — объем элементарной ячейки, Å^3.

Количество адсорбированных молекул N_A, приходящихся на элементарную ячейку, можно рассчитать по уравнению (5.4).

$$N_A = \frac{x_s M_Z}{M_A}, \tag{5.4}$$

где M_Z — молекулярный вес в расчете на элементарную ячейку; M_A — молекулярный вес адсорбата.

Цеолит A

Цеолит A содержит два типа пустот: 1) малые, объемом 151 Å^3, находящиеся в β-полостях и доступные только для небольших молекул типа воды; 2) большие, объемом 775 Å^3, расположенные в α-полостях. Исходя из структуры цеолита, можно рассчитать, что общий свободный объем, приходящийся на элементарную ячейку, равен 926 Å^3. Адсорбция газов типа аргона, кислорода и азота при давлении $p = p_0$ дает величину свободного объема, равную объему большой α-полости, или 755 Å^3 на элементарную ячейку. Адсорбция воды цеолитом A дает величину свободного

объема 833 Å^3 на элементарную ячейку, следовательно, можно предположить, что β-полости должны быть заняты водой (табл. 5.7) [64].

Таблица 5.7

Свободный объем в цеолите А [a] [64, 70]

Цеолит	Адсорбат	t, °С	x_s, г/г	V_p, см^3/г	V_f, см^3/см^3	V'_p, Å^3/э. я.
$Na_{12}A$	H_2O	25	0,289	0,289	0,45	842
	CO_2	—75	0,30	0,252	0,39	725
	O_2	—183	0,242	0,213	0,327	612
Ca_6A	H_2O	25	0,305	0,305	0,48	885
	O_2	—183	0,276	0,242	0,38	709
	Ar	—183	0,358	0,261	0,40	738
	N_2	—196	0,239	0,297	0,465	857
	н-Бутан	25	0,131	0,226	0,354	655

[a] Для $Na_{12}A$: $d_c = 1{,}54$ г/см^3, $V = 1870$ Å^3, $n = 3{,}58 \cdot 10^{20}$/г. Для Ca_6A: $d_c = 1{,}57$ г/см^3, $V = 1843$ Å^3, $n = 3{,}64 \cdot 10^{20}$/г, n = число элементарных ячеек/г; V_p (расч.) = 926 Å^3/э. я. = 0,32 см^3/г; $V_\alpha = 775$ Å^3/э. я. = 0,27 см^3/г.

За исключением воды и азота, все остальные адсорбаты дают величины объемов пор, согласующиеся с теорией объемного заполнения, поскольку речь идет о больших α-полостях. Однако в случае воды и азота получают бóльшие объемы пор. Величины адсорбированных количеств воды и азота нельзя объяснить, если предположить, что эти вещества ведут себя при адсорбции как нормальные жидкости, заполняющие лишь большие полости. Приходится допустить, что или эти адсорбаты занимают весь общий свободный объем, или плотность адсорбированной фазы при рассматриваемой температуре значительно выше, чем плотность нормальной жидкости. В случае некоторых цеолитов у адсорбированных воды и азота действительно наблюдаются аномальные плотности.

Если азот не занимает малые β-полости, средняя плотность адсорбированной фазы при насыщении на 25% выше, чем плотность обычного жидкого азота при той же температуре (—196 °С). При низких температурах азот не может входить в β-полости.

Присутствие катионов в свободном объеме цеолита влияет на объем пор. В некоторых случаях (наиболее наглядно это видно на цеолите А) катион больших размеров может значительно уменьшить объем пор. В табл. 5.8 для различных катионообменных форм цеолита А приведены данные по объему пор, рассчитанные по количеству воды в полностью гидратированных цеолитах.

Таблица 5.8

Влияние катионного обмена на свободный объем в цеолите А [65]

Состав элементарной ячейк	Плотность, г/см³	a_0, Å	V'_p, Å³/э. я.
$Li_8Na_4(A)\cdot 24H_2O$	1,91	12,04	735
$Na_{12}(A)\cdot 27H_2O$	1,99	12,32	833
$Ag_{12}(A)\cdot 24H_2O$	2,76	12,38	733
$Tl_{9,6}Na_{2,4}(A)\cdot 20H_2O$	3,36	12,38	584
$Ca_6(A)\cdot 30H_2O$	2,05	12,26	883

Обмен натрия на таллий уменьшает объем пор приблизительно на 250 Å³ в расчете на элементарную ячейку, т. е. на ~30%. Анализ кристаллической структуры TlA [65] показывает, что катионы локализованы в α-полости на осях третьего порядка и, следовательно, должны препятствовать адсорбции воды.

Обмен натрия на кальций увеличивает объем пор, так как общая катионная плотность (число катионов на элементарную ячейку) уменьшается на 50%. Обмен на литий, по-видимому, уменьшает свободный объем в расчете на одну элементарную ячейку. Это отчасти обусловлено уменьшением размеров и, следовательно, объема элементарной ячейки.

Согласно теории объемного заполнения Дубинина — Поляни (гл. 8), предельный адсорбционный объем W_0 для легких углеводородов на CaA составляет 0,23 см³/г [66], что хорошо согласуется с величиной $V_p = 0{,}226$ для *н*-бутана (см. табл. 5.7).

Цеолит X

В табл. 5.9 приведены объемы пор цеолита NaX, вычисленные по адсорбции молекул различного типа (вода, углеводороды, постоянные газы). Объем пор, определенный по воде, составляет 7908 Å³ на элементарную ячейку. Большинство адсорбатов, за исключением пожалуй воды, заполняют только большие полости цеолита. Общий объем пор, определенный для больших полостей по адсорбции аргона или кислорода, составляет 6700 Å³ на элементарную ячейку. Около 1200 Å³ объема (150 Å³ на каждую из восьми β-полостей) элементарной ячейки доступно только для молекул воды. Этот факт хорошо согласуется с расчетной величиной объема одной β-полости, равной 151 Å³. Объем каждой большой 26-гранной пустоты в цеолите X, согласно расчетным данным, равен 822 Å³ [68]. Следовательно, общий рассчитанный свободный объем

Таблица 5.9

Свободный объем в цеолите NaX [a]
(Si/Al = 1,25) [2]

Адсорбат	t, °C	x_s, г/г	V_p, см³/г	V_f, см³/см³	V'_p, Å³/э. я.	Число молекул в расчете на э. я.
H_2O	25	0,355	0,36	0,51	7908	265
CO_2	—78	0,395	0,33	0,48	7360	120
Ar	—183	0,418	0,30	0,44	6757	140
Kr	—183	0,726	0,27	0,38	5950	116
Xe	—78	0,726	0,25	0,36	5622	74
O_2	—183	0,356	0,31	0,45	6923	149
N_2	—196	0,279	0,35	0,50	7680	134
н-Пентан	25	0,184	0,30	0,42	6581	34
Неопентан	25	0,157	0,26	0,38	5860	29
2,2,4-Триметилпентан	25	0,186	0,27	0,39	6006	22
Бензол	25	0,260	0,30	0,425	6609	45
$(C_4H_9)_3N$	25	0,227	0,29	0,42	6490	16,4

[a] V = 15 531 Å³/э. я.; d_c = 1,43; величины d_a взяты из [84]; $n = 0{,}45 \cdot 10^{20}$/г [68]; V_p (расч.) = 7832 Å³/э. я. = 0,352 см³/г. V_p (только больших полостей) = 0,296 см³/г = = 6576 Å³/э. я.

цеолита X равен 7832 Å³ на элементарную ячейку, что также хорошо согласуется с величиной 7908 Å³, определенной по адсорбции воды. Общий рассчитанный свободный объем, занимаемый бóльшими полостями, составляет 0,296 см³/г, т. е. соответствует объему пор, экспериментально полученному по всем адсорбатам, кроме воды и азота.

Адсорбция предельных углеводородов на цеолите X при относительном давлении p/p_0, равном 0,5, достаточно хорошо подчиняется правилу Гурвича. Если величину адсорбции выразить через объем жидкого адсорбированного углеводорода, используя при этом величину обычной плотности жидкости при рассматриваемой температуре, то доля свободного объема цеолита X, который может быть заполнен, составит приблизительно 50% общего объема кристалла (табл. 5.10).

Объем, занимаемый адсорбированными углеводородами (за исключением изооктана), близок к величине 0,31 см³/г; это означает, что в адсорбции участвуют только большие 26-гранные полости. В случае изооктана адсорбция, по-видимому, носит аномальный характер, и объем по адсорбированному углеводороду равен

Таблица 5.10

Свободный объем в цеолите NaX (Si/Al = 1,33), занимаемый парафинами и другими углеводородами при относительном давлении $p/p_0 = 0{,}5$ [83, 85]

Углеводород	T, К	x_s [a], г/г	V_p, см³/г	V_f, см³/см³	Число молекул в расчете на э. я.
н-Пентан	298	0,193	0,311	0,445	35,8
Изопентан	298	0,190	0,309	0,44	34,8
н-Гексан	298	0,202	0,309	0,44	31,3
н-Гептан	298	0,212	0,311	0,445	28,3
н-Октан	313	0,212	0,308	0,44	24,4
Изооктан	298	0,194	0,282	0,40	22,7
Бензол	303	0,256	0,295	0,42	43,3
Толуол	313	0,256	0,301	0,43	36,8
Циклопентан	303	0,246	0,334	0,48	45,1
Циклогексан	313	0,203	0,268	0,38	33,0

[a] Пересчитано на безводный цеолит.

0,28 см³/г. Такая аномалия в поведении, вероятно, связана с влиянием упаковки: более гибкие и объемистые молекулы изооктана не упаковываются внутри ограниченных полостей цеолита так же хорошо, как это происходит в обычной жидкой фазе. Этот эффект противоположен кажущейся «сверхупаковке» молекул азота. Однако в случае нормальных парафиновых углеводородов такие осложнения отсутствуют.

Хотя с усложнением структуры молекулы объем адсорбированных углеводородов и остается постоянным, число адсорбированных молекул, приходящихся на элементарную ячейку, уменьшается (табл. 5.10). В табл. 5.10 приведены величины свободных объемов в цеолите NaX, занимаемых циклическими углеводородами. Объем пор по циклопентану значительно больше, чем по циклогексану, поэтому можно предположить, что молекулы циклопентана упаковываются более плотно, чем молекулы любого другого углеводорода.

Адсорбированный аммиак, вероятно, занимает малые β-полости [69]. Так, было показано, что аммиак адсорбируется на гидросодалите при 100 °С достаточно быстро. Между тем, хотя структура гидросодалита состоит только из β-ячеек, при комнатной температуре адсорбция идет медленно.

Дубинин [61, 70—72] предпринял попытку рассчитать свободный объем и внутреннюю поверхность цеолита, основываясь на

известной кристаллической структуре цеолитов типа A и X. Расчетные величины были сопоставлены с экспериментально измеренными. Для цеолитов CaA и NaX рассчитанные величины удельных поверхностей составляют 1640 и 1400 м²/г соответственно. Исходя из расчетной величины удельной поверхности и молекулярной площадки адсорбата была определена адсорбционная емкость цеолитов. Сравнение полученных величин с предельными адсорбционными объемами V_p (полное заполнение свободного объема цеолита) показывает, что расчетные величины превышают экспериментально найденные в 1,3—3,3 раза [61]. Так, согласно Дубинину, адсорбционные объемы CaA и NaX соответственно равны 0,278 и 0,322 см³/г. Как показывают данные табл. 5.7 и 5.9, эти величины слишком малы по сравнению с экспериментально определенными и не согласуются с рассчитанными значениями V_p.

Цеолит L

Цеолит L и морденит относятся к различным структурным группам, но в обоих цеолитах главные каналы, в которых протекает адсорбция, расположены параллельно друг другу. В цеолите L большие основные адсорбционные каналы направлены параллельно оси *c*, а образованы они почти плоскими 12-членными кольцами с свободным диаметром 7,4 Å [73]. Эти большие каналы связаны друг с другом окнами малых размеров так, что образуется система параллельных непересекающихся каналов (см. гл. 2). Исходя из структуры, можно рассчитать свободный адсорбционный объем и сравнить его с экспериментальными величинами, определенными по адсорбционным данным (табл. 5.11). Молекулы

Таблица 5.11

Свободный объем в цеолите L [a] [2,86]

Адсорбат	t, °C	x_s, г/г	V_p, см³/г	V_f, см³/см³	V'_p, Å³/э. я.
H_2O	25	0,210	0,21	0,36	784
O_2	—183	0,196	0,172	0,29	642
N_2	—196	0,146	0,181	0,31	675
Неопентан	25	0,081	0,132	0,22	493
Изобутан	25	0,087	0,157	0,27	587

[a] $d_c = 1{,}70$ г/см³; $V = 2205$ Å³/э. я.; $n = 2{,}68 \cdot 10^{20}$/г. V_p (расч.) = 614 Å³/э. я. (для больших каналов) = 0,15 см³/г; V_p (расч.) (общая) = 686 Å³/э. я. = 0,18 см³/г. NH_4-форма цеолита *L*, подвергнутого разложению с удалением NH_3; состав: $K_{2.4}Al_{9.0}Si_{27}O_{72}$.

воды занимают места, недоступные для таких газов, как аргон, криптон или кислород. Однако азот, по-видимому, или заполняет полости, недоступные для других молекул, или же должен иметь повышенную среднюю адсорбционную плотность. Дополнительное пространство, занимаемое водой, должно состоять из малых объемов в ε-ячейках, образующих стенки каналов. Рассчитанный свободный объем главных каналов в структуре цеолита составляет 614 Å^3 на элементарную ячейку, что вполне сопоставимо с объемом пор, определенным по адсорбции постоянных газов Ar и O_2 и равным 619—642 Å^3.

Шабазит

В табл. 5.12 приведены объемы пор шабазита, установленные по различным адсорбатам. Хотя расчет объема пор по структурным данным сравнительно сложен, все же удалось выяснить, что

Таблица 5.12

Свободный объем в шабазите[a] [83]

Адсорбат	t, °C	x_s, г/г	V_p, см^3/г	V_f, см^3/см^3	V'_p, Å^3/э. я.
H_2O	25	0,27	0,270	0,45	370
CO_2	—78	0,298	0,270	0,45	370
O_2	—183	0,248	0,217	0,359	295
Ar	—196	0,30	0,216	0,356	292
N_2	—196	0,206	0,256	0,423	348

[a] Природный цеолит из Новой Шотландии (Канада): $V = 822$ Å^3/э. я.; $d_c = 1{,}65$ г/см^3.

объемы пор для N_2 и H_2O существенно выше, чем для других газов типа O_2 и Ar. Кроме того, в случае шабазита CO_2, по-видимому, заполняет свободные объемы в структуре в такой же степени, что и вода.

Морденит (широкопористый)

Баррер и Петерсон [74] рассчитали общий свободный объем морденита, исходя из структуры цеолита. Согласно полученным ими данным, нормальные и разветвленные углеводороды не проникают в большие каналы натриевой формы морденита (рис. 5.43) * Однако другие авторы показали, что большие каналы доступны

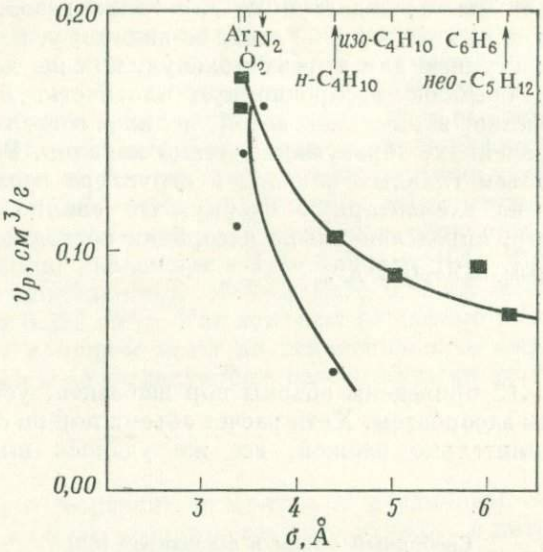


Рис. 5.43. Зависимость объема пор (см³/г) синтетических форм морденита, рассчитанного по величинам адсорбции при насыщении, x_s, от молекулярного кинетического диаметра σ [74].

● натриевая форма морденита, ■ водородная форма морденита. Общий свободный объем равен 0,21 см³/г, причем 0,11 см³/г приходится на большие направленные вдоль оси с каналы. Для Ar, O_2 и N_2 V_p возрастает с увеличением σ. *Рассчитанные* объемы каналов, направленных вдоль оси с, равны (по Дубинину [75]) 477 Å³/э. я., или 0,0935 см³/г. Объем малых «ниш» составляет 340 Å³/э. я., или 0,0666 см³/г. Общий V_p (расч.) = 0,160 см³/г ($n = 1{,}96 \cdot 10^{20}$ э. я./г). Согласно Дубинину, V_p = 0,16 см³/г для N_2, Ar и 0,14 см³/г для H_2O. По данным Саттерфилда и Фрабетти [67], общий V_p (расч.) = = 0,189 см³/г и V_p (главные каналы) = 0,107 см³/г.

для неопентана *. Небольшие молекулы постоянных газов занимают в структуре цеолитов, помимо больших каналов, еще и малые полости, которые в виде ниш примыкают к большим каналам, вытянутым вдоль оси *c*.

Замена катионов натрия на водород открывает каналы таким образом, что для крупных молекул углеводорода становится доступным большее пространство. Баррер и Петерсон [74] рассчитали исходя из структуры общий объем пор в мордените, который составляет примерно 0,21 см³/г, причем 0,11 см³/г приходится только на большие каналы [74].

---

* Подобные различия объясняются существованием двух разновидностей синтетического Na-морденита — узко- и широкопористого. Узкопористые мордениты не способны адсорбировать молекулы, диаметр которых превышает 4,5 Å, в то время как широкопористые Na-мордениты свободно адсорбируют бензол, неопентан и другие крупные молекулы. Эти модификации различаются, вероятно, только расположением катионов натрия. — *Прим. перев.*

Эти результаты отличаются от данных, полученных ранее Дубининым [75], который рассчитал, что общий объем пор равен 0,16 см³/г, и экспериментально показал, что предельные адсорбционные объемы для азота, аргона и воды составляют 0,16 см³/г.

Объемы пор и адсорбционная емкость

Аналогичные расчеты объема пор, в частности расчет свободного объема, с использованием данных о содержании воды в цеолите при полной гидратации можно провести и для других цеолитов. В табл. 2.4 для большинства цеолитов даны величины свободного объема (см³/см³) или доли свободного объема V_f. Кроме того, в таблицах гл. 2, характеризующих структуру каждого цеолита, включены данные по плотности, объемам элементарных ячеек, плотности каркаса, что дает возможность проводить расчеты такого же типа для других адсорбатов.

Во всех обсуждаемых в данном разделе примерах, так же как и в других случаях, поведение азота при низких температурах, по-видимому, является аномальным. Очевидно, азот заполняет свободные объемы цеолитов различной структуры в такой же степени, что и вода. При низких температурах азот не адсорбируется цеолитом А, и молекулы N_2 не проходят через 8-членные окна, хотя молекулы O_2 быстро поглощаются. В целях сравнения отметим, что малое 6-членное кольцо содалитовой ячейки (β-полость) имеет свободный диаметр 2,6 Å, диаметр молекулы N_2 равен 3,64 Å, диаметр молекулы O_2 — 3,46 Å.

Если предположить, что азот может занимать такие же объемы пор, как Ar или O_2, то исходя, например, из объема пор цеолитов CaA, NaX и шабазита, можно сделать вывод, что средняя плотность адсорбированного азота составляет примерно 0,95 г/см³; для жидкого азота при температуре кипения она равна 0,80 г/см³ [76]. Величина плотности 0,95 г/см³ соответствует плотности жидкого азота при температуре 46 К. Поскольку при 46 К давление паров жидкого азота составляет 0,14 мм, необычному поведению адсорбированного азота отвечает увеличение плотности, которое достигается понижением температуры кипения на 31 К.

Низкотемпературная при 4,2 К адсорбция гелия, ^{3}He и ^{4}He, протекает так же аномально, как и адсорбция азота. Донт и Розен [77] получили изотермы адсорбции гелия на таблетках цеолита NaX промышленного изготовления. После введения поправки на содержание 20% инертного связующего в дегидратированном цеолите они получили, что x_s для ^{3}He и ^{4}He при нормальных температуре и давлении составляет $\sim$ 290 и 309 см³/г. Если для расчета использовать величину плотности жидкого ^{3}He при 4,2 К (0,125 г/см³), то x_s для ^{3}He и ^{4}He равна 0,415 и 0,44 см³/г соответственно. Маловероятно, что гелий проникает в β-полости (сода-

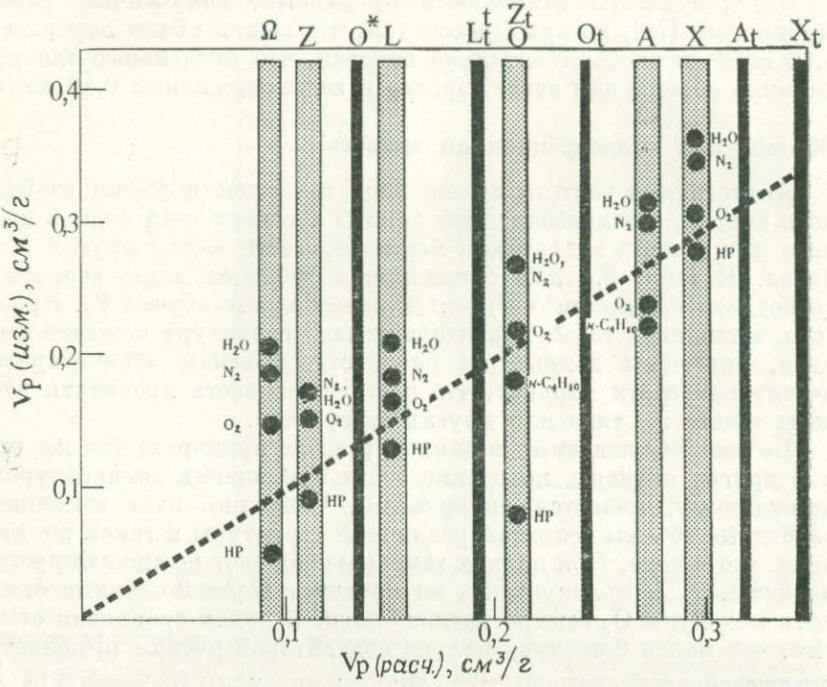


Рис. 5.44. Соотношение между измеренным V_p (изм.) и рассчитанным V_p (расч.) объемами пор для некоторых цеолитов.

Пунктирная линия отражает корреляцию V_p (изм.) — V_p (расч.). Цеолиты обозначены соответствующими символами A, X, L, Z (морденит зеолон), омега (Ω) и O (оффретит). Вертикальные заштрихованные полосы, внутри которых нанесены значения V_p (изм.), соответствуют рассчитанным величинам V_p (расч.) для основной системы пор. Узкая зачерненная полоса O*, отвечает основному свободному объему в цеолите, O — каналам, направленным вдоль оси c. Для цеолитов O и Z (морденит зеолон) величины V_p равны. Индексы t (A , X и т. д.) отражают величины V_p для общего свободного объема (узкая зачерненная полоса). Все точки для неопентана (НП) расположены ниже пунктирной линии, что подтверждает влияние упаковки. Для всех перечисленных цеолитов, имеющих различную структуру, объемы по H_2O и N_2 соответствуют полному заполнению общего свободного объема, хотя даже в случае N_2 на цеолитах A, X и L это невозможно.

литовая ячейка) структуры, скорее он должен занимать только большие полости (α-полости). Приняв для объема больших полостей расчетную величину 0,30 см³/г, можно рассчитать среднюю плотность адсорбированного гелия. Для ^{3}He плотность равна 0,173 г/см³, а для ^{4}He 0,184 г/см³. Рассчитанный молярный объем адсорбированных ^{3}He и ^{4}He составляет 23 и 22 см³/моль. Для сравнения укажем, что молярный объем жидкого гелия при 4,2 К равен 32 см³/моль.

Изучая поведение ^{3}He и ^{4}He на порошке цеолита NaX при очень низких температурах (4,2—20,2 К) методами адсорбции

и ЯМР, Монод и Коуэн [78] получили аналогичные результаты. Они пришли к выводу, что гелий ведет себя как неоднородное твердое тело. Согласно их данным, молярный объем ^{3}He, адсорбированного при 1,25 К, составляет 19 см^3/моль, что соответствует 30 атомам гелия на каждую большую полость.

На рис. 5.44 для цеолитов A, X, L, зеолон, омега и O (оффретита) изображена зависимость между экспериментально найденными и рассчитанными объемами пор.

Соотношение Дубинина — Поляни

Изотермы адсорбции на микропористых адсорбентах достаточно удовлетворительно описываются уравнением Дубинина, выведенным из известного соотношения Поляни [79]. Данное уравнение было использовано в ряде работ [80—82] для вычисления предельного адсорбционного объема в цеолитах. Оно, как известно, связано с теорией объемного заполнения (см. гл. 8). Определение этим методом предельного адсорбционного объема для различных адсорбатов на цеолите NaA дало величины 0,264 см^3/г для H_2O, 0,267 см^3/г для NH_3 и 0,282 см^3/г для SO_2, расчетная величина равна 0,290 см^3/г [81]. В случае цеолита NaX расчетная величина составляет 0,310 см^3/г. По сравнению с ранее определенными значениями (0,32 см^3/г для NaA и 0,352 см^3/г для NaX) полученные величины являются заниженными.

Плотность каркаса цеолита

Величины плотности каркаса цеолитов (табл. 2.4), выраженные через число тетраэдров каркаса, приходящихся на единицу объема (1000 Å^3), можно сопоставить с долей свободного объема V_f. Полученное соотношение представлено на рис. 5.45. У цеолитов, содержащих большие полиэдрические структурные единицы и сдвоенные 6-членные кольца, доля свободного объема больше 0,3, а плотность каркаса d_f меньше 17 тетраэдров/1000 Å^3. Следовательно, заполнение пространства упаковкой сдвоенных 6- или 4-членных единиц в большие полиэдрические структурные единицы приводит к каркасу цеолита с плотностью меньшей, чем 17 тетраэдров на 1000 Å^3.

Цеолиты групп 3 и 4 (гл. 2) принадлежат к наиболее открытым из известных структур цеолитов. Эти структуры образуются при сочленении двойных 6-членных колец и усеченных октаэдров (β-полостей). Из всех цеолитов, известных на сегодняшний день, наибольшей наблюдаемой долей свободного объема (0,5) обладают цеолиты, отнесенные в структурном отношении к фожазитам. Высказано предположение [73], согласно которому могут сущест-

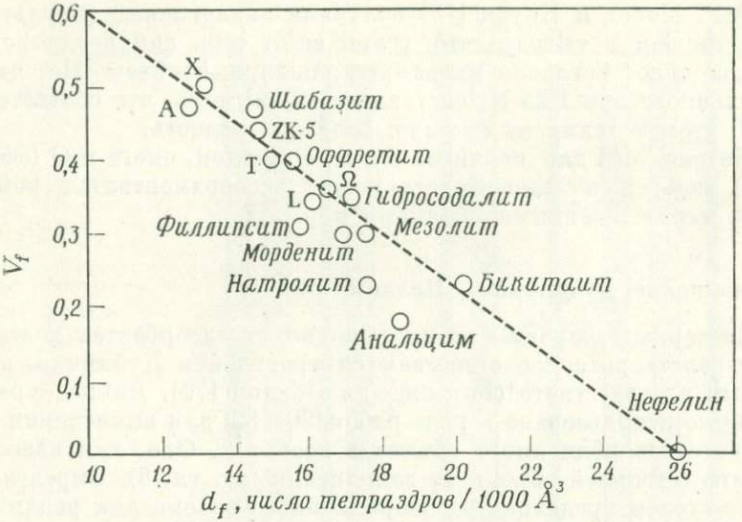


Рис. 5.45. Соотношение между измеренным свободным объемом, выраженным через долю свободного объема V_f, и плотностью каркаса d_f.

Пунктирная линия проходит через точки, соответствующие $V_f = 1{,}0$ при $d_f = 0$ и $V_f = 0$ при $d_f = 26$, и, следовательно, зависимость описывается уравнением прямой $V_f = 1 - d_f/26$. Точки для натролита и анальцима лежат вне прямой, так как молекулы воды в этих структурах прочно связаны с катионами и атомами каркаса, что характерно для фельдшпатоидов. Точка для гидросодалита соответствует образцу, не содержащему окклюдированную NaOH. Синтетический гидросодалит обычно содержит окклюдированную NaOH, и доля свободного объема вследствие этого у него намного меньше (~0,19 см^3/см^3).

вовать такие цеолиты, у которых доля свободного объема приближается к 0,6. В структурах этих предполагаемых цеолитов, построенных из ε-ячеек (см. гл. 2), имеются образованные 18-членными кольцами каналы с окнами, свободный диаметр которых равен примерно 15 Å. Эти большие окна образуют цилиндрические каналы, параллельные оси *c*. Расчетная величина доли свободного объема в цеолитах указанного типа составляет примерно 0,6. Каковы пределы существования открытых каркасных структур такого типа? Максимальная наблюдаемая доля свободного объема для известных структур равна ~0,5. Хотя величина 0,6 и была постулирована, вероятность образования такого цеолита крайне мала по соображениям стабильности структуры. Если исходить из соотношения, представленного на рис. 5.45, то можно вычислить, что для цеолита с V_f 0,6 величина d_f составит 10 тетраэдров на 1000 Å^3, это соответствует плотности 1,0 г/см^3, т. е. плотности воды. Плотность такой структуры, заполненной водой, равна 1,6 г/см^3.

Указанная простая корреляция $V_f - d_f$ полезна при расшифровке неизвестных структур. Если по измеренной адсорбции воды и d_c определить величину V_f, то можно вычислить и плотность каркаса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barrer R. M., Kerr I. S.*, J. Chem. Soc., **1963**, 434.
2. *Breck D. W., Flanigen E. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
3. *Kerr I. S., Gard J. A., Barrer R. M., Galabova I. M.*, Amer. Mineral., **55**, 441 (1970).
4. *Flanigen E. M., Grose R. W.*, «Molecular Sieve Zeolites», Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 76.
5. *Kondis E. F., Dranoff J. S.*, «Molecular Sieve Zeolites», Advan. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 171.
6. *Ciric J.*, J. Colloid Interface Sci., **23**, 315 (1968).
7. *Loughlin K. F., Derrah R. I., Ruthven D. M.*, Can. J. Chem. Eng., **49**, 66 (1971).
8. *Orr C., Jr., Dallavalle J. M.*, Fine Particle Measurement, Macmillan, New York, 1960.
9. *Barrer R. M., Meier W. M.*, Trans. Faraday Soc., **54**, 1074 (1958).
10. *Sleater G. A., Freeman D. H., Olson D. H., Sherry H. S.*, Anal. Chem., **43**, 1898 (1971).
11. *Klier K., Ralek M.*, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 951 (1968).
12. *Polak R., Klier K.*, J. Phys. Chem. Solids, **30**, 2231 (1969).
13. *Цицишвили Г. В.*, Цеолиты, их синтез, свойства и применение (Материалы II Всесоюзного совещания по цеолитам), «Наука», 1965, стр. 87.
14. *Ralek M., Jiri P., Grubner O., Bayer H.*, Coll. Czech. Chem. Commun., **27**, 142 (1962); **26**, 142 (1961).
15. *Wolf F., Fuertig H.*, Chem. Tech., **18**, 339 (1966).
16. *Engelhard E.*, Dissertation, Jena (1912).
17. *Claffy E. W., Schulman J. H.*, Amer. Mineral., **36**, 272 (1951).
18. *Narita K., Lumin J.*, J. Low Temp. Phys., **4**, 73 (1971).
19. *Федоров В. М., Глазун Б. А., Жиленков И. В., Дубинин М. М.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1930.
20. *Глазун Б. А., Федоров В. М., Дубинин М. М., Жиленков И. В.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 393.
21. *Федоров В. М., Глазун Б. А., Дубинин М. М., Жиленков И. В.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1129.
22. *Morris B.*, P. J. Phys. Chem. Solids, **30**, 73 (1969); J. Phys. Chem. Solids, **30**, 89 (1969); J. Phys. Chem. Solids, **30**, 103 (1969).
23. *Глазун Б. А., Федоров В. М., Дубинин М. М., Жиленков И. В.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1297.
24. *Глазун Б. А., Федоров В. М., Жиленков И. В., Дубинин М. М.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1301.
25. *Глазун Б. А., Дубинин М. М., Жиленков И. В., Ракитянская М. Ф.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1193.
26. *Глазун Б. А., Дубинин М. М., Жиленков И. В.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1668.
27. *Глазун Б. А., Жиленков И. В.*, ЖФХ, **40**, 1364 (1966).
28. *Barrer R. M., Coen P. J.*, Nature, **199**, 587 (1963).
29. *Barrer R. M., Saxon Napier E. A.*, Trans. Faraday Soc., **58**, 156 (1962).
30. *Freeman D. C., Jr., Stamires D. N.*, J. Chem. Phys., **35**, 799 (1961).
31. *Stamires D. N.*, J. Chem. Phys., **36**, 3174 (1962).
32. *Schoonheydt R. A.*, Thesis Ph. D., University of Louvain, March 1970; *Schoonheydt R. A., Uytterhoeven J. B.*, «Molecular Sieve Zeolites», Advan.

Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 456.
33. *Freeman D. C.*, Jr., пат. США 3106875 (1965).
34. *James S. D.*, J. Phys. Chem., **70**, 3447 (1966); *Buchanan A. S.*, *James S. D.*, J. Phys. Chem., **70**. 3454 (1966)
35. *Barrer R. M.*, *Bratt G. C.*, J. Phys. Chem. Solids, **12**, 130 (1959); *Barrer R. M.*, J. Phys. Chem. Solids, **16**, 84 (1960).
36. *Barrer R. M.*, *Marcilly C.*, J. Chem. Soc. A, **1970**, 2735.
37. *Kittrick J. A.*, Amer. Mineral., **51**, 1457 (1966).
38. *King E. G.*, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2192 (1955).
39. *Fyfe W. S.*, *Turner F. J.*, *Verhoogen J.* ,«Metamorphic Reactions and Metamorphic Facies», Geol. Soc. Amer. 73, Geological Society of America, 1958, p. 117.
40. *Robie R. A.*, *Waldbaum D. R.*, U.S. Geol. Soc. Bull., 1259 (1968).
41. *Gruner J. W.*, Amer. Mineral., **35**, 137 (1950).
42. *E-an Zen*, Amer. Mineral., **57**, 524 (1972).
43. *Keller W. D.*, Amer. Mineral., **39**, 783 (1954).
44. *Ducros P.*, Bull. Soc. Fr. Mineral. Christallogr., **83**, 85 (1960).
45. *Матяш И. В.*, *Пионтковская М. А.*, *Тарасенко Л. М.*, *Тютюнник Р. С.*, Журн. структ. хим., **4**, 106 (1963).
46. *Габуда С. П.*, *Михайлов Г. М.*, Журн. структ. хим., **4**, 446 (1963).
47. *Knappworst A.*, *Gunsser W.*, *Lechert H.*, Z. Naturforsch., **21**, 1200 (1966).
48. *Egelstaff P. A.*, *Downes J. S.*, *White J. W.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 306.
49. *Resing H. A.*, *Thompson J. K.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., **101**, American Chemical Society, Washington D. C., 1971, p. 473.
50. *Boutin H.*, *Safford G. J.*, *Danner H. R.*, J. Chem. Phys., **40**, 2670 (1964).
51. *Stubican F.*, *Roy R.*, Z. Kristallogr., **115**, 200 (1961); J. Amer. Ceram. Soc., **44**, 625 (1961); Amer. Mineral., **46**, 32 (1961).
52. *Launer P. J.*, Amer. Mineral., **37**, 764 (1952).
53. *Saksena B. D.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 242 (1961).
54. *Milkey R. G.*, Amer. Mineral., **45**, 990 (1960).
55. *Flanigen E. M.*, *Khatami H.*, *Szymanski H. A.*, «Molecular Sieve Zeolites», Advan. Chem. Ser., **101**, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 201.
56. *Rao C. N. R.*, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York, 1963.
57. *Жданов С. П.*, *Киселев А. В.*, *Лыгин В. И.*, *Титова Т. И.*, Журн. физ. химии, **38**, 2408 (1964).
58. *Oinuma K.*, *Hayashi H.*, J. Toyo Univ., **8**, 1 (1967).
59. *Angell C. L.*, *Schaffer P. C.*, J. Phys. Chem., **69**, 3463 (1965).
60. *Bertsch L.*, *Habgood H. W.*, J. Phys. Chem., **67**, 1621 (1963).
61. *Dubinin M. M.*, Advan. Colloid Interface Sci., **2**, 2 (1965).
62. *Брунауэр С.*, Адсорбция газов и паров. т. I, ИЛ, М., 1948.
63. *Гурвич Л. Г.*, ЖРФХО, **47**, 805 (1915).
64. *Breck D. W.*, *Eversole W. G.*, *Milton R. M.*, *Reed T. B.*, *Thomas T. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5963 (1956).
65. *Reed T. B.*, *Breck D. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5972 (1956).
66. *Loughlin K. F.*, *Ruthven D. M.*, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 2451 (1971).
67. *Satterfield C. N.*, *Frabetti A. J.*, *Jr.*, Amer. Inst. Chem. Eng., **13**, 731 (1967).
68. *Дубинин М. М.*, *Жуковская Е. Г.*, *Мурдмаа К. О.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 760.
69. *Barrer R. M.*, *Gibbons R. M.*, Trans. Faraday Soc., **59**, 2569 (1963).
70. *Дубинин М. М.*, *Жуковская Е. Г.*, *Мурдмаа К. О.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 920.
71. *Дубинин М. М.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 209.

72. *Дубинин М. М., Жданов С. П., Жуковская Е. Г., Мурдмаа К. О., Полстянов Е. Ф., Сакавов И. Е., Шишаков Н. А.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1565.
73. *Barrer R. M., Villiger H.*, Z. Kristallogr., **128**, 352 (1969).
74. *Barrer R. M., Peterson D. L.*, Proc. Roy. Soc., **280A**, 466 (1964).
75. *Дубинин М. М., Жуковская Е. Г., Лукьянович В. М., Мурдмаа К. О., Полстянов Е. Ф., Сендеров Э. Э.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1500.
76. International Critical Tables, III, pp. 20—21, N-Y, London.
77. *Daunt J. G., Rosen C. Z.*, J. Low Temp. Phys., **3**, 89 (1970).
78. *Monod P., Cowen J. A.*, «Experimental Study of He^3 Adsorbed at Low Temperatures», № 571, Service de Physique du Solide et de Resonance Magnetique GIF S/Yuette France.
79. *Dubinin M. M.*, (P. L. Walker, Jr., ed.) Chemistry and Physics of Carbon 2, Arnold, London, 1966, p. 51; Chem. Rev., **60**, 235; J. Colloid Interface Sci., **21**, 378 (1966).
80. *Dubinin M. M.*, J. Colloid Interface Sci., **23**, 487 (1967).
81. *Cointot A., Cruchaudet J., Simonot-Grange M.*, Bull. Soc. Chim., 1970, 497.
82. *Kadlec O., Danes V.*, Coll. Czech. Chem. Commun., **32**, 693 (1967).
83. *Barrer R. M., Sutherland J. W.*, Proc. Roy. Soc., **237A**, 439 (1956).
84. *Timmermans*, Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, 1950.
85. *Barrer R. M., Bultitude F. W., Sutherland J. W.*, Trans. Faraday Soc., **53**, 1111 (1957).
86. *Barrer R. M., Lee J. A.*, Surface Science, **12**, 341 (1968).
87. *Rabinovitch E., Wood W. C.*, Trans. Faraday Soc., **32**, 947 (1936).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ ЦЕОЛИТОВ

Обратимое удаление воды при испытании природных цеолитов в пламени паяльной трубки было первым примером превращений, которым могут подвергаться цеолиты. Позднее было установлено, что из водных растворов, находящихся в контакте с цеолитами, удаляются катионы. Эта реакция положена в основу современной технологии ионного обмена, она важна для понимания процессов, протекающих в почвах и растениях, и широко используется в минералогии глин.

В последние годы были открыты и изучены современными методами новые реакции превращения цеолитов, и в настоящее время кристаллические алюмосиликаты цеолиты применяются в качестве гетерогенных катализаторов, адсорбентов и ионообменников в промышленных масштабах (ионный обмен рассматривается в гл. 7).

Химические реакции цеолитов можно разделить на следующие группы:

1. Реакции с участием:

а) воды (реакции дегидратации и гидролиза); б) летучей неводной фазы; в) растворов ионных соединений.

2. Реакции рекристаллизации, протекающие вслед за дегидратацией.

3. Реакции, ведущие к образованию структурных дефектов:

а) при декатионировании и дегидроксилировании; б) при деалюминировании, т. е. при удалении атомов алюминия из каркаса цеолита; в) при гидротермальной стабилизации; г) при восстановлении катионов металла.

Перечисленные реакции подробно рассматриваются в данной главе.

А. ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ

Структурные изменения

Большинство цеолитов дегидратируется до определенной степени без существенного изменения их кристаллической структуры. Дегидратированные цеолиты могут в дальнейшем регидра-

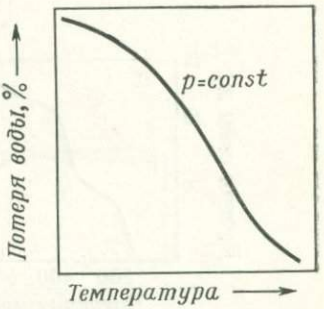


Рис. 6.1. Изобара дегидратации, характерная для стабильной структуры цеолита: по мере повышения температуры наблюдается непрерывное удаление воды.

тироваться, т. е. адсорбировать воду из газовой или жидкой фаз. Полная дегидратация цеолитов во многих случаях приводит к необратимым структурным изменениям и общей деформации их структуры. Ранние исследования природных цеолитов касались их поведения при дегидратации и влияния дегидратации на оптические свойства. Было выдвинуто несколько теорий относительно природы цеолитной воды, авторы которых сравнивали свойства гидратированных цеолитов и других кристаллических гидратов. Дегидратация цеолитов оценивалась по уменьшению веса с повышением температуры [1]. По полученным данным строились изобары дегидратации, кроме того, определялось, способен ли дегидратированный цеолит полностью регидратироваться или адсорбировать другие газы и пары. В современных работах для объяснения природы цеолитной воды используются данные рентгеноструктурного и термического анализов, ИК- и ЯМР-спектров, а также результаты диэлектрических измерений (см. гл. 5) [2—4].

В цеолитах, претерпевающих обратимую и непрерывную дегидратацию, не наблюдается существенных изменений в топологии структуры каркаса. Способные к обмену катионы, локализованные в каналах цеолита и окруженные молекулами воды, могут (например, в шабазите, фожазите, цеолите X) мигрировать в различные места, расположенные на стенках каналов, или в положения с иной координацией.

В цеолитах, имеющих несколько центров размещения катионов (таких, как цеолит типа X, где существует по крайней мере 5 раз-

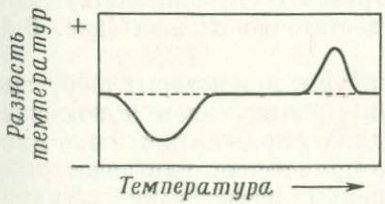


Рис. 6.2. Кривая ДТА цеолита, показывающая низкотемпературный эндотермический пик, вызванный десорбцией воды, и высокотемпературный экзотермический пик, обусловленный разрушением структуры.

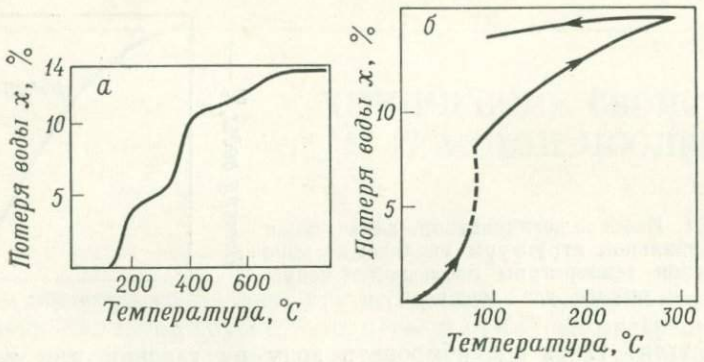


Рис. 6.3. Кривые дегидратации сколецита (*а*) и пеолита Р (*б*) [5—7].

личных мест, занимаемых катионами), может проявляться эффект полной или частичной дегидратации. Молекулы воды находятся в кластерах, которые, по-видимому, объединены в непрерывную внутрикристаллическую фазу. Поскольку вода является молекулой-«гостем» в структуре цеолита-«хозяина» [2], такие цеолиты относят к *нестехиометрическим гидратам*. В других цеолитах — типа анальцима, группы натролита и в пластинчатых цеолитах типа стильбита — молекулы воды прочно связаны обменными катионами и атомами кислорода каркаса, а также другими молекулами воды. В некоторых цеолитах полная дегидратация приводит к необратимым изменениям в топологии каркаса, обусловленным ослаблением связей в решетке каркаса в некоторых направлениях. Способные к обмену катионы, первоначально локализованные в каналах, могут оказаться в местах, недоступных для обмена (см. гл. 2). На рис. 6.1 схематически представлена изобара дегидратации.

Кривая дифференциального термического анализа (ДТА) обычно аналогична кривой, представленной на рис. 6.2. Низкотемпературный эндотермический пик отражает потерю воды, в то время как высокотемпературный экзотермический пик — превращение цеолита в другую аморфную или кристаллическую фазу.

Если процесс дегидратации цеолита только частично обратим, т. е. если топология каркаса цеолита изменяется, кривая дегидратации имеет перегибы (рис. 6.3). Картина ДТА, соответствующая указанным кривым дегидратации, достаточно сложна (рис. 6.4) [5—7].

Методом ДТА определяют температуры, при которых в образце протекают реакции, сопровождающиеся выделением и поглощением тепла. Этот метод позволяет также определить степень протекания и характер реакций (экзотермическая или эндотермическая реакция) [8, 9]. Результаты первых исследований дегидра-

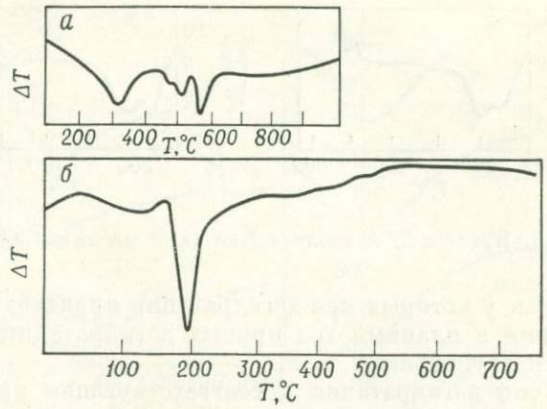


Рис. 6.4. **Типичные кривые ДТА сколецита (*а*) и цеолита Р (*б*) [4,5].**

тации цеолитов часто весьма противоречивы; объясняется это в первую очередь различием в методах определения кривых дегидратации, а также колебаниями в составе природных образцов.

Термогравиметрический анализ позволяет измерить *потери веса вещества* по мере повышения температуры нагревания. Этот метод дает важные результаты при определении кривой дегидратации. При проведении изотермического термогравиметрического анализа образец нагревают при заданной температуре до тех пор, пока вес его не станет постоянным, после этого температуру повышают и вновь выдерживают образец до постоянного веса в изотермическом режиме [5]. Эту операцию повторяют, добиваясь постоянства веса при желаемой максимальной температуре. Другой метод (динамический) состоит в непрерывном нагревании образца с постоянной скоростью при одновременной регистрации потери веса. В обоих методах важна концентрация паров воды, находящихся в контакте с образцом. Изменения концентрации паров воды, контактирующих с веществом, могут сильно повлиять на результаты определения.

Теория и методика термического анализа подробно рассматривается в работах [8, 9]. Детально описано применение этого метода при изучении цеолитов [4]. На характер кривых ДТА влияют размер частиц образца, скорость нагревания и атмосфера, окружающая образец, однако в данной главе эти вопросы обсуждаться не будут.

С точки зрения поведения при дегидратации цеолиты можно разделить на следующие группы:

а) цеолиты, у которых при дегидратации не обнаруживается существенных структурных изменений и кривые дегидратации как функция температуры являются плавными;

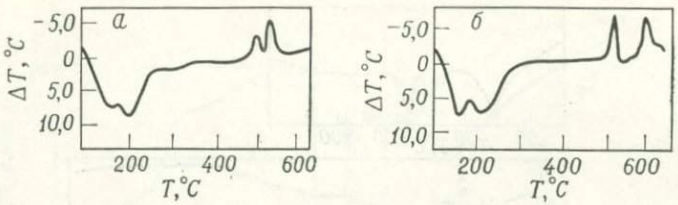


Рис. 6.5. Кривые ДТА цеолита NaA (*а*) и цеолита CaA (*б*) [4].

б) цеолиты, у которых при дегидратации происходят структурные изменения и плавный ход кривых дегидратации нарушен — наблюдаются ступеньки и т. п.

Первый тип дегидратации и соответствующая кривая термического анализа характерны для цеолита А (рис. 6.5), цеолитов X и Y (рис. 6.6) и шабазита (рис. 6.7); второй тип дегидратации характерен для натролита, сколецита и мезолита (рис. 6.8). В цеолитах второй группы молекулы воды расположены отдельными группировками в структуре и обладают различной летучестью. Кривые дегидратации имеют очевидные отличия от кривых дегидратации шабазита и других цеолитов с жестким трехмерным каркасом, у которых дегидратация протекает непрерывно.

Кривые дифференциального термического анализа полезны для характеристики цеолитов. Эту мысль иллюстрирует рис. 6.9,

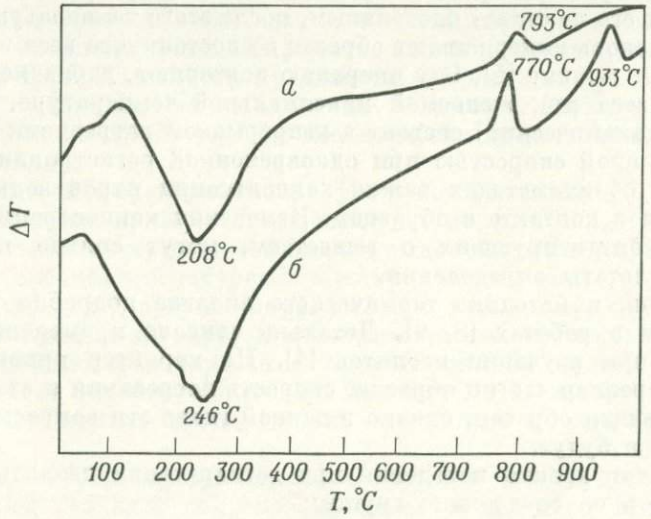


Рис. 6.6. Кривые ДТА типичных цеолитов NaX (*а*) и NaY (*б*).

Эндотермический пик дегидратации цеолита NaX приблизительно на 40° С сдвинут в высокотемпературную область по сравнению с пиком, наблюдаемым для цеолита NaY.

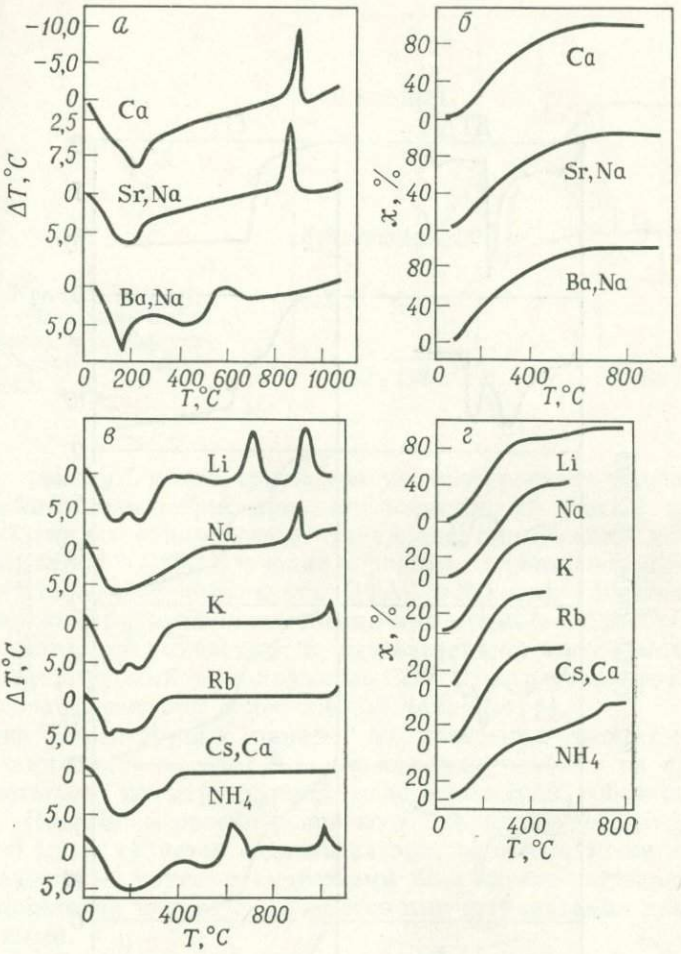


Рис. 6.7. Кривые ДТА (*а*, *в*) и ТГА (*б*, *г*) катионообменных форм шабазита (катион указан на рисунках) [4].

на котором воспроизведена картина ДТА для близких по структуре цеолитов гейландита и клиноптилолита [10]. Хотя данные два цеолита иногда рассматривают как структурные аналоги, кривые ДТА показывают, что при дегидратации клиноптилолит значительно устойчивее, чем гейландит, что подтверждается исследованиями адсорбции газов. Если не принимать во внимание широкий эндотермический пик, характеризующий дегидратацию цеолитов при низких температурах, можно сделать вывод, что при нагревании клиноптилолита вплоть до 1000 °С не протекает

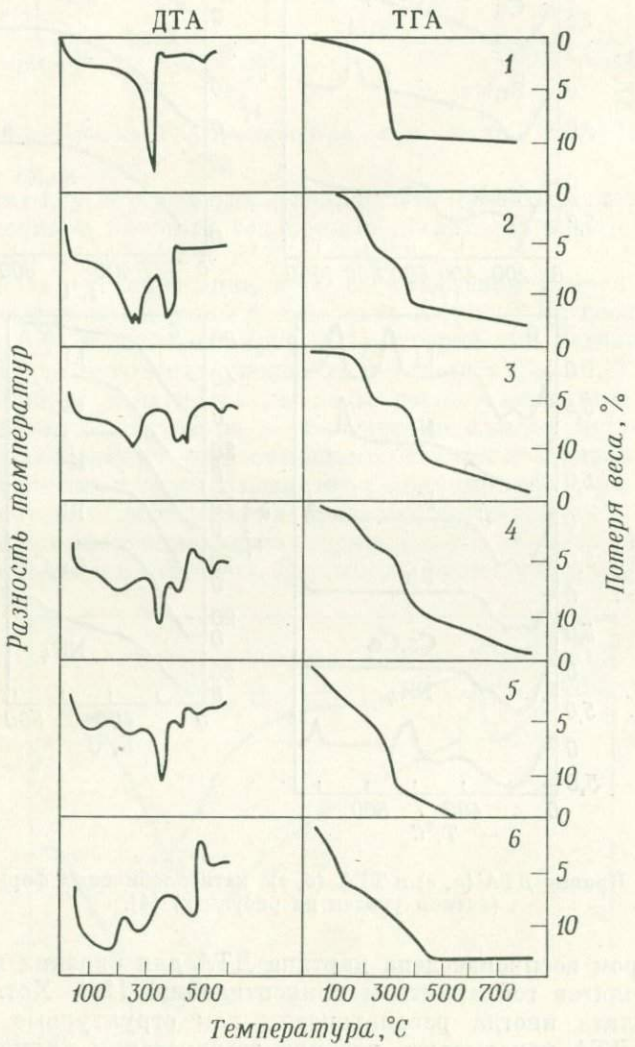


Рис. 6.8. Кривые ДТА и ТГА цеолитов группы натролита [31].

1 — натролит, *2* — мезолит, *3* — сколецит, *4* — томсонит, *5* — гоннардит, *6* — эдингтонит.

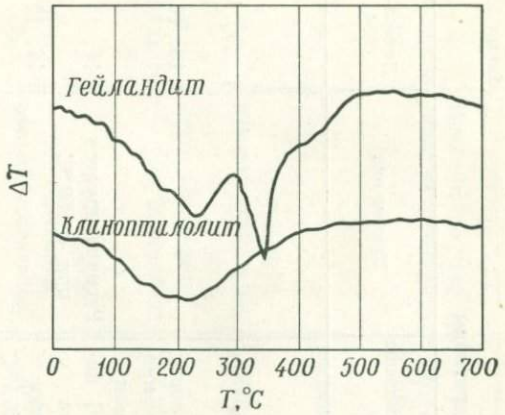


Рис. 6.9. Кривые ДТА гейландита (Проспект Парк, Нью-Джерси) и клиноптилолита (Гектор, Калифорния) [10].

никаких реакций и его структура не претерпевает каких-либо существенных изменений при дегидратации. Напротив, кривая ДТА гейландита обнаруживает узкий эндотермический пик при приблизительно 300 °С. Изучение порошковых рентгенограмм цеолитов подтверждает результаты ДТА: гейландит действительно претерпевает структурные изменения при примерно 230 °С. Метод ДТА является динамическим, и, следовательно, эндотермический пик, регистрируемый при примерно 300 °С, характеризует изменение, начавшееся при более низкой температуре.

Сводка литературных данных по поведению цеолитов при дегидратации дана в табл. 6.1, где цеолиты разбиты на группы в соответствии со структурной классификацией, обсужденной в гл. 2. Подробное рассмотрение всех цеолитов, приведенных в в табл. 6.1, не является задачей автора, однако с точки зрения сопоставления с другими свойствами обсуждение определенных сторон поведения некоторых цеолитов при дегидратации является необходимым.

Группа 1. Анальцим — цеолит, стабильный в структурном отношении, и его можно полностью дегидратировать. После дегидратации он способен адсорбировать полярные молекулы небольших размеров. Анальцим содержит до 9,1% воды; при нагревании до 700 °С его структура не меняется [1, 11, 12].

На кривой дегидратации гармотома имеется небольшая ступенька между 170 и 190 °С. Параллельно проведенное рентгенографическое исследование при повышенных температурах показывает, что дегидратация при температурах вплоть до 130 °С сопровождается небольшим сжатием решетки. При 150 °С образуется новая структурная фаза, которую обозначают как метагармотом. Эта метафаза существует до 500 °С и при 700 °С превращается в полевой шпат цельзиан [13, 14].

Таблица 6.1

Сводка данных по поведению цеолитов при дегидратации

Цеолит	ТГА [а]		ДТА [б]		Наблюдаемые изменения структуры	Примечания	Литература
	потеря веса, %	°С	тип реакции	°С			
Группа 1							
Анальцим	Непрер., 8,7	400	Эндо	200—400	Не изменяется до 700 °С		1, 11, 12
Гармотом	Ступенч., 15,0	170—190 300			При 250 °С новая структура, при 700 °С цельзиан		13, 14
Филлипсит	Ступенч., 18	130 300	Эндо	100, 200, 300	При 160—200 °С новая структура	Регидратируется при $<$ 250 °С	14, 15
Жисмондин	Ступенч., 18,2	115—140	Эндо	140, 160, 190, 270	5 метастабильных фаз; при 375 °С полевой шпат		14, 16
P	Ступенч., 16,9	83	Эндо	190	При 530 °С новая структура	При 165 °С решетка сжимается на 15,9 об. %	6,7
Полингит	28				Стабильна до 250 °С	Кристаллы при нагревании растрескиваются	32
Ломонтит	Ступенч., 15	200, 370, 500	Эндо	71, 267, 430, 467	Изменяется при 500 °С	Регидратируется при $<$ 200° С	12
Югаваралит	Ступенч., 14	200, 400	Эндо Экзо [в]	200, 350, 540	Новая структура при 400 °С	Регидратируется при $>$ 400 °С	39—41
Группа 2							
Эрионит	Непрер., 14,8		Эндо Экзо	50—400, 920	Стабильна до 750 °С	Устойчив к действию воды при 375 °С	15, 17
Левинит	Непрер., 17,6					Стабилен при 340 °С	42
O (оффретит)	Непрер., 9,8		Эндо	160, 410, 560	Не изменяется при 965 °С	ТМА [д] удаляется при $>$ 350 °С	18—20
			Экзо	1092			
T	Непрер., 9,8						43, 48
Омега	Непрер. Ступенч., 22,8	до 485 485	Эндо Экзо	180, 255 410, 510, 675	Стабильна до 700 °С	ТМА удаляется при $>$ 400 °С	18, 44
Гидросодалит	15		Эндо Экзо	100—300 805	Стабильна до 900 °С	Образуется высокотемпературная форма	26, 45—47
Группа 3							
A	Непрер., 22,5		Эндо Экзо	25—300 860, 910	Стабильна до 700 °С	При 800 °С образуется β-кристобалит	4, 21, 22
N-A	Непрер., 15,0		Эндо Экзо	100—200 350, 600, 860	Стабильна до 700° С	ТМА удаляется при $>$ 300° С	23
ZK-4	25,8				Стабильна до 550 °С		48
Группа 4							
Фожазит	Непрер., 25,0				Стабильна до 475 °С		25
X	Непрер., 26,2		Эндо Экзо	50—350 772, 933	Не изменяется до 700 °С	Стабильность зависит от природы катиона	2, 25, 26

Продолжение табл. 6.1

Цеолит	ТГА [а]		ДТА [б]		Наблюдаемые изменения структуры	Примечания	Литература
	потеря веса, %	°С	тип реакции	°С			
Y	Непрер., 26		Эндо Экзо	100—400 793	Не изменяется до 760 °С	Стабильность зависит от природы катиона	2, 25, 26
Шабазит	Непрер., 23		Эндо Экзо	25—300 900	Не изменяется до 700 °С	Стабильность зависит от природы катиона	1, 4, 12 14, 28, 29
Гмелинит	Непрер., 20				Изменяется при >300 °С		14, 28, 29
Цеолит L	Непрер., 16,7				Не изменяется при 800 °С		25
Группа 5							
Натролит	Ступенч., 9,7	240	Эндо	350	При 565 °С новая структура; при 785 °С аморфизация	Регидратируется при 785 °С; при 970—1010 °С образуется нефелин	1, 5, 12, 31, 49
Сколецит	Ступенч., 14	200, 400	Эндо Экзо	225, 410 1000	При 490 °С разрушается	Не регидратируется >330 °С	1, 5, 31, 50
Мезолит	Ступенч., 13	200, 350	Эндо Экзо	225, 380 1040	При 440—490 °С разрушается	При 910 °С образуется полевой шпат	1, 5, 51
Томсонит	Ступенч., 15	150, 300	Эндо	175, 325, 400, 440, 520	При 520 °С деформируется	Не регидратируется >370 °С	1, 12, 31, 52
Гоннардит	Ступенч., 14,4	100, 200, 300	Эндо	75, 220, 450	При 460 °С деформируется	Не регидратируется >360 °С	31, 52
Эдингтонит	Ступенч., 13,1	100, 250, 400	Эндо Экзо	160, 270, 450 500	При 500 °С рекристаллизуется в полевой шпат		31, 53
Группа 6							
Морденит	Непрер., 16		Эндо Экзо	25—300 >1000	Не изменяется при 800 °С		12
Эпистильбит	15,5					Стабилен по крайней мере до 250 °С	32
Бикитаит	Ступенч., 9,8		Эндо	190—475	При 750 °С переходит в β-сподумен		32, 33
Na-Зеолон	Непрер.		Эндо Экзо	25—300 >1000			
Группа 7							
Гейландит	Ступенч., 17	100, 250	Эндо	25—300, 300	При 250 °С образуется гейландит В	Деформируется при $>360°$; природа катиона влияет на стабильность	1, 10—12, 34, 35, 54
Клиноптилолит	Непрер., 14		Эндо Экзо	125—300 >1000	Не изменяется до 750 °С		10, 35, 55
Стильбит	Ступенч., 17	100, 200	Эндо Экзо	191, 262 500	Изменяется при 120 °С; решетка деформируется при 400 °С	Элементарная ячейка сжимается вдоль оси *b*	1, 12, 34, 37, 56, 57
Стеллерит	17				Не изменяется до 300 °С	Регидратируется	32
Брюстерит	12, 4				То же	»	32

Продолжение табл. 6.1

Цеолит	ТГА [а]		ДТА [б]		Наблюдаемые изменения структуры	Примечания	Литература
	потеря веса, %	°С	тип реакции	°С			
Группа 8							
Li-A	21,2				Стабильна до 360 °С		58
F	13,4				Стабильна до 500 °С		59
Z	12,5				Стабильна > 300 °С	При 600 °С образуется калиофилит	60
H	18				Нестабильна при 100° С	Разрушается	61, 62
Li-H	13,4				Стабильна до 350 °С	При 430 °С структура изменяется	58
J	7,7				Стабильна до 350 °С		63
E	17,4				Нестабильна при 150 °С	Некоторые образцы, содержащие двухвалентные катионы, стабильны при 200 °С	64
M	9,1				Стабильна до 350 °С		65
Q	15,5				Нестабильна при 200 °С		66
W	18				Стабильна при 350 °С		67

[а] Данные термогравиметрического анализа. Потеря веса дана в расчете на первоначальный вес образца. Непрер. — непрерывная потеря воды с повышением температуры; ступенч. — ступенчатая потеря воды.

[б] Данные дифференциального термического анализа. Экзо – экзотермическая реакция, эндо – эндотермическая реакция.

[в] ТМА – тетраметиламмоний.

Филлипсит ведет себя аналогичным образом и при 200 °С образует метафиллипсит. Если не проводить нагревание выше 250 °С, метафиллипсит обратимо регидратируется. Выше 300 °С эта структура нестабильна [14, 15].

На кривых дегидратации жисмондина имеются две ступеньки между 115 и 140 °С. Структурные изменения жисмондина аналогичны наблюдаемым для родственного цеолита филлипсита [14]. При нагревании на воздухе до 250 °С жисмондин дегидратируется обратимо, хотя кривая регидратации обнаруживает гистерезис. Идентифицировано 5 метастабильных фаз. При 330 °С образуется кальциевый полевой шпат. При нагревании обратимо удаляется около 80% общего количества воды [16].

Дегидратация кубического цеолита Р и его тетрагональной разновидности сопровождается сложными структурными изменениями [6, 7]. На кривой дегидратации кубического цеолита Р при 83 °С наблюдается четко выраженный разрыв (рис. 6.3, *б*). Этот разрыв обусловлен дегидратацией кубического цеолита Р ($a_0 = 10{,}0$ Å), приводящей к частично деформированной структуре с тетрагональной решеткой ($a = 9{,}6$ Å, $c = 9{,}1$ Å); при этом одновременно наблюдается уменьшение объема ячейки на 16 об.%. Потеря 3 молекул воды в расчете на элементарную ячейку (общее количество 15 молекул воды на элементарную ячейку) протекает в области ниже разрыва кривой, еще 3 молекулы воды удаляются в той области, где на кривой дегидратации наблюдается разрыв. Тетрагональная форма цеолита обнаруживает на кривой потери веса большую ступень при 80 °С, маленькую ступень при 112 °С и слабые перегибы при 60 и 165 °С, что свидетельствует о весьма сложном характере дегидратации.

Переход кубической формы цеолита Р в тетрагональную при 83 °С рассматривается как энантиотропное фазовое превращение, являющееся результатом перегруппировки анионного каркаса. Этот фазовый переход является обратимым, так как изменение объема при превращении мало и, кроме того, не сопровождается потерей воды. Структуры имеют различную симметрию и одинаковый химический состав.

Калиевая форма тетрагонального цеолита Р способна непрерывно дегидратироваться до 365° и затем регидратироваться до исходного гидратационного состояния при комнатной температуре. Рентгенографическое исследование показывает, что при нагревании тетрагональной разновидности цеолита Р от комнатной температуры до 700 °С ее основные структурные особенности сохраняются.

Дегидратация цеолитов Р описывается реакциями двух основных типов. При дегидратации первого типа удаление воды вызывает резкую деформацию цеолитной структуры в одном или нескольких направлениях. Процессы замещения в тетраэдрическом

каркасе сопровождаются уменьшением объема элементарной ячейки. Этот тип реакции наблюдается в тех случаях, когда при дегидратации число молекул воды на элементарную ячейку уменьшается до строго определенного. Многие из этих реакций являются обратимыми. Второй тип реакций дегидратации, или реакций цеолитов с деформацией структуры, включает процессы, сопровождающиеся непрерывной потерей воды в узком интервале температур и сжатием решетки. Некоторые цеолиты одновременно претерпевают оба типа реакций.

Цеолит полингит ведет себя при дегидратации несколько необычно. Хотя его можно дегидратировать при 250 °С в вакууме, после регидратации кристаллы полингита сильно растрескиваются.

Полностью гидратированный ломонтит после выдерживания на воздухе теряет приблизительно 1/8 часть общего количества воды, превращаясь в фазу, которую обычно называют леонгардитом. Ломонтит дегидратируется в 3 стадии, соответствующие интервалам 20—150, 150—300 и 300—700 °С, и на кривой ДТА имеется 3 эндотермических пика. Появлению низкотемпературных пиков отвечают небольшие изменения в кристаллической структуре, однако при 500 °С (третья стадия), согласно рентгенографическим исследованиям [12], наблюдаются заметные изменения структуры цеолита.

Группа 2. Судя по широкому эндотермическому пику между 50 и 400 °С на кривой ДТА, эрионит претерпевает непрерывную дегидратацию. Удаление 14,8% воды происходит непрерывно до 400 °С. Рентгенографические исследования при повышенных температурах показывают, что структура эрионита термически стабильна до приблизительно 750 °С в течение по крайней мере 24 ч. При приблизительно 950 °С эрионит разрушается с образованием аморфной фазы [15, 17]

Цеолит Т (родственный по структуре цеолитам эриониту и оффретиту) устойчив к дегидратации, протекающей непрерывно, и обратимо адсорбирует воду. Верхний придел термостабильности соответствует, по-видимому, примерно 800 °С.

Цеолит О, синтетическая тетраметиламмониевая форма оффретита, обнаруживает на кривой ДТА несколько переходов. Первый эндотермический пик при 160 °С соответствует удалению адсорбированной воды, 2 эндотермических пика при 410 и 560 °С обусловлены разложением органического азотсодержащего катиона. Небольшое плечо при $\sim$ 910 °С не связано, согласно рентгенографическим измерениям, с какими-либо существенными изменениями в структуре цеолита. Высокотемпературный экзотермический пик при 1092° С свидетельствует о полной аморфизации цеолита [18—20].

Группа 3. Типична для цеолитов со стабильным изометричным каркасом. Картина ДТА цеолита А характеризуется непрерыв-

ной десорбцией воды (рис. 6.5). При 800 °С цеолит А перекристаллизовывается в структуру β-кристобалитного типа, являющуюся, вероятно, «нафаршированным» производным кристобалита [21]. Кальциевая форма цеолита А весьма стабильна и выдерживает нагревание выше 800 °С. Адсорбция воды на цеолите А и его кальциевой форме характеризуется слабым гистерезисом, по-видимому связанным с диффузией молекул воды в малые кубооктаэдрические полости — содалитовые ячейки — в структуре цеолита. Гистерезис такого типа ярко выражен при адсорбции воды дегидратированным гидросодалитом [4, 22].

Алкиламмонийная форма цеолита А (N-A) теряет около 15% при нагревании до 300 °С. Как показывает термический и термогравиметрический анализ, дополнительная потеря веса (до 28%) обусловлена разложением катиона тетраметиламмония. Механизм этого разложения неизвестен, однако, согласно адсорбционным данным и результатам рентгенографического исследования, дегидратированный цеолит устойчив до 700 °С. В результате удаления катиона алкиламмония образуется декатионированная форма цеолита N-A, который отличается от А отношением Si/Al [23] (см. разд. Д).

Группа 4. Минерал фожазит мало распространен и поэтому почти не изучен. По данным [24], обезгаживание в высоком вакууме при 475 °С не вызывает каких-либо существенных изменений в кристаллической структуре фожазита.

Кривая ДТА цеолита NaX свидетельствует о непрерывной потере воды в интервале температур, начиная от температуры несколько выше комнатной (слабая десорбция) до приблизительно 350 °С с максимумом, приходящимся на ~ 250 °С [25]. Экзотермические пики при 772 и 933 °С указывают на разложение цеолита и последующую рекристаллизацию образца. После 36-часового нагревания при 760 °С цеолит аморфизуется и рекристаллизуется при 800 °С в карнегитоподобную фазу, а при 1000 °С в нефелиноподобную фазу (рис. 6.6).

Ряд катионообменных форм цеолита X был изучен методами термогравиметрии, ДТА и по равновесной адсорбции воды. Для некоторых катионных форм при адсорбции наблюдается гистерезис или же адсорбция имеет необратимый характер, как в случае стронциевой формы цеолита X [2, 26].

Цеолит NaY с отношением Si/Al = 2,5 обнаруживает на кривой ДТА широкий эндотермический пик с максимумом при 208 °С и экзотермический пик при 790 °С. Продолжительное нагревание образца на воздухе при 760 °С не вызывает каких-либо структурных изменений; однако при 800 °С протекает аморфизация цеолита (рис. 6.6) [25, 26].

Обратимую дегидратацию шабазита первым в 1840 г. наблюдал Дамур. Вплоть до 600 °С дегидратация шабазита полностью обра-

тима, однако после нагревания выше 800 °С образец не адсорбирует воду. Относительно жесткая обработка, как, например, дегидратация вплоть до 500 °С, не влияет на адсорбционные свойства. Шабазит с водой не дает гидрат определенного состава; молекулы воды удерживаются в полостях адсорбционными силами [1]. В литературе отсутствуют сообщения о возможности вытеснения остаточной воды (в ходе проведения адсорбционных исследований на частично дегидратированном шабазите) каким-либо другим адсорбатом, кроме NH_3 [27].

Поведение природного шабазита и его различных катионообменных форм при дегидратации и способность их к регидратации интенсивно исследовались. После нагревания образца до 700 °С дегидратация является обратимой. В работах [4, 14, 28] сообщается о стабильности ионообменных форм шабазита (по данным термического и рентгенографического анализа). Для образца с отношением Si/Al = 2,5 данные ДТА и термогравиметрии (рис. 6.7) подтверждают тот факт, что природа катиона оказывает важное влияние на стабильность и дегидратацию цеолита. По мере увеличения размера одновалентного катиона температура, при которой удаляется вода (мера относительной легкости десорбции воды), растет. Рубидиевые и цезиевые формы шабазита устойчивы и выше 1000 °С; объясняется это тем, что после удаления воды свободное пространство цеолитной структуры заполняется катионами.

Анальцим ведет себя аналогичным образом. Проведено исследование синтетического цеолита KG, имеющего каркас шабазитного типа, у которого менялось отношение Si/Al. Опыты показали, что для данной катионообменной формы термостабильность возрастала с увеличением отношения Si/Al [4]. По мере роста числа атомов алюминия, находящихся в каркасе в тетраэдрической координации, т. е. по мере уменьшения отношения Si/Al, температура разложения цеолита и последующей рекристаллизации падает. Поскольку катионная плотность, или число катионов, приходящихся на элементарную ячейку, безусловно, зависит от числа тетраэдрически координированных атомов алюминия в каркасе, термостабильность цеолита, по-видимому, связана с катионной плотностью и зарядом каркаса.

Характер продуктов рекристаллизации, полученных из различных катионообменных форм шабазита, зависит от природы катиона; описаны четыре типа производных кремнезема, являющихся, вероятно, «нафаршированными» структурами, описанными Бюргером [165]. В их число входят эвкриптит, нефелин, калиофилит и α-карнегит. Баррер разбил цеолиты группы шабазита и близкие им минералы на 3 типа: 1) природный шабазит, 2) синтетический калиевый цеолит G с $Si/Al > 1{,}5$ и 3) синтетический калиевый цеолит G с $Si/Al < 1{,}5$. Два последних цеолита относят к типу KG (см. гл. 2).

Минерал гмелинит (с содержанием воды около 21,5%) был дегидратирован в результате 30-часового нагревания в вакууме до 350 °С. Хотя на кривой дегидратации ступенек не обнаружено, натриевая и бариевая катионообменные формы показывают плохо выраженную ступеньку (перегиб) между 115 и 130 °С [7]. По крайней мере вплоть до 240 °С, т. е. до того момента, когда удаляется 98% воды, структура гмелинита сохраняется. Согласно рентгенографическим данным, обезвоженная фаза устойчива до 700 °С. Обезгаженный при 350 °С в высоком вакууме гмелинит является прекрасным адсорбентом таких газов, как метан [14, 28, 29].

Синтетический цеолит S, который в структурном отношении близок гмелиниту, ведет себя при дегидратации при 350 °С в вакууме аналогичным образом и способен адсорбировать газы типа O_2 [30].

Цеолит L сравнительно устойчив после дегидратации при относительно высоких температурах и не обнаруживает, согласно данным рентгенографического анализа, каких-либо изменений в кристаллической структуре после продолжительного нагревания на воздухе при 800 °С [25].

Группа 5. Натролит, сколецит и мезолит имеют одинаковое строение кристаллического каркаса, однако ведут себя при дегидратации различным образом [1, 5, 31]. Термический анализ этих цеолитов (рис. 6.8) показывает, что натролит быстро дегидратируется в одной температурной области, сколецит теряет воду в две, а мезолит — в три стадии. Из этих данных, а также из данных рентгенографического анализа вытекает, что в натролите имеется только один тип молекул воды, в то время как в сколеците и мезолите вода занимает два и три типа различных центров соответственно.

Натролит аморфизуется при 785 °С, тогда как сколецит разрушается при 560 °С, а мезолит — при 490 °С [1, 5]. Специфическое для каждого цеолита поведение при дегидратации подтверждается кривыми дегидратации и ДТА. Расположение катионов и молекул воды в натролите определено методом рентгеноструктурного анализа. Поскольку дегидратация приводит к изменению распределения локальных зарядов, ионы натрия стремятся переместиться по направлению к атомам кислорода каркаса, ранее связанным водородной связью с молекулами воды. В результате каркас цеолита сжимается. У всех цеолитов группы 5 при дегидратации элементарная ячейка сжимается вдоль осей *a* и *b* и расширяется вдоль оси *c*. Эдингтонит является единственным представителем этой группы, который при нагревании перекристаллизовывается, а не переходит в аморфную фазу [32].

Группа 6. Морденит, по-видимому, можно считать самым стабильным цеолитом группы 6. Его дегидратация протекает

непрерывно, и вплоть до 800 °С не наблюдается никаких изменений в структуре [12]. Стабильность морденита приписана преобладающему влиянию 5-членных колец в каркасной структуре (см. гл. 2). Относительная энергия силикатных колец минимальна для 5- и 6-членных циклов.

Низкая плотность заряда в решетке морденита, обусловленная высоким отношением Si/Al, и наличие ниш в стенках каналов, являющихся подходящими местами для размещения катионов при дегидратации,— все это вносит свой вклад в необычную стабильность морденита. Хотя о термическом поведении других цеолитов данной группы известно весьма мало, можно предположить, что каркас, состоящий из связанных между собой 5-членных колец, будет термостабилен. Синтетические аналоги близки по своим свойствам к морденитам; так, зеолон и цеолит Na-D при дегидратации также проявляют высокую стабильность.

Бикитаит содержит 9,9% воды [32, 33]; первый этап дегидратации завершается при 160 °С, полностью вода удаляется при 360 °С. Число молекул воды при этом уменьшается на $^1/_4$ и $^3/_4$ соответственно. При 180 и 280 °С на кривой наблюдается разрыв. Ступенчатость дегидратации указывает на существование 3 энергетических барьеров. Данные по определению кристаллической структуры бикитаита свидетельствуют о существовании специфических центров для приблизительно $^1/_2$ всех молекул воды; остальные молекулы воды не локализованы. Кривая ДТА обнаруживает широкий эндотермический пик, начинающийся при 190 и заканчивающийся при 475 °С. Регидратация является обратимой, но протекает с трудом.

Группа 7. Гейландит и клиноптилолит, как предполагают, близки по структуре, однако они резко различаются и по поведению при дегидратации, и по стабильности [1, 10, 34, 35]. Существенным образом различаются и кривые ДТА (рис. 6.9). В случае клиноптилолита не наблюдается никаких фазовых переходов вплоть до примерно 750 °С, при этой температуре структура начинает разрушаться. Гейландит значительно менее стабилен, и при $\sim$ 230 °С он превращается в так называемый гейландит В. На кривой ДТА этому переходу соответствует узкий эндотермический пик при примерно 300 °С. Аналогично термогравиметрическая кривая гейландита указывает на ступенчатое разложение в области 250 °С, в то время как кривая дегидратации клиноптилолита непрерывна. Кристаллическая структура клиноптилолита до сих пор не определена.

Данные ИК-спектров и рентгенографического анализа показывают, что в интервале 110—200 °С вода из гейландита удаляется медленно, а при 200 °С скорость процесса резко увеличивается. Вплоть до 180 °С наблюдается сжатие решетки минерала; пока

температура не достигнет ~ 330 °С, превращение гейландита в гейландит В протекает медленно и не до конца. Начальная десорбция воды (до 5,25%) облегчает это превращение. При 500 °С и гейландит, и клиноптилолит удерживают около 20% первоначально прочно связанной воды (1% по отношению к исходному образцу). При нагревании клиноптилолита до 500 °С изменений в структуре не наблюдается. В области 2—14 мкм ИК-спектры обоих цеолитов весьма сходны [35].

Оба минерала заметно различаются по химическому составу. Клиноптилолит — натриево-калиевый цеолит с более высоким отношением Si/Al, чем в гейландите (последний является в основном кальциевой формой цеолита). Замещение ионов щелочных металлов в клиноптилолите на ионы кальция путем ионного обмена несколько уменьшает термостабильность цеолита; в результате кальциевая форма клиноптилолита уже не превращается в В-фазу, а разрушается при 550 °С. Обмен кальция на калий в гейландите делает структуру устойчивой к нагреванию при повышенных температурах. Ионный обмен на натрий не влияет на термостабильность гейландита. Путем катионного обмена невозможно получить эти 2 цеолита с идентичными свойствами. Кривая ДТА кальциевой формы клиноптилолита практически не отличается от кривой исходной формы цеолита, содержащей щелочные металлы; никаких данных, которые бы указывали на низкотемпературное превращение в фазу типа гейландита В, получено не было [36].

Аналогичные различия в поведении цеолитов при нагревании обнаружены между стильбитом и стеллеритом. Дегидратация стильбита при температурах до 350 °С приводит к потере большей части воды и одновременно к сжатию элементарной ячейки в направлении оси b, т. е. в направлении, перпендикулярном слоям структурных единиц 4-4-1 (см. гл. 2) [34, 37, 38]. Изобара дегидратации стильбита, приведенная в одной из первых работ [1], говорит о ступенчатом отщеплении воды при 120 °С; рентгенографические данные свидетельствуют, что, когда температура превышает 200 °С, структура минерала деформируется, а при примерно 400 °С полностью разрушается. Дегидратированный при 350 °С цеолит можно полностью регидратировать. После частичного обезгаживания в вакууме стильбит легко адсорбирует такие газы, как аргон и криптон [34]. На кривой ДТА стильбита имеется два узких эндотермических пика. Если стильбит дегидратировать в вакууме при 300 °С, он способен вновь адсорбировать воду, однако его структура при этом сильно отличается от первоначальной.

Группа 8. В группу 8 объединены цеолиты с неустановленной труктурой. В табл. 6.1 суммированы некоторые данные о реакции егидратации этих цеолитов.

Б. ГИДРОЛИЗ КАТИОНОЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ И СТРУКТУРНЫЕ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Формальное описание кристаллической структуры цеолитов не охватывает структурные гидроксильные группы, как в случае других алюмосиликатов типа природных глин, например каолина (гл. 2). Внутрикристаллическая поверхность цеолитов является не совсем такой определенной и упорядоченной, как это полагали когда-то. Во многих случаях она содержит дефекты, играющие важную роль в адсорбции и катализе. Внутрикристаллическая поверхность может содержать гидроксильные группы, замещающие обычные катионы металлов. Природа таких структурных гидроксильных групп, наличие которых было установлено только в последние несколько лет, изучалась различными методами, включая ИК-спектроскопию, термический анализ и ядерный магнитный резонанс.

Поверхностные гидроксильные группы

Присутствие гидроксильных групп на внешней поверхности кристаллов цеолитов необходимо в тех положениях, где внутри кристалла обычно имеются нормальные связи с соседними тетраэдрическими координированными ионами алюминия или кремния. Число таких пограничных групп зависит от размера кристаллов и изменяется от $0{,}15 \cdot 10^{20}$ на 1 г для частиц размером 1 мкм до $1{,}4 \cdot 10^{20}$ на 1 г для кристаллов размером 0,1 мкм [68, 69]. Измерения поверхностной электропроводности кристаллов шабазита (гл. 5, разд. Д) и изучение их ИК-спектров поглощения подтвердило, что на внешних гранях кристаллов присутствуют поверхностные гидроксильные группы. Содержание водорода в натриевых и кальциевых формах цеолитов X и Y, определенное по обмену на дейтерий, очень хорошо согласуется с содержанием водорода, рассчитанным, исходя из теоретического числа поверхностных гидроксильных групп [69].

Структурные гидроксильные группы

В области валентных колебаний связей OH в ИК-спектре цеолитов X и Y наблюдаются 3 полосы поглощения, приписанные структурным группам OH. Одну полосу поглощения с частотой ~ 3740 см$^{-1}$ регистрируют во всех случаях после дегидратации цеолита; ее обычно приписывают поверхностным гидроксильным группам или связывают с примесью аморфного кремнезема. Две другие полосы поглощения при 3650 и 3540 см$^{-1}$ относят к протонам, связанным с атомами кислорода каркаса O(1) и O(3) [160]. Эти гидроксильные группы могут появляться при гидролизе

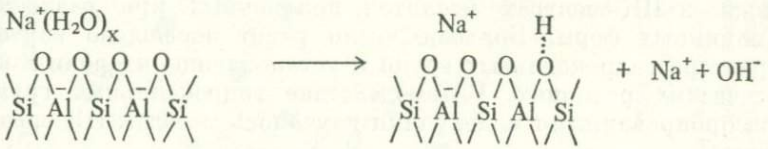
катионозамещенных или при термическом разложении аммонийных форм цеолита (см. далее); их называют высокочастотными (ВЧ) и низкочастотными (НЧ) гидроксильными группами или O(1)H при 3650 $см^{-1}$ и O(3)H при 3540 $см^{-1}$, где O(1) и O(3) — положения кислорода в каркасе цеолита (см. гл. 2).

По общему мнению, основанному на электростатических соображениях, протон будет предпочтительнее связываться с кислородом, расположенным между двумя атомами алюминия. Однако такая ситуация в цеолитах реализоваться не может, и протон скорее всего будет связываться с кислородом каркаса, расположенным между атомами кремния и алюминия, а не между двумя соседними атомами кремния [70].

Гидроксильные группы в цеолитах, содержащих одновалентные катионы

В отличие от ионообменных форм цеолитов X и Y с двух- и трехвалентными катионами ионообменные формы с одновалентными катионами не содержат высоко- и низкочастотных структурных гидроксильных групп. Однако вследствие гидролиза в некоторых цеолитах с одновалентными катионами, например NaX, общее количество катионов, как показывает химический анализ, отличается от эквивалентного. Дефицит катионов отмечался несколькими исследователями и был приписан частичному гидролизу катионов и замещению их ионом гидроксония H_3O^+ [71, 72]. Катиондефицитные формы цеолитов могут проявлять свойства, обусловленные присутствием гидроксильных групп (см. схему 1). В результате величина pH свежеприготовленных цеолитов в водной суспензии составляет 9—12.

Схема 1. Гидролиз цеолитов с одновалентными катионами. Ограниченный гидролиз может приводить к некоторому дефициту катионов и замещению на гидроксильные группы:



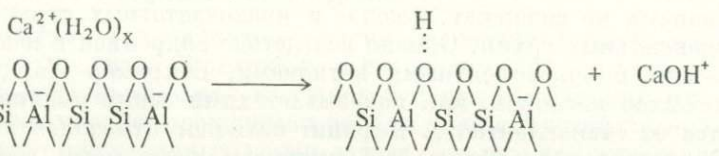
Способные к обмену катионы в некоторых высококремнеземных цеолитах могут под действием сильных кислот замещаться на протоны или ионы гидроксония (см. гл. 7). Однако обработка цеолита сильной кислотой может приводить к прямому взаимодействию с алюмосиликатным каркасом и к деалюминированию. Цеолиты с отношением Si/Al, равным 1, в большей степени, чем высококремнеземные формы, подвержены гидролизу в мягких

условиях, что и является причиной их нестабильности. Как правило, гидролиз обменных катионов, по-видимому, легче протекает в цеолитах с высоким содержанием окиси алюминия.

Гидролиз цеолитов, содержащих двухвалентные катионы

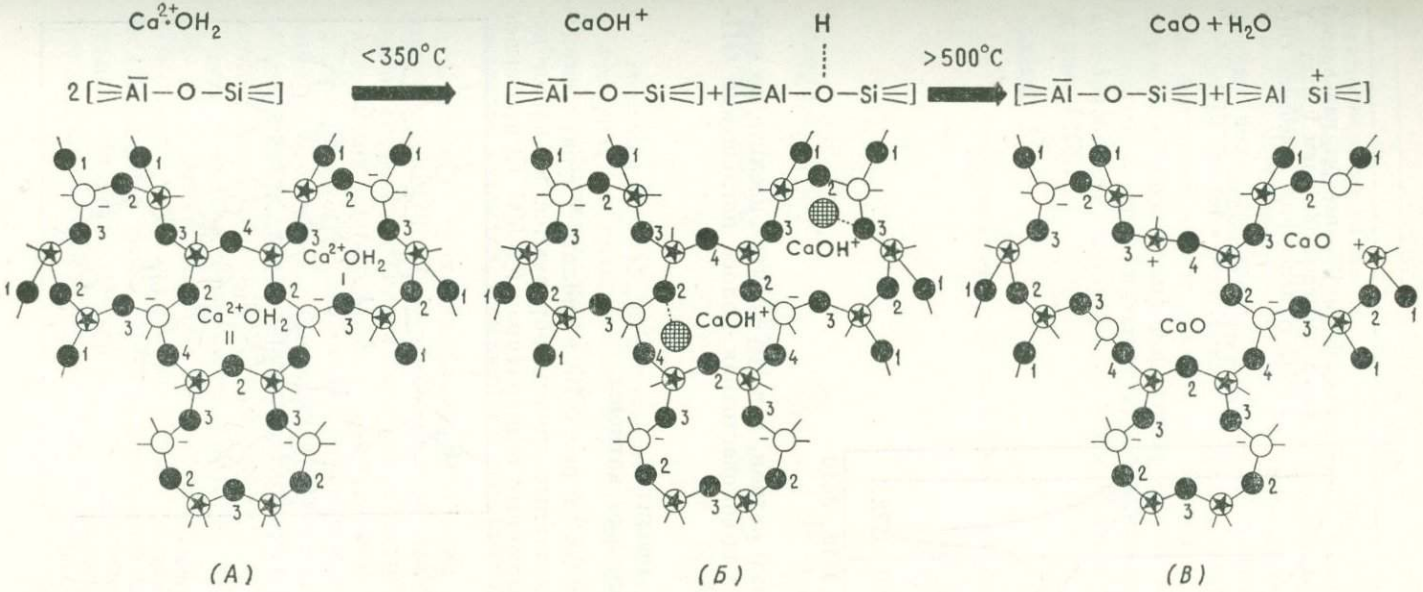
Согласно общему мнению, образование гидроксильных групп в цеолитах, содержащих поливалентные ионы, связано с гидролизом катиона и диссоциацией молекулы воды под воздействием электростатического поля катиона (схема 2) [72—75] (рис. 6.10). После удаления воды поливалентный катион уже не может скомпенсировать распределение зарядов каркаса цеолита и электростатическое поле катиона вызовет диссоциацию координированных молекул воды [76].

Схема 2. Гидролиз цеолитов с двухвалентными катионами. Дегидратация приводит к диссоциации молекул воды электростатическим полем катиона:



Число гидроксильных групп зависит от поляризующей силы катиона [72,76]. В цеолитах с поливалентными катионами найдено 2 типа гидроксильных групп, которым в ИК-спектре соответствуют полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-связи при 3640 и 3530 $см^{-1}$. Эти полосы приписаны группам Si—OH, а полоса поглощения с частотой около 3600 $см^{-1}$ отнесена к взаимодействию катион — группа ОН. Высокочастотная (3640 $см^{-1}$) и низкочастотная (3540 $см^{-1}$) полосы поглощения обнаружены также в ИК-спектрах цеолитов, полученных при разложении аммонийных форм. Большое число работ посвящено изучению характера гидроксильных групп и установлению их роли в каталитических реакциях. Взаимодействие гидроксильных групп с с адсорбированными молекулами изучалось методом ИК-спектроскопии.

На рис 6.11 представлен типичный ИК-спектр в области валентных колебаний ОН-групп цеолита Y, содержащего двухвалентный катион [77]. Для всех изученных цеолитов полоса поглощения при 3747 $см^{-1}$ является характеристической. Гидроксильные группы в цеолитах X с двухвалентными катионами отличаются от гидроксильных групп в цеолитах с одновалентными катионами. Исключение составляет только бариевая форма: барий ведет



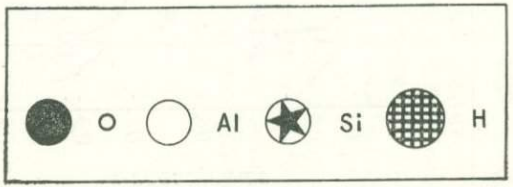


Рис. 6.10. Двумерная схема образования структурных ОН-групп в кальциевой форме цеолита Y.

β-Полость структуры дана в развертке с указанием положения катионов в местах S_I и S_{II}. На данном рисунке нельзя различить места S'_I и S_I и S'_{II} и S_{II}. Гидратированный ион кальция (*А*) гидролизуется в ион CaOH+ с образованием ОН-групп, локализованных при O(2) и O(3) (*Б*). Дегидроксилирование при температуре выше 500 °С приводит к образованию дефектных мест и CaO внутри структуры (*В*).

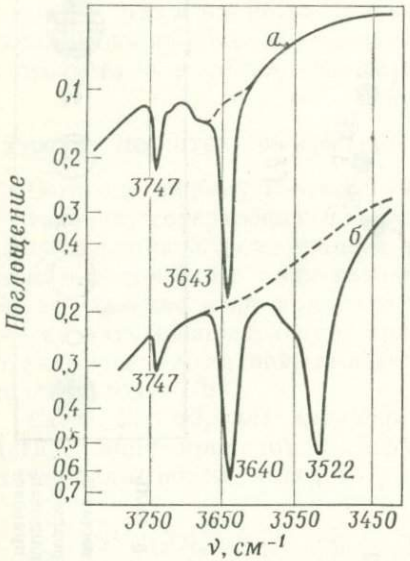


Рис. 6.11. ИК-спектры кальциевой (*а*) и цериевой (*б*) форм цеолита Y в области валентных колебаний ОН-групп [77].

Температура активации: _____ 500 °С, - - - 700 °С.

себя как одновалентный катион, и в ИК-спектре цеолита не наблюдается интенсивная высокочастотная полоса поглощения ОН-групп [76].

Дегидроксилирование цеолитов, содержащих двухвалентные катионы

Как показывают схема 2 и рис. 6.10, в цеолите Y с двухвалентным катионом гидроксильные группы образуются во время дегидратации. При повышенных температурах ($>$ 500 °С) протекает

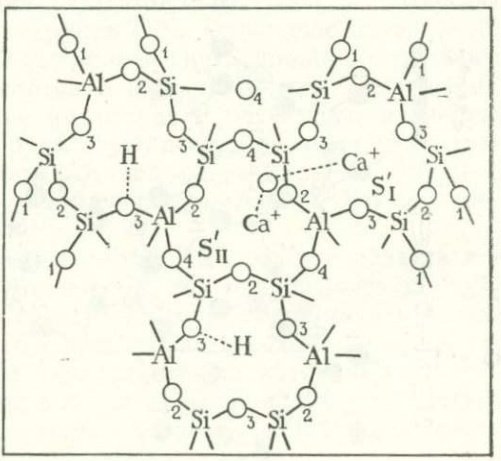


Рис. 6.12. Дегидроксилирование цеолита, содержащего $CaOH^+$ (см. рис. 6.10) в мостиковую катионную группировку. Согласно схеме 4, при этом не образуются дефекты в каркасе.

дегидроксилирование и образуется дополнительное количество воды. В реакции дегидроксилирования (схема 3 и рис. 6.10) может принимать участие гидроксильная группа каркаса цеолита и протон гидрокси-катиона. В результате реакции образуется кислородная вакансия между трехкоординированными Si и Al [72].

Схемы 3 и 4. Дегидроксилирование цеолита с гидратированным катионом может протекать: 1) путем удаления кислорода каркаса и образования дефектного центра — льюисовой кислоты [72] (схема 3) или 2) путем дегидроксилирования гидрокси-катиона и образования мостиковой катионной группировки (схема 4 и рис. 6.12).

Схема 3:

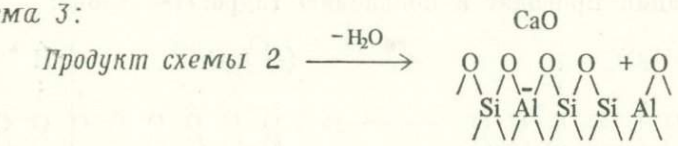
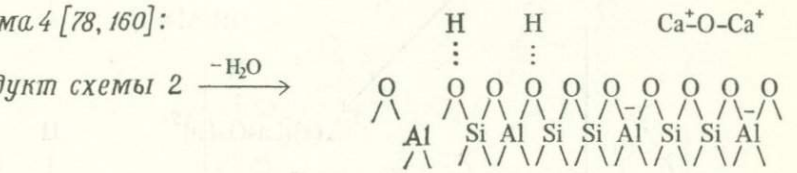


Схема 4 [78, 160]:



Катионы $MeOH^+$ дегидроксилируются при более низких температурах, чем группы Si — OH, на что указывает исчезновение полосы поглощения при 3600 $см^{-1}$, отнесенной к группам $MeOH^+$ [78].

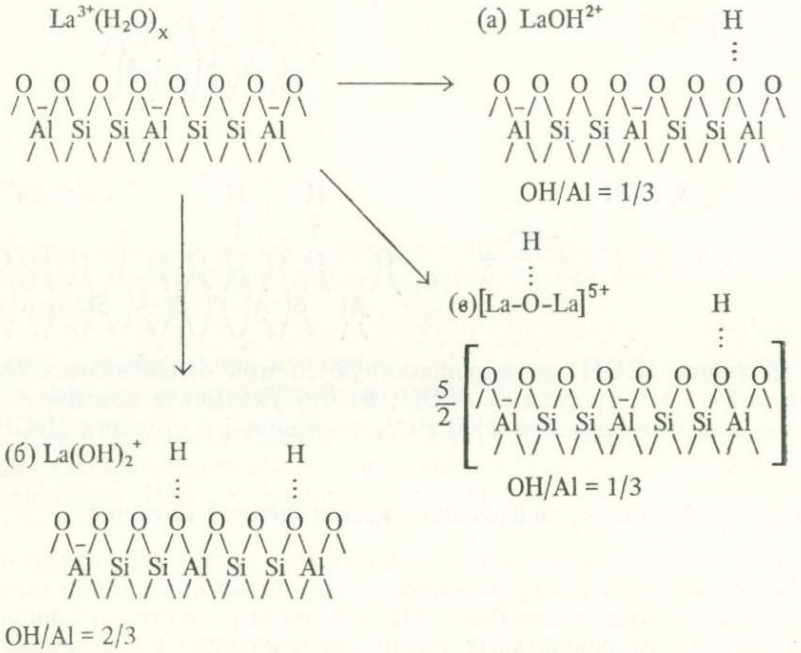
Гидролиз цеолитов, содержащих трехвалентные катионы

Цеолиты с трехвалентными катионами ведут себя аналогичным образом [79]. В случае ионов редкоземельных металлов также протекает реакция гидролиза и в ИК-спектре проявляются 2 полосы поглощения гидроксильных групп, возникающие по механизму, характерному и для цеолитов с двухвалентными катионами. В ИК-спектре цеолита Y, содержащего катионы редкоземельных элементов, наблюдаются полосы поглощения гидроксильных групп при 3640 и $\sim$ 3520 $см^{-1}$ [79] и, кроме того, присутствующая во всех спектрах полоса поглощения при 3740 $см^{-1}$ (рис. 6.11) [73, 76, 79—81]. Интенсивность высокочастотной полосы поглощения (3640 $см^{-1}$) в несколько раз выше, чем у полосы, наблюдаемой в ИК-спектре цеолитов с двухвалентными катионами, поэтому полосу при 3640 $см^{-1}$ приписывают более сильно ассоциированным гидроксильным группам. Наличие последних связывают с катали-

тической активностью цеолитов типа Y, содержащих поливалентные катионы. Аналогичные OH-группы появляются и при разложении аммонийных форм цеолитов.

Гидроксильные группы образуются во время дегидратации вследствие гидролиза катионов редкоземельных элементов [76, 79, 82]. На схемах 5, *а* — 5, *в* и на рис. 6.13 представлен механизм образования 4 гидроксильных групп на каждые 6 исходных катионообменных центров в редкоземельных формах цеолита. При разложении аммонийных форм цеолита образуется 6 гидроксильных групп (см. далее).

Схема 5. Гидролиз цеолитов с трехвалентными катионами. Дегидратация приводит к появлению гидрокси-катиона:



В недавно проведенном исследовании стехиометрия редкоземельных форм цеолита Y была изучена методом термического анализа [83]. Согласно данным термогравиметрических определений, на каждый катион редкоземельного элемента приходится 1 молекула воды. В то же время появление гидроксильной группы, которой соответствует высокочастотная полоса поглощения, может быть результатом обмена натрия на протон в процессе ионного обмена на катион редкоземельного элемента. Обмен на протон возможен вследствие низкого pH растворов солей редкоземельных элементов. Кроме того, одновременно может про-

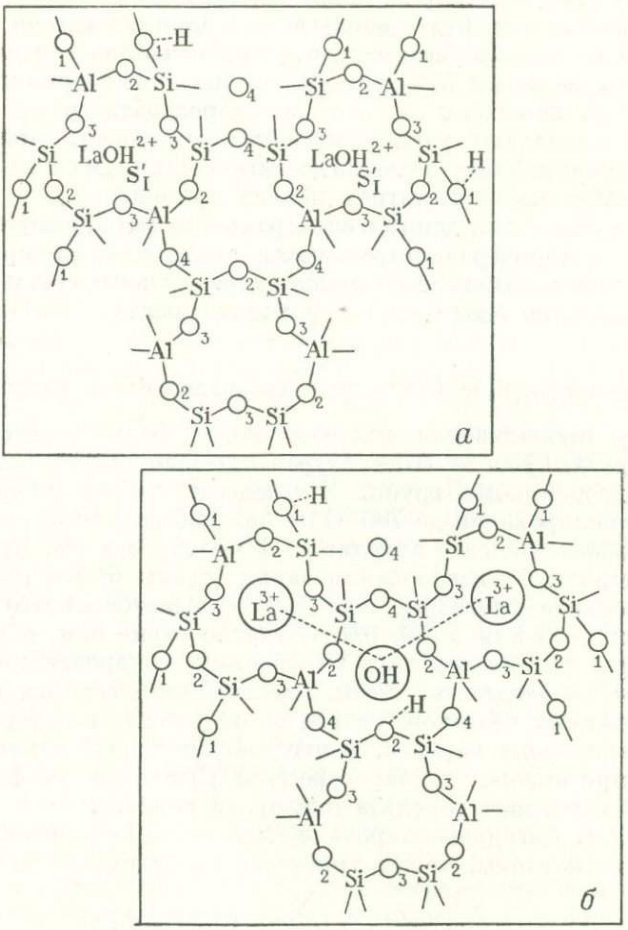


Рис. 6.13, а. Образование структурных гидроксильных групп в лантановой форме цеолита Y в результате катионного гидролиза и дегидратации по схеме 5, *а*.

Отношение OH/Al в полученном цеолите 1/3. Показаны атомы лантана, занимающие места S'_I, по 2 в каждой β-полости.

Рис. 6.13.б. Образование гидроксилсодержащего мостикового комплекса по схеме 5, *в*.

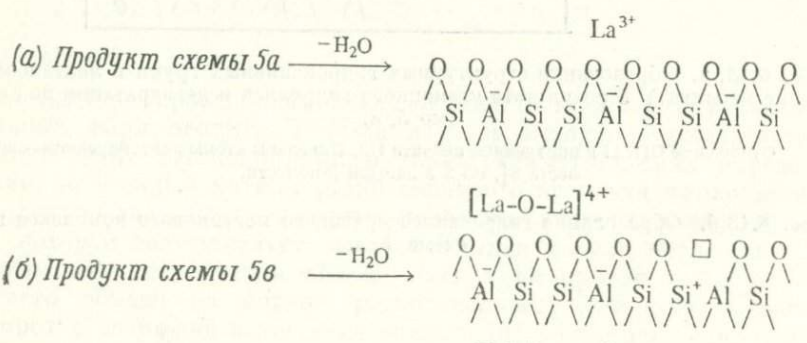
текать осаждение примеси — гидроокиси редкоземельного элемента. В результате при отношении катиона к алюминию, равном 1, фактически будет наблюдаться дефицит катионов. После того как степень обмена натрия, первоначально содержащегося в цеолите, достигает 75%, оставшиеся катионы натрия и протоны могут быть замещены только на те редкоземельные катионы, которые проявляют наибольшую избирательность при обмене. В этом случае дефицит катионов достигает минимума и из ИК-спектра исчезает высокочастотная полоса поглощения.

После обработки данных спектрального (ИК), рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа было предложено несколько механизмов образования гидроксильных групп в процессе дегидратации цеолитов, содержащих трехвалентные катионы.

Дегидроксилирование цеолитов с трехвалентными катионами

После прокаливания редкоземельных форм цеолита Y при 680 °С (разд. Г) из их ИК-спектров исчезают полосы поглощения всех гидроксильных групп. В процессе высокотемпературного дегидроксилирования до 700 °С на каждый исходный катион редкоземельного элемента выделяется 1 молекула воды. Предложенные механизмы дегидроксилирования (схемы 6, *а* и *б*) требуют, чтобы мольное отношение вода/катион редкоземельного элемента составляло 0,5 или 2 [79, 82]. Согласно схеме 6, *а*, образование структуры с кислородными вакансиями в каркасе цеолита не является необходимым. Хотя структурные исследования декатионированных цеолитов говорят об отсутствии некоторого количества кислорода каркаса, рентгеноструктурный анализ прокаленной при высокой температуре (725 °С) лантановой формы цеолита Y не показал дефицита кислорода каркаса.

Схема 6. Дегидроксилирование цеолита Y, содержащего трехвалентные катионы, может протекать по одному из двух путей:



Дегидроксилирование продукта схемы 5, *б* протекает так же, как и дегидроксилирование продукта схемы 5, *а*, за исключением того, что отношение OH/La = 2. Дегидроксилирование продукта схемы 5, *в* приводит к мостиковому катиону, образованию кислородной вакансии □ и трехкоординированного алюминия — льюисовского кислотного центра.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Низкотемпературная дегидратация (< 400 °C) приводит к частичному гидролизу гидратированного иона трехвалентного лантана с образованием катиона, в котором лантан связан с одной гидроксильной группой (рис. 6.13). Рентгеноструктурные исследования показывают, что эти ионы локализованы в местах S_I' в количестве 16 ионов на элементарную ячейку или 2 иона на каждую содалитовую ячейку. Кроме того, с кислородом каркаса [на рисунке O(1)] связывается протон, давая гидроксильную группу. Ей отвечает высокочастотная полоса поглощения при 3640 $см^{-1}$ в области валентных колебаний OH-групп. Интенсивность полосы поглощения при 3524 $см^{-1}$ и отношение интенсивностей полос поглощения при 3524 и 3640 $см^{-1}$ растут с увеличением степени обмена на лантан.

Установлено, что после низкотемпературной дегидратации при 350 °C 16 ионов лантана локализованы в местах S_I', а 12 ионов натрия и примерно 29 молекул воды — в местах S_I' и S_{II}' соответственно. Следовательно, OH-группы, связанные с ионом лантана в $LaOH^{2+}$ (последний локализован в местах S_I'), могут занимать положения S_{II}' в β-полостях [84].

По мере того как при повышении температуры вплоть до 700 °C развивается процесс дегидроксилирования, потеря воды приводит к образованию катиона редкоземельного элемента La^{3+}, локализованного в местах S_I, S_{II} и S_I' (рис. 6.14, *б*) [84]. Согласно первоначально описанной картине, при дегидроксилировании удаляются протон и кислород каркаса (схема 6, *б* и рис. 6.14,а). В соответствии с другим предложенным механизмом при дегидроксилировании теряются гидроксил, связанный с катионом редкоземельного элемента, и протон при кислороде каркаса; это объясняет, почему в расчете на 1 катион редкоземельного элемента удаляется 1 молекула воды (схема 6, *а*, рис. 6.14, *б*). В последнем случае идеальная структура цеолита восстанавливается.

С распределением катионов по последнему механизму не согласуется расположение многозарядных катионов в содалитовых ячейках [79]. В местах S_I обнаружено только 5,2 катиона La^{3+}, в местах S_{II} — 5,5 и в местах S_I' — 8,9, т. е. на каждую содалитовую ячейку приходится 1 ион. Показано, что в $Ce^{3+}X$, прокаленном при высокой температуре, 23 иона Ce^{3+} находятся в местах S_I',

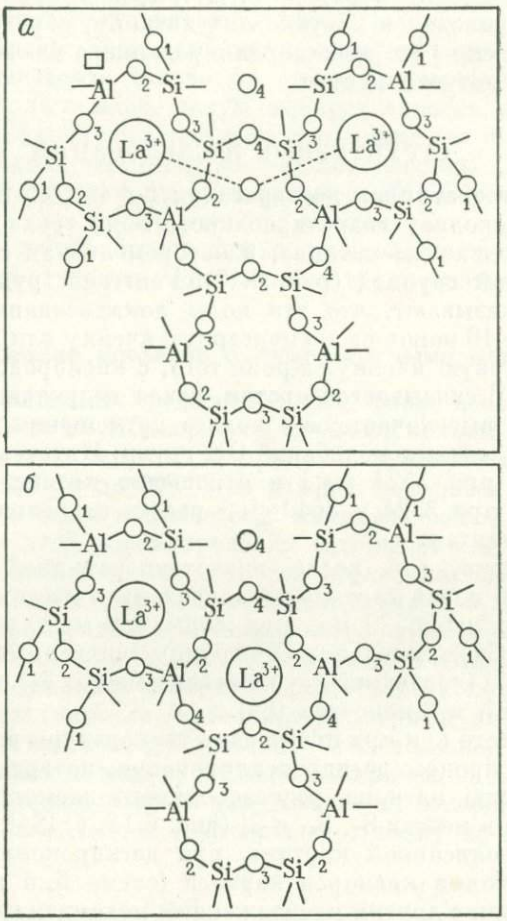


Рис. 6.14.а. Дегидроксилирование структур, изображенных на рис. 6.13б, с образованием лантановых соединений с мостиковым кислородом в β-полостях и дефицитом кислорода в каркасе; отношение H_2O/La равно 1/2.

Рис. 6.14.б. Дегидроксилирование структуры, изображенной на рис. 6.13а, по схеме 6, *а* с образованием ионов лантана в местах S_I и S_{II} (по 1 иону на каждую β-полость); дефицит кислорода каркаса отсутствует; отношение OH/Al равно 1.

что эквивалентно приблизительно 3 катионам на каждую содалитовую ячейку [85]. Предполагается, что 3 иона Ce^{3+} связаны мостиковыми атомами кислорода или гидроксильными группами. Таким образом, в типичной редкоземельной форме цеолита Y места S_I и S_I' могут занимать 16 поливалентных ионов без мостикового аниона. При охлаждении до комнатной температуры протекает частичное перераспределение катионов, однако большая часть ионов La^{3+} занимает первоначальные места S_I'.

Эта гипотеза, из которой не вытекает необходимость удаления кислорода каркаса, логически объясняет повышенную термостабильность редкоземельных форм цеолита. О присутствии в дегидроксилированных редкоземельных формах цеолита Y льюисовских центров в местах с дефицитом кислорода сообщается в работе [82].

Взаимодействие оснований с гидроксилсодержащими и дегидроксилированными цеолитами

Для измерения концентрации гидроксильных групп (бренстедовские центры) и трехкоординированного алюминия (льюисовские центры) было использовано взаимодействие пиридина с цеолитами. Образование иона пиридиния (взаимодействие пиридин — гидроксил) обнаруживается в ИК-спектре по полосе поглощения 1545 $см^{-1}$. Если пиридин связан координационной связью с трехкоординированным алюминием (льюисовский центр) или же с катионами, в ИК-спектре наблюдается полоса поглощения в области 1440—1450 $см^{-1}$ [72].

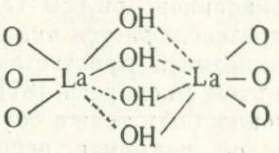
Адсорбция на прокаленном при температуре выше 650 °С цеолите Y, содержащем двухвалентный катион, приводит к появлению в ИК-спектре полосы поглощения (1451 $см^{-1}$) координационно связанного пиридина на льюисовских кислотных центрах. При адсорбции на прокаленной при 680 °С редкоземельной форме цеолита Y в ИК-спектре наблюдается аналогичная полоса поглощения пиридина, приписанная присутствию льюисовских центров в местах с дефицитом кислорода [81]. Возникновение этой полосы поглощения может быть также обусловлено взаимодействием пиридина с катионом, например, редкоземельного элемента. Адсорбируясь на образцах, прокаленных при температуре ниже 480 °С, пиридин дает в ИК-спектре полосы поглощения иона пиридиния при 1545 $см^{-1}$ (бренстедовские центры) и координационно связанного пиридина при 1451 $см^{-1}$ (льюисовские центры) [82].

Недавно проведенное методом ИК-спектроскопии исследование [86] показало, что при адсорбции пиридина на редкоземельных формах цеолита Y в ИК-спектре наблюдается сдвиг низкочастотной полосы поглощения ОН-групп при 3540 $см^{-1}$. Этот эффект был прослежен для серии из 11 различных редкоземельных форм цеолита Y; сдвиг частоты к более высоким значениям достигал 20—

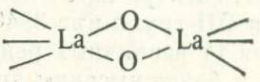
30 $см^{-1}$. Направление смещения частоты ОН-группы противоположно тому, что обычно ожидают при образовании водородной связи. Найденный сдвиг частоты гидроксильных групп приписан образованию иона пиридиния в результате взаимодействия с доступными ОН-группами (за полосу поглощения 3640 $см^{-1}$ ответственны протонированные ОН-группы) и индукционному эффекту, усиливающему связь в недоступных для взаимодействия низкочастотных ОН-группах.

ДРУГИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе [87] описаны спектры диффузного отражения редкоземельных форм цеолитов X и Y, полученных обменом на неодим Nd^{3+} и европий Eu^{3+} (химический состав не приводится). Редкоземельные формы цеолитов или а) прогревались на воздухе при 250 и 594 °С и затем обрабатывались паром (1 атм) при 675 °С (цеолит X) или при 750 °С (цеолит Y), или же б) активировались 4 ч при 10^{-6} мм рт. ст. и 700 °С (цеолит X) или 800 °С (цеолит Y). Полученные спектры отражения типичны для катионов редкоземельных элементов с координационным числом по кислороду 7—9. Активация цеолитов описанными способами вызывает миграцию катионов редкоземельных элементов из больших полостей к местам, расположенным внутри содалитовых ячеек каркаса. Чем жестче активация цеолитов, тем интенсивнее миграция катионов. Эти результаты не согласуются с четырехкоординационной структурой, предложенной ранее для катионного комплекса с одной мостиковой связью лантан—кислород—лантан $[La—OH—La]^{5+}$ (схема 5, *в*). Поэтому было высказано предположение, что ионы La^{3+} образуют комплекс с 4 мостиковыми гидроксильными группами:

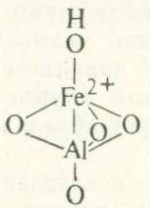


При его дегидроксилировании на 2 иона La^{3+} должно выделяться 4 молекулы H_2O. Если при дегидроксилировании отщепляются только мостиковые гидроксилы, то на 1 ион La^{3+} выделится 1 молекула H_2O и в результате в структуре останется два мостиковых кислорода:



В ИК-спектрах ряда редкоземельных форм цеолита Y с адсорбированным пиридином наблюдается полоса поглощения при 1452 $см^{-1}$, характерная для взаимодействия с льюисовским кислотным центром (ион алюминия в местах с дефицитом кислорода). Положение данной полосы не зависит от типа катиона редкоземельного элемента в отличие от других полос поглощения. С увеличением ионного радиуса катиона редкоземельного элемента при переходе от иттрия Y^{3+} к иттербию Yb^{3+} низкочастотная полоса поглощения ОН-групп при 3540 $см^{-1}$ смещается в высокочастотную область [86].

Характер окружения ионов Fe^{2+} в цеолите Y был исследован с применением мёссбауэровской спектроскопии. С увеличением степени дегидратации в вакууме наблюдались изменения в спектре. Было обнаружено два различных окружения катионов Fe^{2+} в цеолите [164]. Один катион занимает положение S_I в центре гексагональной призмы, другие занимают места, находящиеся вне плоскости одинарных 6-членных колец в положении S_{II} на оси 3-го порядка и в тетраэдрической координации с 3 атомами кислорода в цикле и 1 оставшейся гидроксильной группой.



Дегидратация приводит к образованию связей Fe—O—Fe внутри β-полостей. Такая мостиковая связь может образоваться при дегидроксилировании, в ходе которого удаляется вода либо из 2 соседних групп $Fe(OH)^{2+}$, либо из $Fe(OH)^{2+}$ вместе с кислородом каркаса; после этого ион Fe^{2+} мигрирует из положения S_I в малую полость в положение S_I' или же 2 иона Fe^{2+} мигрируют из положения S_I в положение S_I' с образованием кислородного мостика (источником кислорода служат остаточные молекулы воды). С этими выводами согласуются данные по адсорбции различных газов. Адсорбция кислорода или азота не приводит к каким-либо изменениям в спектре, указывающим на взаимодействие адсорбата с Fe^{2+}. После адсорбции этанола и пиридина спектр, характерный для ионов Fe^{2+} в положениях S_{II}, исчезает, однако данных, указывающих на взаимодействие адсорбатов с Fe^{2+} в местах S_I, получено не было.

ИССЛЕДОВАНИЯ ДРУГИМИ МЕТОДАМИ

Основным доказательством существования трехкоординированного алюминия (или льюисовского кислотного центра) служит появление определенных полос поглощения в ИК-спектре адсорбированного пиридина. Однако этот эффект в равной мере можно объяснить образованием координационной связи между пиридином и поливалентным катионом.

Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии было показано, что в цериевых формах цеолита Y отношение $H_2O/Ce^{3+} = 1$ [83, 88]. Гидроксильные группы можно удалить из цеолита нагреванием в вакууме при 700 °С. Дегидроксилирование не влияет на кристаллическую структуру цеолита, как можно было бы ожидать при отщеплении кислорода каркаса. Полосы поглощения ОН-групп при 3640 и 3524 $см^{-1}$, исчезающие из спектра при вышеописанной обработке образца цеолита, вновь появляются при адсорбции небольших количеств воды при комнатной температуре с последующим нагреванием цеолита до ~200 °С [79].

Впуск воды на дегидратированный цеолит Y, содержащий двухвалентные катионы (Ca^{2+} и Mg^{2+}), приводит к увеличению концентрации гидроксильных групп [89]. Прокаливание $Ca^{2+}Y$ при 400 °С и обработка водой вызывают повышение кислотности; одновременно в ИК-спектре появляется новая полоса поглощения при 3585 $см^{-1}$, приписанная группе $Ca(OH)^+$. Таким образом, обработка водой способствует образованию гидроксильных групп каркаса.

В химическом методе исследования кислотных ОН-групп в редкоземельных формах цеолита Y используется реакция с литийалюминийгидридом $LiAlH_4$ и титрование по Фишеру [90]. На основании данных такого анализа был сделан вывод, что после нагревания до 300 °С цеолит содержит гидроксильные группы в больших полостях, причем на каждый ион редкоземельного элемента приходится одна ОН-группа. Предложенным методом, однако, нельзя было определить ОН-группы в содалитовых ячейках.

Гидроксильные группы в цеолитах, полученных термическим разложением NH_4-форм цеолитов

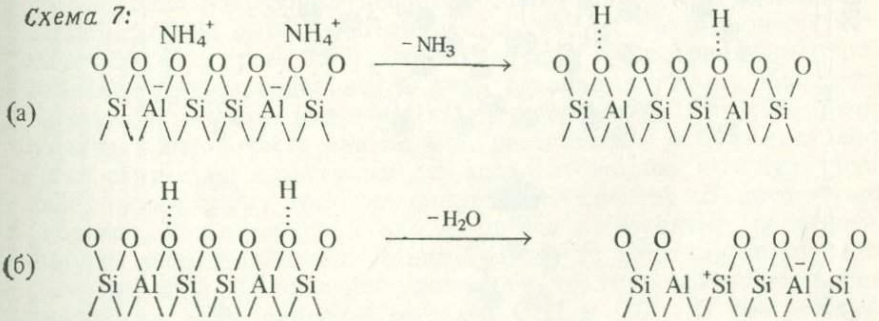
Обычным методом получения структурных гидроксильных групп является термическое разложение аммонийных форм цеолита. Контролируя степень обмена на NH_4-группы, можно регулировать концентрацию структурных гидроксильных групп в водородных формах цеолита. При термическом разложении аммонийной формы выделяется аммиак, а водород остается в каркасе в виде ОН-группы (схема 7 и рис. 6.15). Предполагают, что вначале

образуются протоны, но последующая перегруппировка приводит к образованию гидроксильных групп. В цеолите на каждый атом алюминия приходится максимум 1 ион аммония. Поскольку электронейтральность решетки цеолита сохраняется, протон гидроксильной группы действует как компенсирующий заряд агент.

Изучению водородных форм цеолитов, в частности представляющих интерес для катализа, как, например, X, Y, морденит и T, было уделено значительное внимание. В самых первых работах продукт разложения аммонийной формы цеолита называли «декатионированным» цеолитом [91]. После дегидратации и удаления NH_4^+ в виде NH_3 дальнейшая термическая обработка приводит к потере водорода и кислорода каркаса в виде воды. Последний процесс теперь обычно называют дегидроксилированием. Полученный продукт не содержит других катионов, кроме исходных необмененных ионов натрия. Однако эта первоначальная концепция в последнее время была изменена (см. разд. Г). В настоящее время принимают, что термическая обработка аммонийной формы цеолита при 500 °C может давать неопределенного состава смесь водородной и дегидроксилированной форм.

Термическое разложение аммонийных форм цеолитов типа цеолита Y может быть представлено в идеализированном виде схемой 7.

Схема 7:



ДЕКАТИОНИРОВАНИЕ

Процесс декатионирования в его первоначальной интерпретации подробно показан на рис. 6.15.

Нагревание аммонийной формы цеолита приводит к потере NH_3 при примерно 400 °C. Атомы водорода или протоны располагаются на O(2) вблизи S_{II} и на O(3) вблизи S_I' или, возможно, S_I. Другие протоны могут быть локализованы в положениях S_{II}. Эта картина не подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым атомы водорода локализуются на мостиковых атомах кислорода O(1) и на атомах O(3) [92].

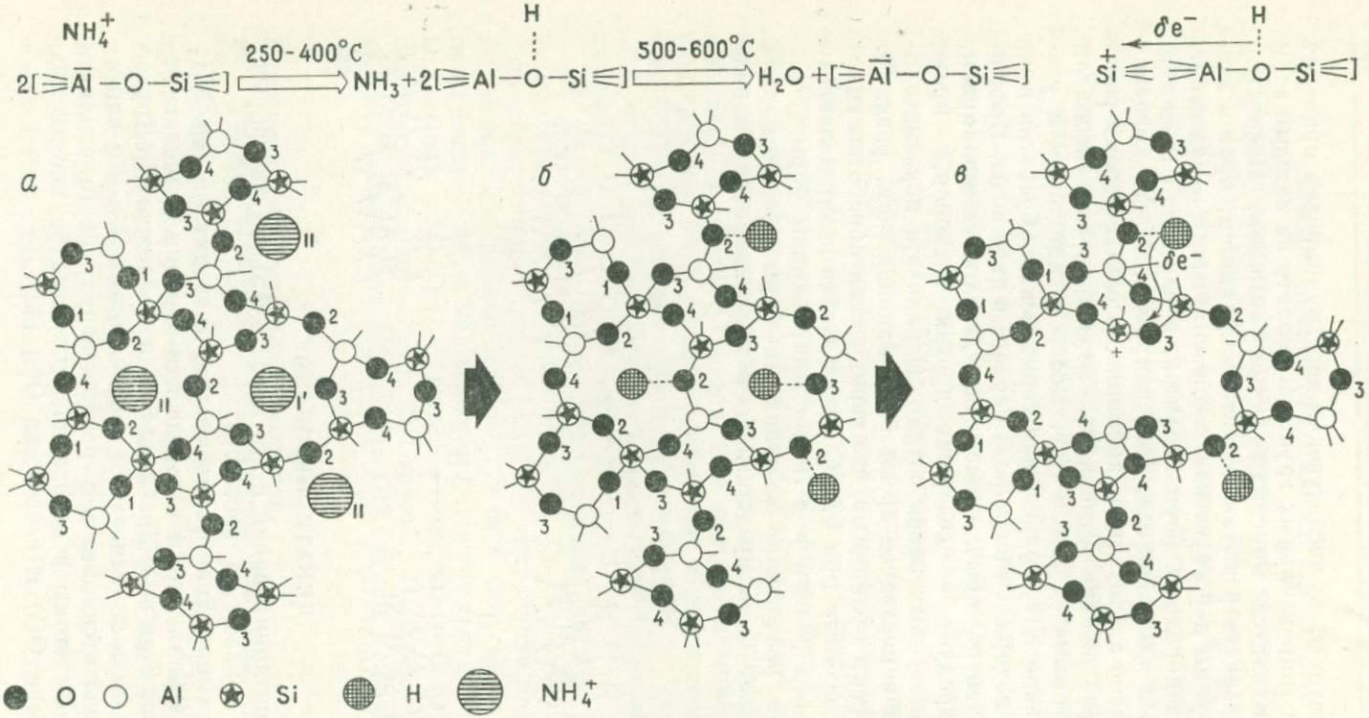


Рис. 6.15. Схема процесса декатионирования цеолита Y.

а) Вид на содалитовую ячейку цеолита Y вдоль оси перпендикулярной плоскости (100). Развертка β-полости показывает справа 6-членное кольцо в 6-гранной призме и слева — одинарное 6-членное кольцо рядом с большой полостью. Предполагается, что отношение Si/Al в цеолите равно 2 при 64 тетраэдрических атомах Al на элементарную ячейку и 8 атомах Al на малую полость. Предполагается, что ионы аммония занимают места S_I' и S_{II} практически полностью. *б*) После разложения аммонийной формы цеолита Y при ~400 °С атомы водорода перемещаются на O(2) вблизи S_{II} и на O(3) вблизи S_I' или, возможно, S_I. В положении S_{II} показаны также и другие протоны. *в*) В результате дегидроксилирования при ~500 или ~600 °С с потерей воды из двух соседних ОН-групп уходит O(2) около положения S_{II} и образуется вакансия в решетке. Предполагают, что соседние атомы алюминия и кремния связаны каждый с 3 остальными атомами кислорода в плоской конфигурации. Оставшиеся ОН-группы, расположенные на O(2), обладают кислотными свойствами как следствие индукционного взаимодействия с соседним дефектом. Другие возможные схемы могут включать атомы O(1).

В результате дальнейшей термической обработки при 500—600 °С цеолит теряет 1 молекулу воды, образовавшуюся из 2 соседних ОН-групп, или 1 молекулу воды на каждые 2 тетраэдрически координированных атома алюминия. Удаление воды сопровождается потерей атомов кислорода вблизи положений S_I[O(3)] и образованием вакансий в решетке. Предполагается, что соседние атомы алюминия и кремния имеют тенденцию к образованию sp^2-конфигурации с оставшимися 3 атомами кислорода. После частичного дегидроксилирования остающиеся ОН-группы на O(2) вблизи положений S_{II} могут обладать более сильными кислотными свойствами вследствие индукционного взаимодействия с расположенным рядом дефектом решетки. Безусловно, возможны и иные схемы, основанные на других типах расположения атомов в каркасе цеолита и включающие O(1) атомы.

Участие O(4)-атомов в описанном процессе представляется менее вероятным, хотя структурный анализ декатионированной формы цеолита Y указывает на потерю кислородов из положений O(3) и O(4).

ПОЛОЖЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ЦЕОЛИТОВ

Гидроксильные группы, образовавшиеся при термическом разложении NH_4-формы цеолита Y, дают две полосы поглощения в ИК-спектре: высокочастотную при 3640 $см^{-1}$ и низкочастотную при 3540 $см^{-1}$ (рис. 6.16). Эти ОН-группы были приписаны локализации атомов водорода на двух различных атомах кислорода в каркасе цеолита. Гидроксильные группы одного типа, которому отвечает высокочастотная полоса, расположены в больших полостях структуры и доступны для адсорбированных молекул; группы второго типа, представленные в ИК-спектре низкочастотной полосой, менее доступны для адсорбата и, вероятно, размещены внутри малых полостей. Данные одного из рентгеноструктурных исследований [92] косвенно указывают, что гидроксильные группы находятся на кислородах каркаса O(1) и O(3). В соответствии с результатами структурного анализа водородной формы цеолита Y, полученной из NH_4Y, авторы [93] относят высокочастотную полосу поглощения к группе O(2)H.

В работе [92] сообщается о положении гидроксильных групп в H-форме фожазита (прокаленная ионообменная NH_4-форма природного фожазита). Положение водородов в решетке цеолита было установлено с учетом 4 независимых расстояний Si(Al)—O (табл. 6.2). При этом был сделан вывод, что атомы водорода связаны с двумя из четырех типов атомов кислорода O(1) и O(3). Один водород локализован в гексагональной призме в положении S_I, а второй — на мостиковом кислороде O(1) в больших

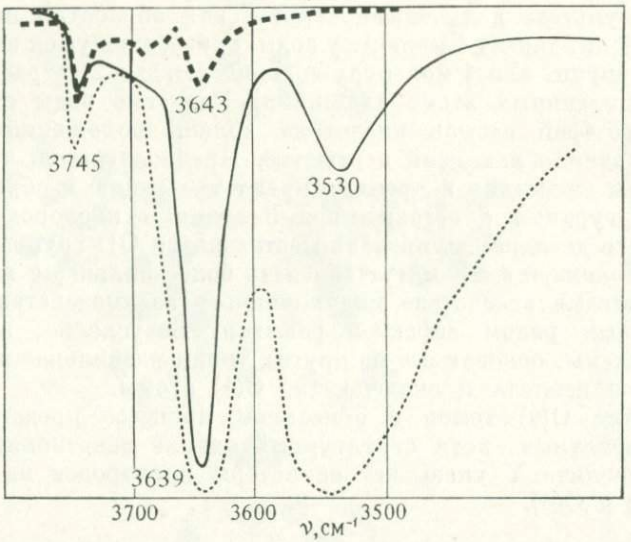


Рис. 6.16. ИК-спектры Н-формы цеолита Y, полученной ионным обменом на ион аммония и термическим разложением NH_4-формы [71].

Степень обмена на NH_4^+: --- 7%, ——— 33%, · · · 86%.

полостях, доступных для адсорбата. Эта модель согласуется с предложенными схемами расположения атомов Si и Al в каркасе цеолита (см. гл. 2). Однако другие структурные исследования HNaY, проведенные с использованием рентгеноструктурного порошкового метода, не подтверждают этих результатов.

Таблица 6.2

Расстояния Т—О в Н-формах цеолитов

Типы связей Т — О	Расстояние, Å	
	[93] [а]	[92] [б]
Т—О (1)	1,622	1,653
Т—О (2)	1,645	1,634
Т—О (3)	1,643	1,663
Т—О (4)	1,618	1,623

[а] Для цеолита состава $Na_{2,2}H_{53,8}Y$ [Si/Al = 2,42].

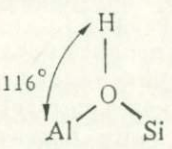
[б] По данным рентгеноструктурного анализа монокристалла ионообменной NH_4-формы фожазита, подвергнутой термическому разложению в Н-форму.

Кристаллическая структура HNaY, полученного из натриевой формы обменом на NH_4^+ с последующим разложением при 400 °С в вакууме, была определена порошковым методом [93]. Согласно полученным данным, степень обмена на ион аммония составляла 52, 75 и 96%. Остаточные ионы натрия локализованы в местах S_I, S_I' и S_{II}. При определении положений атомов водорода авторы работы исходили из расстояний тетраэдрический атом алюминия или кремния — кислород. Как показывает табл. 6.2., в которой сопоставлены данные по H-формам фожазита и Y, полученным из NH_4-форм, расстояния T—O(2) и T—O(3) являются, как правило, наибольшими.

Результаты исследования цеолита Y не согласуются с выводами более ранних работ, в которых рассматриваются бóльшие длины связей тетраэдрический атом — кислород и предполагается, что атом водорода находится на O(1) и O(3). Высокочастотная полоса поглощения при 3640 $см^{-1}$ была отнесена к O(2)H, а не к O(1)H. В настоящее время точное положение атомов водорода в H-формах цеолита типа Y, по-видимому, нельзя считать установленным.

В области валентных колебаний гидроксила получен 6-компонентный ИК-спектр. Спектр высокого разрешения наблюдали в случае NH_4^+X и NH_4^+Y. Помимо O(1) и O(3) — наиболее предпочтительных положений, все места расположения кислорода O(2), O(3) и O(4) также рассматривались как возможные места локализации водорода [95].

Основываясь на модели изолированной пары Al — H с межъядерным расстоянием 2,38 Å, автор работы [94] интерпретировал спектры ЯМР H-формы цеолита Y. Атомы водорода локализованы на атомах O(1) и O(3) с расстоянием O—H от 1,00 до 1,03 Å. Группировка AlOHSi имеет следующую конфигурацию:



где расстояния Al—O и Al—H равны 1,72 и 2,38 Å соответственно. Кислотность этой группы OH обусловлена уменьшением вклада *p*-составляющей атомов кислорода.

Стехиометрия процессов разложения NH_4-форм и дегидроксилирования. Механизм и стехиометрия разложения аммонийной формы цеолита Y подробно рассматривается в работах [96—98]. Некоторые из полученных результатов представляют определенный интерес. После термического разложения и дегидроксилирования при 500 °С аммонийной формы цеолита Y состава

$Na_5(NH_4)_{46}[(AlO_2)_{51}(SiO_2)_{141}]$ [97] потеря воды составляет 22 молекулы на каждую элементарную ячейку (1 молекула воды на каждые 2 тетраэдрических атома алюминия). Такая стехиометрия реакции соответствует простой картине декатионирования, приведенной на рис. 6.15. После дегидроксилирования водородная форма цеолита, как было найдено, не способна восстанавливать свой состав реакцией с водой, что противоречит данным других авторов [96]. Если на Н-форме цеолита, полученной термическим разложением NH_4-формы, адсорбировать аммиак (в соотношении 1 молекула аммиака на каждый атом водорода), вновь получают исходную аммонийную форму цеолита. Кроме того, 6 молекул аммиака адсорбируются прочнее остальных на специфических местах цеолита.

Изучение ЯМР-спектров цеолитов показало, что после дегидроксилирования при 500 °С в каждой элементарной ячейке присутствует от 19,5 до 24 атомов водорода. Этот факт нельзя объяснить исходя из классической модели, поскольку остаточное содержание протонов слишком велико. Кроме того, был сделан вывод, что в исходном цеолите существуют 2 типа ионов аммония, однако стехиометрия разложения аммонийной формы согласуется с классической картиной декатионирования.

Авторы работы [96] изучали аммонийную форму цеолита аналогичного состава $Na_2(NH_4)_{53}[(AlO_2)_{55}(SiO_2)_{137}]$ и нашли, что при удалении гидроксильных групп из цеолита выделяется 19 молекул воды на одну элементарную ячейку, т. е. наблюдаемая потеря воды составляет 3,0% [96]. Расчетная величина, полученная для цеолита указанного состава, равна 3,7%. В ряде работ отмечается наличие экзотермического пика при 500 °С на кривой ДТА. Для объяснения этого эффекта предложены различные схемы; в одной из них, например, рассматривается взаимодействие кислорода решетки с протоном, приводящее к образованию одной гидроксильной группы (см. разд. Г).

Ионообменная емкость цеолита после разложения его NH_4-формы определена как функция температуры дегидроксилирования (рис. 6.17). С ростом температуры дегидроксилирования ионообменная емкость по NH_4^+-иону падает приблизительно на 50% по сравнению с исходной величиной. Кривая имеет перегиб, указывающий на образование промежуточных соединений при прокаливании. Изменение наклона кривой (перегиб), как показало независимое исследование методом ИК-спектроскопии [96], имеет место в таком интервале температур, в котором протекает основная реакция дегидроксилирования (500—600 °С).

Представленная на рис. 6.15 типичная модель декатионирования не объясняет этот тип реакции ионного обмена. Полностью дегидроксилированный цеолит не должен быть способен к ионному обмену, поскольку структура его является электронейтраль-

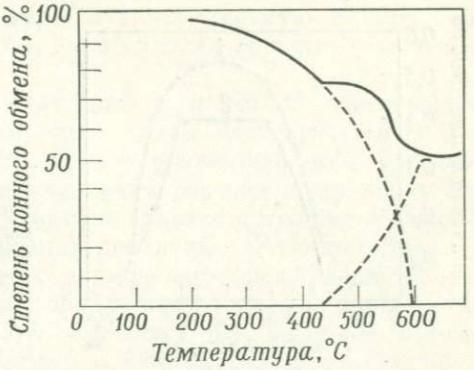


Рис. 6.17. Повторный ионный обмен аммонийной формы Y (степень обмена 95%) с водным раствором NH_4Cl как функция температуры нагревания образца на воздухе [96].

Степень ионного обмена должна падать до нуля, когда заканчивается дегидроксилирование (при 600 °C). Ионный обмен обусловлен образованием соединения, в состав которого входит ион алюминия.

ной; кроме того, способные к обмену катионы в цеолите отсутствуют. Между тем потенциальное содержание протонов в Н-форме цеолита чрезвычайно высоко. Если предположить, что все протоны гидроксильных групп могут быть обменены, концентрация H^+ должна была бы составлять 7,2 моль на каждую большую полость (1 г этого цеолита в 100 мл раствора соли должен давать pH 1,6).

Приведенные соотношения указывают на протекание двух конкурирующих процессов, а полученная кривая является суммой двух кривых. При температуре выше 400 °C образуется способная к ионному обмену катионная форма цеолита. Эта алюминиевая форма цеолита образуется в результате удаления алюминия из тетраэдрических положений и реакции с кислотными ОН-группами (см. разд. Г). Число катионов алюминия отвечает 50% первоначального числа атомов алюминия, присутствующих в цеолите. В разд. Г обсуждается механизм образования катионов гидроксиалюминия.

Данные первых исследований были интерпретированы на основе простых механизмов, изображенных на рис. 6.15. На рис. 6.16 представлены типичные ИК-спектры в области валентных колебаний ОН-групп Н-форм цеолита Y, полученных разложением NH_4-форм. После того как аммонийная форма цеолита подверглась термическому разложению, интенсивность полос поглощения обоих типов гидроксильных групп менялась с температурой обработки образца (рис. 6.18). При увеличении температуры обработки цеолита вплоть до 500 °C интенсивность полос поглощения вначале растет, а затем остается постоянной. При температурах выше 500 °C интенсивность как высокочастотной, так и низкочастотной полос поглощения быстро падает (рис. 6.18). Эти данные были подтверждены различными исследователями. При низких температурах начальные стадии дегидроксилирования перекрывают конечную стадию разложения аммонийной формы. Неясно,

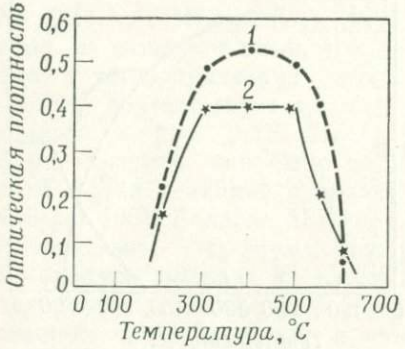


Рис. 6.18. Интенсивность полос поглощения структурных гидроксильных групп в ИК-спектре аммонийной формы цеолита Y (степень обмена 97%, отношение Si/Al 2,5) как функция температуры [96].

1 — полоса поглощения при 3540 $см^{-1}$; *2* — полоса поглощения при 3640 $см^{-1}$.

по-видимому, следующее: существует ли такое состояние цеолита, когда аммонийная форма полностью разложилась, но дегидроксилирование еще не началось?

На рис. 6.19 представлены кривые ДТА аммонийных форм цеолитов X и Y [96]. Первый эндотермический пик отвечает потере цеолитной воды при десорбции, заканчивающейся при ~250 °С. Второй эндотермический пик при более высокой температуре соответствует началу разложения NH_4-формы. Эти результаты подтверждает химический анализ отходящих газов. При температуре ниже 400 °С разлагается приблизительно 90% катионов аммония. Четко обозначенный при 500 °С экзотермический пик (рис. 6.19) пропорционален степени обмена на ион аммония и, следовательно, должен быть связан с разложением аммония. Хотя этот пик имеет отношение к образованию гидроксилированных структур, указывая на перегруппировку протона клас-

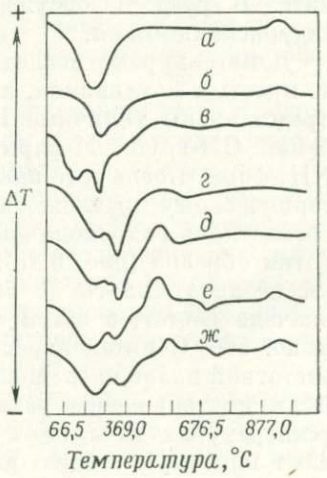


Рис. 6.19. Дифференциальный термический анализ аммонийных форм цеолитов в атмосфере гелия и NaY (для сравнения) [96].

а — NaY ($SiO_2/Al_2O_3 = 5{,}0$); *б* — NaY, обработанный кислотой ($SiO_2/Al_2O_3 = 5{,}0$, удалено 35% натрия), *в* — NH_4X ($SiO_2/Al_2O_3 = 2{,}5$); *г* — NH_4Y ($SiO_2/Al_2O_3 = 3{,}9$); *д* — NH_4Y ($SiO_2/Al_2O_3 = 4{,}2$); *е* — NH_4Y ($SiO_2/Al_2O_3 = 5{,}0$); *ж* — NH_4Y ($SiO_2/Al_2O_3 = 5{,}6$).

сического бренстедовского типа в гидроксильную группу [96], он может быть обусловлен реакцией кислотного водорода с ионом алюминия (см. разд. Г).

Небольшой эндотермический пик при 680 °С соответствует стадии дегидроксилирования, этот вывод подтверждают термогравиметрические данные. Стадия дегидроксилирования сопровождается значительным уменьшением размеров элементарной ячейки.

Превращение алюминия в катион связано с процессом, известным под названием «стабилизация цеолитов». «Ультрастабильная» форма цеолита Y, полученная термическим разложением аммонийной формы в парах воды, обнаруживает повышенную термическую стабильность. Вполне вероятно, что обычный процесс дегидроксилирования, описанный в этой главе, может сопровождаться выходом алюминия из каркаса и образованием дефектов, обусловливающих возникновение нестабильной структуры (см. разд. Г).

Гидроксильные группы в цеолитах, полученных разложением алкиламмонийных форм

Термическое разложение аммонийных форм цеолитов с образованием водородных форм является в принципе относительно простым процессом. В качестве источника протонов используются также и более сложные катионы, например $(CH_3)_4N^+$. Термическое разложение алкиламмонийных форм цеолита Y протекает несколькими путями. Образование ОН-групп, доказанное методом ИК-спектроскопии, подтверждает, кроме того, адсорбция NH_3; последний, присоединяя протон, дает ион NH_4^+. Взаимодействие NH_3 с дегидроксилированными местами поверхности позволяет обнаружить центры льюисовского типа. Согласно [99], продукты разложения имеют сложный состав.

При разложении тетраметиламмонийной формы синтетического цеолита оффретитного типа в ИК-спектре появляются 3 полосы поглощения ОН-групп, способных взаимодействовать с NH_3. Полное дегидроксилирование происходит при 600 °С. Адсорбция NH_3 на дегидроксилированных образцах приводит к появлению в ИК-спектре полос поглощения, обусловленных образованием координационной связи NH_3 с льюисовскими кислотными центрами. Этот тип взаимодействия характеризуется меньшей прочностью связи, чем в случае цеолита Y [100].

Состояние гидроксильных групп в цеолитах

Подробное исследование состояния гидроксильных групп в цеолитах проводилось главным образом на синтетических цеолитах X и Y. С этой точки зрения изучались также цеолит L и некоторые

Таблица 6.3

ИК-спектры ОН-групп в цеолитах

Тип цеолита	Катионная форма	Температура активации в вакууме, °С	Полосы поглощения ОН-групп, $см^{-1}$						Примечание	Литература
			A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*		
X	NH_4	520			3660	3570			Адсорбция NH_3 вновь дает NH_4^+	69
Y	NH_4				3660	3570				
X, Si/Al = 1,25	NH_4, 40%				3650	3556			Адсорбция NH_3 удаляет из спектра полосы *C* и *D* и вновь дает NH_4^+	104
	NH_4, 75%				3650	3556				
Y, Si/Al = 2,4	NH_4, 50%				3650	3556				
	NH_4, 90%				3650	3556				
X	Ca	Различная	3740	3695	3650	3550		3605		78
					3650	3550				
X	Mg		3740		3650	3550				
X	Ba				3650	3550				
Y	Ca		3740	3690	3650	3550				
Y	Ba, Mg									
Y, Si/Al = 2,45	NH_4	500	3742		3643	3540			При адсорбции пиридина уменьшается интенсивность полос *A* и *C*	105, 106
		750	ОН-групп не наблюдается							
Y, Si/Al = 2,45	Me^+	500	Широкая полоса, удаляемая при 350 °С						Адсорбция пиридина характеризует бренстедовские и льюисовские центры	72
	Mg	500	3739	3690	3645	3530				
	Ca	500	3739	3688	3642	3520		3582		
	Sr	500	3739	3691	3645	3560		3480		
	Ba	500	Широкая полоса, удаляемая при 400 °С							
Y, Si/Al = 2,45	Mg, NH_4	350	3742		3643	3540			Полоса поглощения *C* остается в спектре вплоть до 575 °С; адсорбция пиридина характеризует бренстедовские и льюисовские кислотные центры	107
Y, Si/Al = 2,45	Редкоземельные элементы	340	3740		3640		3522		Пиридин и пиперидин взаимодействуют с ОН-группами, характеризуемыми полосами *A* и *C*	76, 82
Y, Si/Al = 2,45	Na, H (степень обмена различная)	480	3742, зависит от содержания Na		3640	3540			Адсорбция пиридина характеризует бренстедовские и льюисовские кислотные центры	108
Y	NH_4					3677	3567		Адсорбированные газы влияют на поведение брендстедовских и льюисовских кислотных центров	91

Продолжение табл. 6.3

Тип цеолита	Катионная форма	Температура активации в вакууме, °С	Полосы поглощения ОН-групп, см⁻¹						Примечание	Литература
			A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*		
Y, Si/Al = 2,4	NH_4	540, пар	3705		3670			3615	Влияние паров воды	109
Y, Si/Al = 2,4	NH_4	500	3744		3636	3544				71
	Na		3748		3652					
	Mg		3745	3688	3643	3540				
	Ca		3746		3645					
	Mn		3748		3644	3545				
	Ni		3746	3682	3643	3544				
	Co		3748		3646	3540				
	Zn		3744	3673	3642	3542				
	Ag		3745		3634	3550				
X, Si/Al = 1,25	Li	600	3740		3660					101
	Na		3750	3695	3655					
	K		3750	3715	3650					
	Ag		3750	3685	3630					
	Ca		3750	3695	3590					
	Sr		3750	3700	3660			3605		
	Ba		3750	3695	3620					
	Cd		3750	3690				3600		
Y, Si/Al = 2,4	Ba	250, 0,5ч			3645					73
	Mg	250	3745	3685	3642	3550				
	Zn	250	3745	3675	3645	3550				
	Ce	250	3745		3640	3555				
	Ba	460, 14 ч	Полос поглощения не наблюдается							
	Mg	460	3750	3690	3655					
	Zn	460	3750	3680						
	Ce	460	3750		3650		3530		После адсорбции пиридина при 70 °С полоса поглощения *C* исчезает	
X, Si/Al = 1,25	NH_4	270,2ч	3750		3660	3570			После адсорбции пиридина интенсивность полосы *C* уменьшается	102
	Ca	200	3750	3700	3650	3570			То же	
	Zn	200	3750		3650	3570			» »	
	La	300	3750		3650	3570	3530		» »	
Y, Si/Al = 2,5	NH_4	300			3650	3550			После адсорбции пиридина полоса *C* исчезает; после адсорбции пиперидина полосы *C* и *D* исчезают	103
	Ca	500	3747		3643				Выше 650 °С полосы *C* и *D* 80 исчезают	80
	Ce	500	3747		3640		3522			

синтетические образцы, близкие к морденту. Работы проводились как с Н-формами, полученными термическим разложением аммонийных образцов, так и с формами, содержащими поливалентные катионы.

В цеолитах идентифицировано 6 типов гидроксильных групп. Основой интерпретации состояния этих гидроксильных групп являются ИК-спектры поглощения и данные по взаимодействию гидроксильных групп в различных цеолитах с адсорбированными молекулами. Последние измерения позволяют установить положение и свойства гидроксильных групп в структуре цеолита и получить косвенную информацию о местах локализации самих катионов. Некоторые комплексные исследования проводились с применением рентгеноструктурного и термического анализов.

Сводка литературных данных по спектроскопическому исследованию состояния гидроксильных групп в различных цеолитах дана в табл. 6.3. Гидроксильные группы, которым соответствует полоса А, наблюдаемая почти во всех случаях при 3745 $см^{-1}$, связывают обычно с окклюдированными примесями в структуре цеолита; эти группы, очевидно, никак не влияют на структурные свойства самих цеолитов. Полосам поглощения *C* и *D* отвечают наиболее важные типы гидроксильных групп; эти полосы были выше обозначены как высокочастотная и низкочастотная полосы соответственно. Среди других полос поглощения, представляющих определенный интерес, следует отметить полосу *E* при 3530 $см^{-1}$, приписанную гидроксильным группам на трехвалентных катионах, возникающим при гидролизе.

В. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Гидротермальные превращения цеолитов

Чтобы понять механизм и условия перекристаллизации цеолитов, важно оценить стабильность природных и синтетических цеолитов и установить, какие структурные изменения вызывает выдерживание их в парах воды при повышенных температурах и давлениях. Превращения цеолитов, или их перекристаллизацию, при повышенных температурах в присутствии паров воды следует отличать от реакции перекристаллизации, или превращения одних типов цеолитов в другие, и от реакции превращения цеолитов в нецеолитные структуры в растворах (например, в растворах сильных оснований). Вследствие термодинамической неустойчивости в гидротермальных магматических растворах цеолиты могут переходить в течение некоторого периода времени в другую кристаллическую форму. Данные по стабильности особенно необхо-

димы при рассмотрении промышленного применения цеолитов в качестве молекулярных сит в адсорбционных и каталитических процессах, где цеолиты подвергаются воздействию паров воды при повышенных температурах.

Один из экспериментальных методов исследования поведения цеолита при повышенных температурах в присутствии паров воды состоит в нагревании образца в запаянных золотых ампулах в автоклаве при постоянном (несколько тысяч атмосфер) давлении паров воды [110]. В табл. 6.4 представлены результаты некоторых типичных опытов по гидротермальному превращению катионообменных форм цеолитов. Различные катионные формы характеризуются не только различной относительной стабильностью, но и различным составом цеолитных и нецеолитных продуктов превращения. Так, например, Ca-шабазит превращается в филлипсит, а Na-шабазит — в анальцим.

Превращения такого типа обычно связаны с продолжительностью эксперимента, и, следовательно, должны быть изучены во времени при постоянных температуре и давлении. На рис. 6.20 показаны кривые температурно-временной зависимости стабильности различных синтетических цеолитов и их катионных форм в условиях гидротермальной обработки (гидростатическое давление 1400 кг/см^2) [111]. (Приведенные графики скорее отражают кинетику, чем термодинамику процесса, и их нельзя рассматривать как диаграммы фазового равновесия, поскольку не все границы полей кристаллизации нанесены.) Большинство цеолитов не превращаются в продукты того же химического состава, что и исходные вещества. Поскольку опыты проводятся с избытком воды, в автоклаве может происходить селективное растворение отдельных компонентов исходного цеолита. Например, синтетический цеолит NaA превращается в цеолит анальцимного типа, содержащий меньшие количества Al_2O_3 и Na_2O, что указывает на преимущественное растворение этих компонентов. Цеолит NaA стабилен при 220 °C в течение суток, но при более длительном нагревании превращается в цеолит P, который в свою очередь переходит, наконец, в фазу анальцимного типа. Напротив, CaA превращается в склолецит и после этого в полевой шпат анортитного типа.

NaX переходит при 240 °C в структуру анальцимного типа, в то время как CaX стабилен при 280—300 °C в течение 14 дней. MgX менее устойчив и при температуре выше 180 °C образует слоистую структуру смектитного типа. Цеолит P переходит в анальцим, а CaP — в вайракит. K-форма цеолита P дает при 290 °C цеолитную фазу W (см. гл. 4), а MgP при температуре ниже 200 °C превращается в продукт смектитного типа.

Таблица 6.4

Превращение природных цеолитов в условиях гидротермальной обработки (10 дней при 1019 кг/см² [110])

Исходный цеолит и его катионообменная форма	Степень обмена [а]	Температура, °С	Образующиеся фазы [б]
Шабазит	0,73 CaO	230	Вайракит
Li	0,94	310	Шабазит с низкой степенью кристалличности
Na	0,98	210	Анальцим
K	0,92	300	Высокотемпературный санидин [в]
Ca	0,90	230	Филлипсит
Ba	0,68	250	Неизвестны
Гармотом	0,77 BaO	330	Цельзиан [г]
Li	0,86	350	Вайракит и монтмориллонит
Na	0,77	250	Анальцим
K	0,79	300	Высокотемпературный санидин
Ca	0,12	320	Цельзиан
Ba	0,86	320	Цельзиан
Гмелинит	0,99 Na_2O	200	Анальцим
Li	0,96	200	Филлипсит
Na	0,99	200	Анальцим
K	0,93	300	Высокотемпературный санидин
Ca	0,93	220	Филлипсит
Ba	0,90	250	Гармотом
Жисмондин	0,80 CaO	235	Натролит
Li	0,88	200	LASH-1 [д]
Na	0,91	200	Анальцим
K	0,53	300	Полевой шпат
Ca	Не определена	235	Натролит
Ba	0,48	220	Гармотом
Филлипсит	0,71 CaO	270	Вайракит
Li	0,78	250	Монтмориллонит
Na	0,92	230	Анальцим
K	0,65	300	Высокотемпературный санидин
Ca	0,90	260	Вайракит
Ba	0,25	250	Гармотом
Стильбит		300	Вайракит
Клиноптилолит		360	Морденит

[а] Степень обмена выражена в виде отношения

$$\frac{\text{Сумма обменных катионов}}{\text{Общее количество ионов, способных к обмену}}.$$

[б] Фазы идентифицированы по порошковым рентгенограммам.

[в] Высокотемпературный санидин — калиевый полевой шпат $KAlSi_3O_8$.

[г] Цельзиан — бариевый полевой шпат $BaAl_2Si_2O_8$.

[д] LaSH-1 — литиевая форма цеолита А формулы $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$.

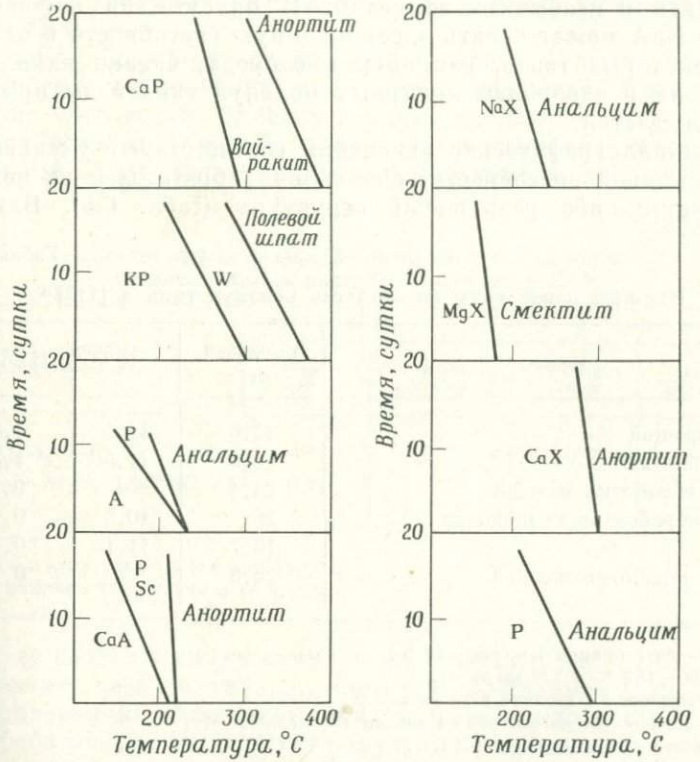


Рис. 6.20. Диаграммы время — температура, показывающие характер гидротермальных превращений цеолитов некоторых типов при давлении паров воды 1400 кг/см² [111].

Состав исходных цеолитов (в расчете на окислы): *а*) NaX, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}4SiO_2 \cdot 4{,}3H_2O$; *б*) CaX, $CaO_{1,0} \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}4SiO_2 \cdot nH_2O$; *в*) MgX, $MgO_{0,81} \cdot Na_2O_{0,19} \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}4SiO_2 \cdot nH_2O$; *г*) цеолит P, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 4{,}3H_2O$; *д*) CaP, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}9SiO_2 \cdot 5{,}5H_2O$; *е*) NaA, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}9SiO_2 \cdot 3{,}7H_2O$; *ж*) KP, $K_2O_{0,88} \cdot Na_2O_{0,12} \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}8SiO_2 \cdot 2{,}8H_2O$; *з*) CaA, $CaO_{0,96} \cdot Na_2O_{0,04} \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}9SiO_2 \cdot 5H_2O$.

Влияние паров воды при повышенных температурах на цеолиты

«Сужение пор» в цеолите типа А. Недостаточно эффективное или медленное удаление паров воды, находящихся в контакте с кристаллами цеолита при повышенных температурах, может приводить к необычным эффектам. В присутствии паров воды цеолит NaA может терять адсорбционную способность в отношении некоторых газов, например кислорода, однако каких-либо изменений в адсорбции полярных молекул типа воды при этом не наблюдается.

Кристаллографические изменения соответствуют уменьшению адсорбционной способности, однако они обратимы и не показывают каких-либо разрушений структуры (табл. 6.5). Влияние

Таблица 6.5

Влияние паров воды на свойства цеолита типа А [112] [а]

Цеолит	Адсорбция O_2 [б]	pH [в]	$I(110)/I(100)$
NaA, порошок	19,6	11,1	1,8
NaA, таблетки [г]	3,5	11,5	1,38
после обработки водой [д]	24,4	—	0,7
NaA, необработанный порошок	25	10,5	0,7
CaA [е]	19,7	11,1	0,7
после обработки водой [д]	25,3	—	0,7

[а] Обработан паром 7 ч. при 450 °С.
[б] При —183 °С и 700 мм рт. ст.
[в] Суспензия 3 г цеолита в 50 мл воды.
[г] Холодное прессование под давлением 700 кг/см².
[е] Степень обмена — $Ca_Z = 0{,}22$.
[д] Суспендирован в воде при 25 °С.

паров воды прослеживается по изменениям адсорбции кислорода и воды и по изменению рентгенографической картины (интенсивность некоторых отражений при съемке под малыми углами меняется). Изменение рентгенографической картины наиболее заметно в цеолите А в области отражений от плоскостей (100) и (110) и проявляется в изменении отношения интенсивности линий. Кроме того, сравнивая результаты, полученные для рыхлого порошка и для прессованного в таблетки цеолита (в табл. 6.5), можно проследить эффект уплотнения цеолита. Хотя интенсивности некоторых линий изменяются, кристалличность цеолита сохраняется.

Эффект «сужения пор» прослеживается также по увеличению pH водной суспензии примерно на 0,5 единицы, что указывает на переход свободного основания из цеолита в раствор. Следует, кроме того, отметить, что в обработанном паром цеолите уменьшается показатель преломления, а при исследовании методом дифракции электронов наблюдается появление отражений плоскости (200).

В табл. 6.5 представлены также данные, иллюстрирующие влияние частичного обмена иона натрия в цеолите NaA на ион кальция. Частичный обмен на кальций уменьшает, по-видимому, влияние обработки паром; эффект «сужения пор» проявляется в меньшей мере. Данные табл. 6.6 показывают, что указанный

Таблица 6.6

Влияние паровой обработки на свойства порошка цеолита типа А различного состава [112] [а]

Состав, молярные отношения окислов	$I(110)/I(100)$		pH [б]	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	0,73	1,22	10,6	10,9
$0{,}96\,Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}84\,SiO_2$	0,68	1,22	11,0	11,5

[а] 3 ч в запаянной трубке при 450 °С.
[б] Суспензия 3 г цеолита в 50 мл воды.

эффект не связан с химическим составом цеолита А. На нестехиометрическом цеолите типа А, который, по-видимому, содержит окклюдированные ионы натрия и алюмината, после жесткой паровой обработки при 450 °С были получены те же самые результаты, что и на цеолите со стехиометрическим соотношением компонентов и без окклюдированных алюминатных соединений. Паровая атмосфера над цеолитом в данном опыте создавалась путем десорбции воды в запаянной стеклянной трубке (12 г цеолита в трубке размером 25 × 200 мм).

Влияние паровой обработки («сужение пор») можно в некоторых случаях снять, если суспендировать цеолит в воде и реактивировать, или дегидратировать, затем в вакууме (табл. 6.5).

Суммируя полученные данные, можно отметить, что обработка цеолита NaA паром при повышенных температурах вызывает миграцию катионов, как это следует из изменений интенсивностей некоторых линий на рентгенограммах. Катионный гидролиз части ионов Na^+ (локализованных, вероятно, в больших полостях) приводит к образованию гидроксил-ионов в водной суспензии.

Частичное замещение натрия на кальций подавляет гидролиз и препятствует миграции катионов [112, 113].

Продолжительное 10-часовое нагревание цеолита NaA при 350 °С в атмосфере сухого азота сопровождается несколько меньшим изменением интенсивностей отражений от плоскостей (110) и (100).

Устойчивость цеолита типа А к действию водяного пара. При изучении взаимодействия паров воды с цеолитом А исследовалось влияние следующих параметров: 1) природы обменного катиона и степени катионного обмена, 2) температуры паровой обработки, 3) парциального давления паров воды над цеолитом, 4) продолжительности паровой обработки [114]. Адсорбция паров воды цеолитом измерялась до и после проведения паровой обработки.

Изменения в структуре NaA в сильной степени зависят от парциального давления паров воды. При 600 °С цеолит весьма чувствителен даже к небольшим количествам паров воды. Природа обменного катиона оказывает существенное влияние на стабильность цеолита. Литиевая форма ведет себя так же, как натриевая, в то время как цезий, степень обмена которого не может превышать 30%, увеличивает стабильность цеолита. Аналогично обмен на калий, после того как была достигнута степень обмена, равная 40%, приводит к росту гидротермальной стабильности. Обмен на двухвалентные катионы кальций, магний и стронций повышает гидротермальную стабильность, причем магний вызывает наибольший эффект. Замечено, что с увеличением ионного радиуса двухвалентного катиона стабильность падает. В случае одновалентных катионов наблюдается обратная картина, т. е. для цезия — иона с наибольшим ионным радиусом — имеет место наибольшее увеличение стабильности. Эти результаты, по-видимому, подтверждаются рентгенографическими исследованиями обработанных паром катионообменных форм цеолитов. Электронные микрофотографии согласуются с концепцией, согласно которой разрушение структуры распространяется с поверхности внутрь кристалла. Разрушение кристалла, вероятно, протекает по механизму расслаивания: путем отделения внешних слоев кристалла. За пределами определенного уровня обмена катион уже не повышает устойчивость цеолитов к действию паров воды; так, при высоких уровнях обмена наблюдается только весьма небольшое увеличение стабильности.

Устойчивость цеолитов типов X и Y к действию паров воды. После обработки паром при 350 °С структура NaX разрушается, и цеолит теряет способность к адсорбции. Представленные в таблице 6.7 данные показывают, что частичный обмен катиона на протон, осуществляемый обработкой минеральной кислотой и приводящий к уменьшению величины pH цеолита в воде до ~6, улуч-

шает стабильность. В этом случае уменьшение адсорбционной емкости, определенной по низкотемпературной адсорбции кислорода, минимально, а кристаллическая структура, как показывают отражения от плоскостей (111) и (533) на порошковых рентгенограммах, сохраняется (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Стабильность цеолита типа X [а] при обработке паром [112]

Цеолит типа X	Интенсивность линий на рентгенограммах [б]		Адсорбция [в], %
	(111)	(533)	
NaX	17	40	5,3
Na, HX [г]	56	35	30,4
NaX, необработанный	150	30	35,6

	Рентгеноструктурные данные	Адсорбция, %	
		H_2O [е]	Kr [ж]
NaX (таблетки) [д]			
до обработки		26,5	60,7
после обработки [з]	Структура разрушена на 50%	14,3	24,2

[а] Порошкообразный образец обрабатывали 8 ч при 350 °С 100%-ным паром.

[б] Произвольные единицы.

[в] O_2 при —183 °С, 700 мм рт. ст.

[г] Оттитрован 0,5 н. HCl в водной суспензии до pH 5,9.

[д] Таблетки размером 2,4—4,7 мм, получены горячим прессованием при 200 °С под давлением 1760 кг/см^2.

[е] 25 °С, 4,6 мм рт. ст.

[ж] —183 °С, 18 мм рт. ст.

[з] Обработка паром при 350—375 °С в течение 14 ч.

Стабильность цеолита типа X можно увеличить в значительной степени путем катионного обмена Na^+ на Ce^{3+}. Однако обмен на такие катионы, как K^+ и Ca^{2+}, практически не влияет на стабильность цеолита по отношению к действию паров воды (табл. 6.8).

В условиях обработки парами воды при повышенных температурах многие цеолиты разрушаются. Это очень важно знать, так как в адсорбционных или каталитических процессах пары воды могут контактировать с цеолитами. Желательно, чтобы в таких неблагоприятных условиях структура цеолита сохранялась. Отмечено, что цеолиты с более высоким отношением Si/Al

Таблица 6.8

Стабильность цеолита типа X [а] при обработке паром [112]

Катионная форма	Степень обмена, %	Разрушение структуры [б], %	Адсорбция [в], %
K^+	77	—60	—89
Na^+	100	—80	—84
Ca^{2+}	84	—60	—71
Ce^{3+}	77	Отсутствует	—21

[а] Рыхлый порошок; обработан 100%-ным паром при 300 °С в течение 8 ч.
[б] Определено по падению интенсивностей определенных линий на порошковых рентгенограммах.
[в] Определено по адсорбции аргона при —183 °С и 700 мм рт. ст.

более стабильны, поскольку ионы тетраэдрически координированного алюминия подвергаются, по-видимому, воздействию воды в гидротермальных условиях (см. разд. Г).

Синтетические цеолиты X и Y, обладающие топологически одинаковым каркасом, показывают различную стабильность при обработке паром. Так, цеолит Y с отношением $Si/Al > 1{,}5$ сохраняет структуру и кристалличность после обработки паром при 410 °С (рис. 6.21) [25].

Такие цеолиты, как морденит и цеолит L, устойчивы к паровой обработке.

Превращения дегидратированных цеолитов

Если после дегидратации цеолиты нагревать при повышенных температурах на воздухе, их кристаллическая структура в конечном счете разрушается с образованием аморфных твердых тел или рекристаллизацией в какие-либо нецеолитные продукты. Ниже приведены примеры превращений такого типа:

$$\text{Цеолит NaA} \xrightarrow{800\ ^\circ\text{C}} \beta\text{-Кристобалит (по данным [165])};$$

$$\text{Цеолит NaX} \xrightarrow{1000\ ^\circ\text{C}} \text{Карнегит};$$

$$\text{MgX} \longrightarrow \text{Стекло} \longrightarrow \text{Кордиерит};$$

$$\text{Цеолит NaY} \xrightarrow{1000\ ^\circ\text{C}} \text{Стекло}.$$

Рекристаллизация NaA начинается с внешней поверхности кристалла и распространяется вглубь. Адсорбционные измерения проводились на прогретых образцах; после измельчения образцов адсорбционная емкость по воде достигала первоначальной вели-

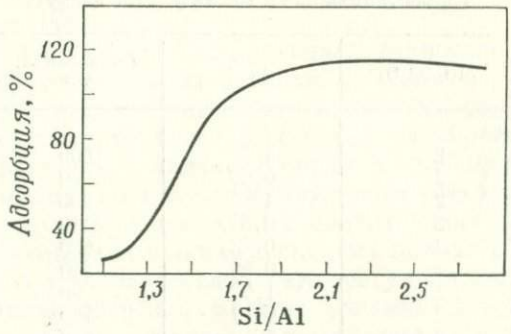


Рис. 6.21. Влияние отношения Si/Al на гидролитическую устойчивость цеолитов X и Y [25].

Цеолиты в течение 3 ч подвергались воздействию паров воды при 410 °С и атмосферном давлении. Сохранение цеолитами кристалличности определялось путем определения их адсорбционной емкости (адсорбция кислорода при 100 мм рт. ст. и —183 °С).

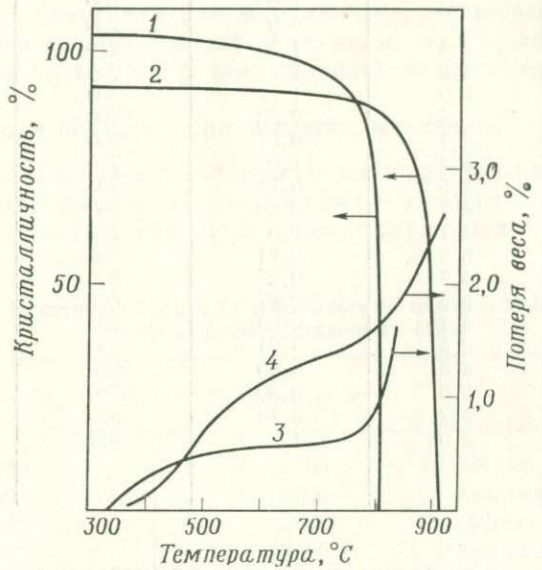


Рис. 6.22. Термостабильность цеолита Y на воздухе.

После первоначальной дегидратации на воздухе при 350 °С цеолиты нагревались в течение 16 ч при указанных на рисунке температурах. Отношение Si/Al = 1,75, степень обмена на кальций 0,91. *1* — кристалличность NaY, *2* — кристалличность CaY; *3* — потеря веса NaY, %; *4* — потеря веса CaY, %.

Таблица 6.9

Термостабильность цеолитов на воздухе [а]

Цеолит	SiO_2/Al_2O_3	A_Z [б]	t начальная, °C [в]	$t_{0,5}$, °C [г]
NaA	2	1	660	755
LiA [д]	2	0,89	660	675
KA [д]	2	1	800	825
NH_4A [д]	2	0,5	120	140
MgA [д]	2	0,92	620	755
CaA [д]	2	0,96	540	830
BaA [д]	2	1,0	90	100
LaA [д]	2	0,11	740	800
NaX	2,5	1	660	770
LiX [д]	2,5	0,89	680	690
	2,5	0,9	700	710
KX [д]	2,5	1,0	600	720
NH_4X [д]	—	0,7	80	100
MgX [д]	—	0,81	700	755
CaX [д]	—	0,93	710	880
BaX [д]	—	1,0	500	780
LaX [д]	—	0,9	500	820
NaY	3,4	1	710	795
NaY	4,8	1	700	760
NaY	5,0	1	700	780
NH_4Y [д]	3,4	0,83	400	500
NH_4Y [д]	4,7	0,91	500	680
KY [д]	3,4	1,0	780	810
LiY [д]	3,5	0,75	705	730
LiY [д]	4,7	0,66	700	720
KY [д]	4,7	1,0	780	835
CaY [д]	3,5	0,91	780	890
CaY [д]	4,7	0,85	800	885
BaY [д]	3,5	0,97	660	750
BaY [д]	4,7	0,83	700	800
LaY [д]	3,5	0,91	800	900
LaY [д]	4,8	0,80	840	870
MgY [д]	3,5	0,80	780	820
MgY [д]	4,7	0,78	820	880
KL	3,0	1	845	890

[а] Прогреты в течение 16 ч на воздухе после 2-часовой дегидратации на воздухе при 350 °C.

[б] Степень обмена.

[в] Температура, при которой на порошковых рентгенограммах появляются признаки разрушения цеолита.

[г] Температура, при которой степень разрушения цеолита составляет 50%.

[д] Катионообменная форма цеолита.

чины. При 790 °С NaA в основном переходит в низкотемпературный карнегит [115, 116].

В табл. 6.9 и на рис. 6.22 приведены данные по термостабильности синтетических цеолитов типов A, X и Y.

Степень кристалличности определялась по усредненным значениям интенсивностей некоторых линий на порошковых рентгенограммах каждого цеолита. Каждая точка кривой получена на новом образце, поэтому кумулятивного эффекта не наблюдалось. Разложение всех изученных цеолитов описывается, по-видимому, кривыми одного типа, поскольку полная потеря кристалличности наблюдается в узком температурном интервале.

Термогравиметрическая кривая указывает на значительные потери веса в том же температурном интервале, в котором разрушается кристаллическая структура. В случае цеолитов, содержащих одновалентные катионы, помимо убыли веса при дегидратации наблюдается дополнительная небольшая потеря веса. После этого изменение веса образца наблюдается в той области, где структура разрушается. Для цеолитов, содержащих поливалентные катионы типа кальция или лантана, термогравиметрические кривые имеют дополнительные ступени, обусловленные, вероятно, потерей воды гидроксилированными катионами (см. разд. А).

Превращение цеолитов при высоких давлениях

При очень высоких давлениях и температурах цеолиты превращаются в алюмосиликаты с более плотно упакованной структурой. Примером такого превращения может служить хорошо известная

Таблица 6.10

Некоторые продукты превращения цеолита типа Y при высоких давлениях [117]

Температура, °С	Давление, кг/см² [а]	Продукт [б]
300	15 000	Цеолит P
400	10 000	Анальцим
400	25 000	Жадеит
500	5 000	Анальцим
500	20 000	Жадеит
600	5 000	Анальцим
600	25 000	Жадеит
700	15 000	Альбит

[а] Опыты проводились в одноосевом простом прессе конструкции Григгса — Кеннеди [118].

[б] Продукт идентифицирован по порошковым рентгенограммам.

перекристаллизация анальцима в пироксеновый минерал жадеит. Жадеит имеет цепочечную структуру (см. гл. 2), плотность его равна от 3,3 до 3,4 г/см³.

В табл. 6.10 суммированы результаты исследования превращения синтетического цеолита типа Y в жадеит [117]. В зависимости от условий синтетический цеолит Y может превращаться в цеолит типа P, структуру анальцимного типа, жадеит или полевой шпат типа альбита. Эти превращения схематически изображены ниже.

Схема 8

$$\underset{\text{цеолит Y, } d_f=1{,}25}{Na_{64}[(AlO_2)_{64}(SiO_2)_{128}]\cdot 260H_2O}$$

$$\xrightarrow[15\,000\ кг/см^2]{300^\circ C} (а)\ 12\,[Na_{5,33}(AlO_2)_{5,33}(SiO_2)_{10,66}\cdot 15H_2O] + 80H_2O$$

цеолит P, $d_f=1{,}57$

$$\xrightarrow[10\,000\ кг/см^2]{400^\circ C} (б)\ 4[Na_{16}(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}\cdot 16H_2O] + 196H_2O$$

анальцим, $d_f=1{,}85$

$$\xrightarrow[20\,000\ кг/см^2]{500^\circ C} (в)\ 16[Na_4Al_4(Si_2O_6)_4] + 260H_2O$$

жадеит

$$\xrightarrow[15\,000\ кг/см^2]{700^\circ C} (г)\ 8[Na_4Al_4(Si_3O_8)_4] + 4[Na_8Al_8Si_8O_{32}] + 260H_2O$$

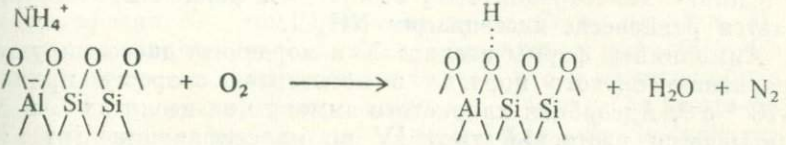
альбит нефелин

При пониженных температурах (300 °C) цеолит типа Y превращается в цеолит типа P, что согласуется с величинами плотности каркаса рассматриваемых цеолитов (1,25 г/см³ для цеолита Y и 1,57 г/см³ для цеолита P). При повышенных давлениях цеолит Y превращается в анальцим с плотностью каркаса 1,85 г/см³; если давление повысить еще больше, образуется жадеит. Таким образом, цеолит Y превращается в жадеит не непосредственно, а через фазы типа цеолита P или анальцима. Превращение анальцима в жадеит широко исследовалось, и в работе [118] представлены подробные термодинамические данные по этой реакции.

Превращение дегидратированных цеолитов под действием летучих неводных фаз

Хлористый аммоний. Один из первых методов получения водородных форм цеолитов основан на обработке парами хлористого аммония при температуре около 300 °C [119, 120]. Если полученную таким образом аммонийную форму нагревали в вакууме и обрабатывали кислородом при 350 °C, катион аммония окислялся:

Схема 9.



Эта реакция осуществлена с шабазитом и морденитом. В последнее время была изучена адсорбция паров хлористого аммония несколькими синтетическими цеолитами [120]. Поскольку хлористый аммоний в парах диссоциирует на аммиак и хлористый водород, вначале была исследована адсорбция NH_3 и HCl различными цеолитами.

Газообразный хлористый водород взаимодействовал с различными катионными формами цеолита. В одних случаях протекал катионный обмен с водородом хлористого водорода, в других (если отношение SiO_2/Al_2O_3 было меньше 5) — воздействию подвергался каркас цеолита. Последний эффект был приписан прямой атаке связей Si—O—Al хлористым водородом. Как следствие, изотермы адсорбции HCl различными цеолитами не полностью обратимы.

Таблица 6.11

Стабильность цеолитов при обработке безводным HCl при 228 мм рт. ст. [120]

Цеолит	Отношение Si/Al	Температура, °C	
		200	610
Na-Морденит	4,75	Стабилен [a]	Стабилен
Na-Клиноптилолит	4,65	Стабилен	Стабилен
Цеолит L	3,0	Стабилен	Стабилен
Na-Шабазит	2,5	Нестабилен	—
NaY	2,4	Стабилен	Стабилен
NaX	1,33	Нестабилен	—
NaA	1,00	Нестабилен	—

[a] Цеолит считается стабильным, если на порошковых дифрактограммах отсутствуют изменения.

В табл. 6.11 суммированы данные по относительной стабильности цеолитов, обработанных HCl при различных температурах. Na-Зеолон (морденит), цеолиты Y и L относятся, по-видимому, к числу наиболее стабильных цеолитов. Адсорбция аммиака обратима, если только адсорбцию проводят не на HY и H-зеолоне. Хемосорбция частично обусловлена образованием аммонийной катионной формы.

Если пары хлористого аммония адсорбируются на HY и HM, вследствие хемосорбции NH_3 водородной формой цеолита нарушается равновесие диссоциации NH_4Cl.

Аммонийные формы цеолита Y и морденита диссоциируют по уравнению первого порядка с константой скорости примерно $2 \cdot 10^{-6}$ $с^{-1}$. Адсорбция хлористого аммония на цеолитах L и NaY описывается изотермой типа IV по классификации Брунауэра (см. гл. 8).

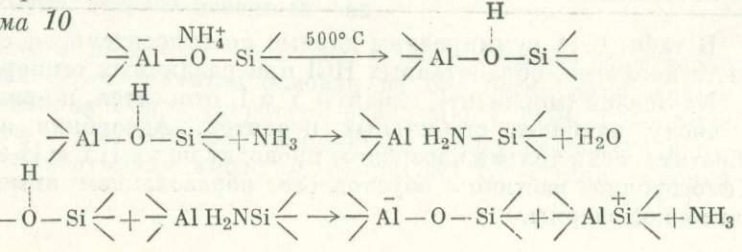
Адсорбция хлористого аммония на цеолите L при температурах 245—315 °С воспроизводима и обратима. Аналогичные изотермы адсорбции получены и для цеолита Y.

Переведенный в парообразное состояние хлористый аммоний рассматривают как эквимолярную смесь NH_3 и HCl. При адсорбции на цеолите равновесие твердое тело — пар нарушается. Вначале на водородной форме цеолита протекает селективная адсорбция одного из компонентов (например, аммиака); однако, по мере того как изотерма адсорбции приближается к области насыщения, соотношение между NH_3 и HCl все больше соответствует эквимолярному соотношению в NH_4Cl. По-видимому, речь шла об образовании NH_4Cl, расположенного в объеме цеолита.

Разложение аммонийных форм цеолитов с образованием водородных форм и гидроксилсодержащих цеолитов подробно обсуждается в разд. А и Г.

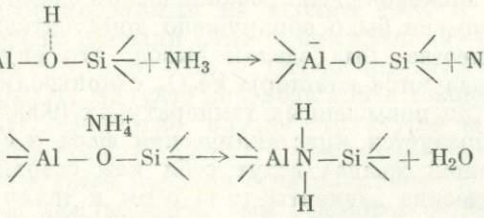
Реакция с NH_3. Если водородную форму цеолита Y(HY) обрабатывают аммиаком при 500 °С и давлении 1 атм, гидроксильные группы замещаются на группы H_2N—. Аммиак поглощается в количествах, соответствующих превращению 50% атомов водорода исходного цеолита в ионы аммония [121]. Полученный продукт сохраняет кристаллическую структуру цеолита Y, а содержание в нем аммиака эквивалентно первоначальному содержанию воды в Н-цеолите. Аммиак удаляют, продувая цеолит током инертного газа при 600 °С. В ИК-спектре исходной водородной формы цеолита наблюдается как высокочастотная (3623 $см^{-1}$), так и низкочастотная (3533 $см^{-1}$) полосы поглощения, принадлежащие валентным колебаниям ОН-групп. После адсорбции аммиака в ИК-спектре появляются полосы поглощения в области валентных колебаний N—H-групп. Ниже представлен предполагаемый механизм данной реакции.

Схема 10



Цеолит в амидо-форме реагирует с цеолитом в водородной форме с образованием 1 молекулы NH_3 на каждый тетраэдрически координированный атом алюминия в структуре цеолита. Половинное количество этого аммиака выделяется при 200—400 °С, т. е. в том же температурном интервале, что и аммиак, образующийся из аммонийной формы цеолита Y. Образуется амидо-форма в 2 стадии. Сильнокислотные центры (обозначенные как тип 1) реагируют с NH_3, давая ионы аммония, а на второй стадии реакции образуются NH_2-группы (схема 11).

Схема 11



Можно предположить, что при термическом дегидроксилировании (см. разд. А) гидроксильные группы O(1)H дают протоны, а группы O(3)H — гидроксил-ионы.

В цеолите, полученном разложением его NH_4-формы, группы OH, по-видимому, более легко удаляются под действием NH_3 при 500 °С, чем при термическом дегидроксилировании при повышенных температурах. Указанная реакция может представлять собой альтернативный путь получения более стабильного цеолита (см. разд. Г).

Летучие неорганические соединения. Разложением адсорбированных летучих неорганических соединений получают дисперсную металлическую фазу внутри кристаллической структуры цеолита. Типичным примером такой реакции служит разложение адсорбированного тетракарбонила никеля $Ni(CO)_4$. Термическое разложение $Ni(CO)_4$ приводит к образованию металла, диспергированного в каналах структуры цеолита, хотя некоторая часть металла мигрирует к внешней поверхности; никель в виде крупных кристаллитов откладывается на поверхности кристаллов цеолита. Образование дисперсной металлической фазы внутри цеолитной структуры описывается следующими уравнениями [122, 123]:

$$NaX + Ni(CO)_4 \longrightarrow NaX \cdot Ni(CO)_4, \qquad (6.1)$$

$$NaX \cdot Ni(CO)_4 \longrightarrow NaX \cdot Ni + 4CO. \qquad (6.2)$$

При комнатной температуре дегидратированный цеолит NaX адсорбирует карбонил никеля в количестве 0,30 см^3 на 1 г цеолита, что соответствует 32 молекулам $Ni(CO)_4$ на элементарную ячейку, или 4 молекулам на каждую большую полость. Каналы

структуры цеолита могут быть почти полностью заполнены никелем путем повторной адсорбции и разложения карбонила.

Имеются и другие летучие неорганические соединения, которые ведут себя аналогичным образом, например пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$ и такие π-комплексы, как дициклопентадиенилникель $\pi\text{-}(C_5H_5)_2Ni$.

Металлическая фаза, диспергированная в цеолите таким способом, может претерпевать и другие реакции. Например, железо, введенное в цеолит в виде карбонила, может окислиться в небольшие внутрикристаллические кластеры α-окиси железа Fe_2O_3 [124]. Поскольку на электронно-микроскопическом снимке цеолита с введенным железом не было обнаружено дополнительного кристаллического вещества, был сделан вывод, что внутри цеолитной структуры образуются кластеры Fe_2O_3 с контролируемым размером частиц. При повышенных температурах (900 °С) цеолит разлагается и образуется кристаллическая фаза $\alpha\text{-}Fe_2O_3$. Частицы дисперсной окиси железа ведут себя как сверхпарамагнитные.

Неметаллические элементы типа серы и теллура можно распределить внутри полостей цеолита NaX путем обработки соответствующей паровой фазой при повышенных температурах. Теллурированный NaX получен измельчением в шаровой мельнице сухой смеси Te—NaX. Рентгеноструктурное исследование показало, что после нагревания до 538 °С в гелии и при 482 °С в водороде атомы теллура (5 атомов в расчете на элементарную ячейку) координируются с ионами натрия, расположенными в больших полостях в местах S_{II} и в β-полостях в местах S_I'. В работе [125] говорится о дополнительной координации с ионами натрия в местах S_{III}. Теллурсодержащий цеолит является катализатором дегидроциклизации.

Некоторые способные восстанавливаться катионы металлов, введенные катионным обменом в цеолит, могут быть восстановлены при контакте с парами таких металлов, как, например, ртуть. В примерах, проиллюстрированных уравнениями (6.3) и (6.4), ртутная (Hg^{2+}) или серебряная формы цеолита X подвергаются воздействию паров ртути при температуре выше 200 °С. В первом случае [уравнение (6.3)] имеет место диспропорционирование и полученный цеолит содержит ион Hg^{2+}. Во втором случае [уравнение (6.4)] дисперсная фаза серебра остается вместе с ионом Hg^{2+} в катионообменных местах [126].

$$Hg_{обм}X + Hg \xrightarrow[300\text{ мм рт. ст.}]{236\text{ °C}} Hg_2^{2+}X, \qquad (6.3)$$

$$Ag_{обм}X + Hg \xrightarrow[100\text{ мм рт. ст.}]{213\text{ °C}} Hg^{2+}X \cdot Ag. \qquad (6.4)$$

По данным [127], хлористый нитрозил, NOCl, может реагировать с серебряной формой анальцима, превращая ее в нитрозиль-

ную форму; одновременно образуется хлористое серебро [127].

$$Ag_{обм}\text{-анальцим} + NOCl \longrightarrow NO^{+}\text{-анальцим} + AgCl. \qquad (6.5)$$

Реакция, по-видимому, протекает в адсорбированной фазе внутри структуры цеолита. При 0 °С некоторое количество SiF_4 необратимо адсорбируется как на NaA, так и на NaX. После обработки цеолита при 200 °С SiF_4 получены воспроизводимые изотермы адсорбции. В результате был сделан вывод, что между остаточными гидроксильными группами цеолита и SiF_4 протекает реакция, приводящая к некоторому уменьшению адсорбционной емкости по азоту. Были предприняты попытки осуществить реакцию между адсорбированным на цеолите SiF_4 и аминами; для этого вначале адсорбировали аммиак или метиламин и затем обрабатывали цеолит SiF_4 при —78 °С. Отношение SiF_4/NH_3 в цеолите NaA составляло 1/1. Аддукт, переходящий в газовую фазу, имел состав $SiF_4 \cdot 2NH_3$. Вероятно, внутри структуры цеолита отношение между реагентами, равное 1/1, не могло быть превышено. Аналогичный результат получен с метиламином. В случае цеолита X отношение между реагентами в комплексе было больше 1. При повышенных температурах это отношение составляло приблизительно 4 для цеолита A и 7 или выше для цеолита X [128].

Г. РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ

Реакция с сильными кислотами

Вскоре после того, как были открыты цеолиты, стало известно, что кислоты их разлагают и что многие цеолиты при этом образуют гели [129]. Авторы работы [130] предложили подробную классификацию силикатных минералов, основанную на особенностях внутренней структуры. Те силикаты, которые разлагаются при обработке сильными кислотами, можно разделить на 2 группы: 1) силикаты, выделяющие нерастворимую SiO_2 без образования геля, и 2) силикаты, способные при кислотной обработке превращаться в гель. Обычно руководствуются следующим правилом: цеолиты с отношением Si/Al, равным или меньшим 1,5, способны образовать гель. Цеолиты с отношением $Si/Al > 1{,}5$ обычно разлагаются с образованием осадка водного кремнезема. Например, под действием соляной кислоты NaA легко разлагается, и при этом осаждается светлый гель. То же самое наблюдается и в случае цеолита NaX. Однако цеолит NaY, у которого $Si/Al > 1{,}5$, при обработке соляной кислотой разлагается и дает осадок кремнезема. Некоторые цеолиты, например морденит, устойчивы к кислотам, при обработке сильными кислотами из них только удаляются катионы (образуется водородная форма). Обмен на водород обсуждается далее в гл. 7.

Морденит, его синтетический аналог зеолон и природный эрионит устойчивы к действию водных растворов кислот, и эти цеолиты можно перевести в водородную форму, используя ионный обмен катионов металла на протон или ион гидроксония H_3O^+. В гидротермальных условиях такие обработанные кислотами или водородные формы цеолитов переходят в каолинит [131]. Поскольку по отношению к каолину в цеолитах наблюдается дефицит алюминия, дополнительное количество последнего вводят в виде соли, например $AlCl_3$. При температурах до 175 °С водородная форма природного эрионита превращается в каолиноподобную структуру. В отсутствие дополнительно вводимого хлористого алюминия 10-дневная обработка эрионита 0,1 н. HCl при 230 °С вызывает лишь незначительное превращение. Предварительно обработанный хлористым алюминием эрионит переходит при 175 °С в течение 10 дней в каолинит. Синтетический морденит зеолон не превращается в такой же степени, что и синтетический узкопористый морденит. Высказано предположение, что изменение координационного числа алюминия от 4 до 6 в присутствии иона гидроксония является стадией инициирования. В результате образуется фрагмент $Si^{IV}—O—Al^{VI}$, обладающий сильной тенденцией к полимеризации с образованием слоистой структуры, характерной для каолинита. На первой стадии превращения происходит гидратация алюминиевого тетраэдра с изменением координации до октаэдрической. При синтезе минералов слоистого типа стадией, определяющей образование структуры, служит возникновение этих коротких цепей, а не «прививка» алюминиевых октаэдров на уже предварительно образованный слой кремнезема.

Возможность разрушения структуры цеолита сильной кислотой зависит от числа атомов алюминия, находящихся в тетраэдрических положениях в каркасе, поскольку именно они, по-видимому, являются местами атаки кислотой при гидролизе.

Авторы работы [132] определяли химическим методом природу силикатных анионных частиц в растворе силиката натрия и в продукте, полученном при кислотном разрушении кристаллических силикатов. Кристаллический силикат разрушали сильной кислотой, образовавшиеся силикатные группировки защищали, присоединяя к ним триметилсилильные радикалы. Силикат разлагали в кислом растворе, содержащем гексаметилдисилоксан и силоксановое производное далее идентифицировали хроматографически. В результате было установлено, например, что (табл. 6.12) натролит содержит группы, состоящие из 3 тетраэдров SiO_4, а ломонтит — 4-членные кольца. Эти результаты согласуются с хорошо известной кристаллической структурой указанных цеолитов.

Для изучения структуры различных кристаллических силикатов, включая ломонтит, использовалось прямое триметилсилили-

Таблица 6.12

Силоксановые производные цеолитов [132]

Цеолит	Найденный Si, %				Всего
	SiO_4	Si_2O_7	Si_3O_{10}	$(SiO_3)_4$	
Содалит	76,0	8,7	2,5		87,2
Натролит	10,0	13,1	67,5		90,6
Ломонтит				80,9	80,9

рование. Так, в ломонтите 96% двуокиси кремния образует ТМС-производное $[(CH_3)_3Si]_8Si_4O_{12}$; этот факт согласуется с наличием в структуре цеолита 4-членных колец [133].

Реакция с сильными основаниями

Чтобы понять механизм кристаллизации природных и синтетических цеолитов, важно установить, какова стабильность цеолитных минералов в различных средах и каким структурным превращениям они подвержены.

Как уже говорилось в гл. 4, многие синтетические цеолиты, стабильные в данных условиях синтеза, могут со временем претерпевать различного рода превращения. Так, например, цеолит А, выдержанный достаточно долгое время в разбавленном растворе гидроокиси натрия, превращается в цеолитную фазу Р. В более концентрированных растворах цеолит превращается далее в гидросодалит.

Схема 12

$$\underset{\text{цеолит А}}{5Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O} \xrightarrow{\text{разбавленный NaOH, 100° С}} \underset{\text{цеолит Р}}{6Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}]\cdot 14H_2O} + 24NaAlO_2$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{гидросодалит}\quad 0<x<1}{Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_6\cdot x\,NaOH]\cdot 4{,}5H_2O}$$

Растворение цеолитовой фазы А, по-видимому, сопровождается рекристаллизацией цеолитной фазы Р из раствора. Электронно-микроскопическое исследование показывает, что во многих случаях фаза Р кристаллизуется на поверхности кристаллической

фазы А, еще присутствующей в системе. Процесс превращения не является истинно равновесным, так как цеолит Р переходит не обратно в цеолит А (см. рис. 5.7., гл. 5), а в гидратированный гидросодалит.

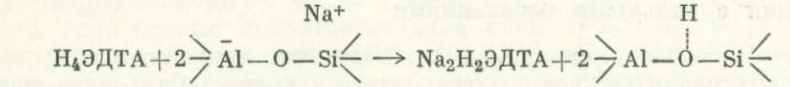
Хелатообразующие агенты

Алюминий можно удалить из тетраэдрических положений в каркасной структуре клиноптилолита и морденита обработкой сильными кислотами, например соляной; однако другие цеолиты в этих условиях разрушаются. В работе [134] сообщается об удалении алюминия из тетраэдрических мест цеолита Y при обработке последнего хелатообразующим агентом этилендиаминтетрауксусной кислотой (H_4ЭДТА).

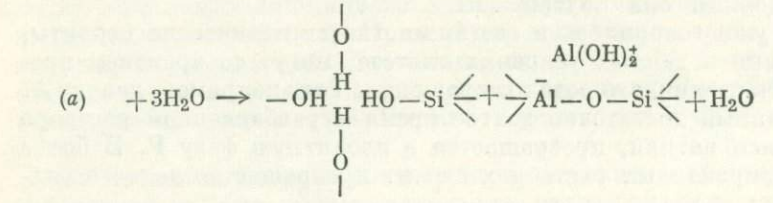
Предложен следующий механизм этой реакции.

Схема 13

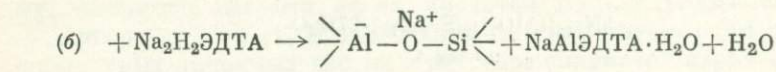
а) Частичный переход цеолита в водородную форму цеолита:



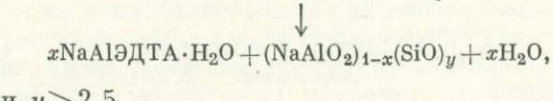
б) Гидролиз алюминия каркаса:



в) Обмен катиона алюминия на ион натрия:



г) Общая схема реакции:



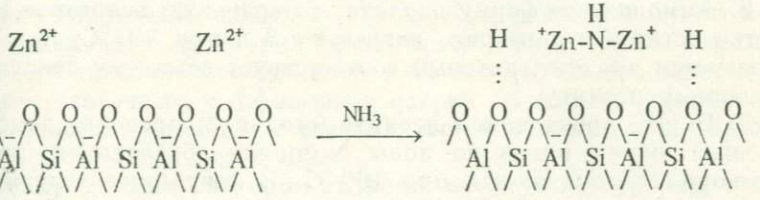
где $x \leqslant 1$ и $y \geqslant 2{,}5$.

Полное удаление алюминия из каркаса по этому методу окончательно разрушает структуру. Оптимальное количество алюминия, после удаления которого образуется термически стабильный продукт, составляет 25—50%.

Если исходить из цеолита типа Y с отношением Si/Al 2,63, удаление 50% атомов алюминия увеличивает отношение SiO_2/Al_2O_3 до приблизительно 10,6. Это соответствует потере около 27 ионов алюминия на элементарную ячейку (или в среднем 2 ионов алюминия на каждое сдвоенное 6-членное кольцо). Все 4 гидроксила, образованные внутри тетраэдра, вероятно, связаны с атомами кремния и могут претерпевать конденсацию с выделением воды и образованием новых связей Si—O—Si. В результате на каждое сдвоенное 6 членное кольцо остаются 2 атома алюминия и 2 дефектных места. Полученные выводы, однако, не бесспорны, и необходимо какое-то альтернативное объяснение.

Авторы работы [135] изучали возможность удаления алюминия из каркаса под действием ацетилацетона. Вначале цеолиты типа X и Y превращают в аммонийные формы, используя соль аммония типа NH_4Cl.

После этого аммонийную форму цеолита дегидратируют и удаляют аммиак, нагревая на воздухе 3 ч при 550°. Полученный продукт кипятят с ацетилацетоном. Анализ одного из образцов показал, что, если исходить из аммонийной (40%) формы цеолита, отношение SiO_2/Al_2O_3 в результате такой обработки возрастает с 4,94 (55 атомов Al на элементарную ячейку) до 6,94 (43 атома Al на элементарную ячейку) [135]. Водную суспензию цеолита NaA, в котором предварительно 80% ионов натрия были обменены на Zn^{2+}, обработали аммиаком и высушили при 120—150 °C. Как показывает схема 14, при такой обработке цеолита аммиаком образуются амидные мостики между катионами цинка Zn^{2+} и одновременно происходит протонирование катионного центра [136].



Такая форма цеолита A обнаруживает на дифрактограммах линии, характерные для истинной элементарной ячейки с параметром решетки $a = 24{,}68$ Å (см. гл. 2). Данная структура термически стабильна в инертной атмосфере при температуре до 370 °C, однако при 480 °C мостики —N— разрываются и линии, характерные для истинной элементарной ячейки, исчезают с дифрактограмм.

Тем не менее, если цеолит будет вновь контактировать с NH_3 при температуре ниже 370 °C, указанная структура опять образуется [136].

Д. ДЕФЕКТНЫЕ СТРУКТУРЫ. СТАБИЛИЗАЦИЯ. СВЕРХСТАБИЛЬНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Дегидратацию и термическое разложение аммонийной формы цеолита Y еще со времени проведения первых исследований называют «декатионированием» [91]. Продукт разложения представляет собой кристаллический цеолит, из которого в результате удалены катионы: вначале осуществлен обмен ионов на NH_4^+, затем дегидратация и удаление ионов NH_4^+ в виде NH_3. При температурах ниже 600 °С кристаллическая структура цеолита не меняется, структурные изменения наблюдаются при 700 °С [91].

Таким образом, процесс декатионирования включает: 1) деаммонирование — удаление ионов аммония в виде аммиака и 2) дегидроксилирование — удаление гидроксильных групп в виде воды. Эти два процесса могут до некоторой степени перекрываться.

Авторами работы [137] получен декатионированный цеолит Y, обладающий повышенной устойчивостью к термической и гидротермальной обработкам, названный «ультрастабильным» цеолитом Y. Чтобы избежать путаницы, заметим, что эту форму и аналогичные продукты относят к группе сверхстабильных цеолитов. Даже после нагревания при температуре выше 1000 °С кристаллическая структура ультрастабильного цеолита Y сохраняется.

В литературе описана четырехстадийная методика получения ультрастабильной формы цеолита Y:

1. Натриевую форму цеолита Y (Si/Al = 2,45 — 3,0) вначале подвергают ионному обмену с сульфатом аммония при 100 °С до степени обмена 80% (отношение эквивалентной концентрации NH_4^+ к общей эквивалентной концентрации катионов).

2. Аммонийную форму цеолита, содержащую некоторое количество остаточного натрия, нагревают 3 ч при 540 °С; при этом образуется продукт, который соответствует обычному декатионированному цеолиту.

3. В уже прокаленном цеолите (стадия 2) проводят дополнительный обмен ионов на ионы аммония, обрабатывая цеолит раствором соли аммония при 100 °С. В результате содержание Na_2O снижается до 0,1%. Высказано предположение, что термическая обработка после первой стадии ионного обмена приводит к перемещению ионов натрия из мест S_I структуры цеолита в такие места, где они более доступны для проникновения катионов аммония. Термическая активация способствует обмену катионов на ионы аммония.

4. После завершения стадии второго ионного обмена цеолит нагревают 3 ч при 815 °С.

Промежуточная фаза, образующаяся после стадии 3, является метастабильной. Как показывают порошковые дифрактограммы и адсорбционные измерения, конечный продукт термически стаби-

лен до температуры 1000 °С, тогда как обычная натриевая форма цеолита Y разлагается при примерно 800 °С. Если последнюю термическую обработку проводить при 425 °С, а не при 815 °С, полученный цеолит, хотя имеет тот же химический состав, что и ультрастабильная форма, однако не является стабильным.

Удаление иона аммония при термическом разложении и дегидроксилировании цеолита и последующий переход цеолита в стабилизированную форму приводит к уменьшению постоянной элементарной ячейки на ~1,25%. Например, параметр элементарной ячейки ультрастабильной формы составляет 24,35 Å, в то время как для аммонийной формы цеолита Y этот параметр равен 24,7 Å.

Разработаны различные варианты стабилизирующей цеолит обработки. По одному из таких вариантов вначале проводят катионный обмен на ион аммония до остаточного содержания щелочного металла менее 1%. Полученный цеолит стабилизуют, нагревая при 700—1040 °С. Такая методика обработки исключает двойной катионный обмен. По-видимому, повышенная стабильность цеолита зависит от остаточного содержания щелочного металла [138].

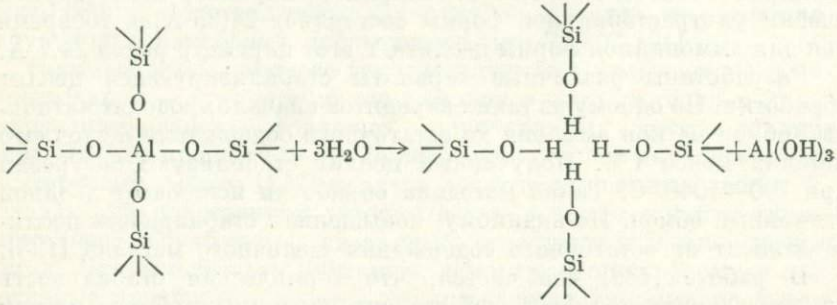
В работе [139] сообщается, что термическая стабильность цеолита Y является функцией степени катионного обмена на ион аммония. Изучение порошковых дифрактограмм позволило сделать вывод, что кристаллическая структура цеолита сохраняется до температуры разрушения; за пределами этой температуры разрушения цеолит кристаллизуется в фазу муллитного типа. Согласно предложенному механизму разложения, ионы щелочного металла (ионы натрия) взаимодействуют со связями Al—O, это ослабляет связи и приводит к образованию алюминия, находящегося в тригональной координации по кислороду, в итоге появляются нестабильные связи Al—O—Al. На образование муллитной фазы указывают экзотермические пики кривой ДТА. Позднее было опубликовано сообщение о том, что образцы с одинаково низким остаточным содержанием натрия обладают повышенной стабильностью в такой же степени, что и образцы, полученные по методике, описанной выше.

Весьма важным фактором является среда, в которой проводят термическую обработку аммонийной формы цеолита. Водородная форма цеолита Y быстро дегидроксилируется при нагревании до 650 °С в инертном газе [140]. Если воду удаляют нагреванием в вакууме, полученный цеолит обладает относительно низкой термостабильностью. При прокаливании цеолита в присутствии паров воды, термостабильность материала значительно возрастает; кристаллическая структура цеолита сохраняется при 1000 °С. Опубликованы также сообщения о том, что 25% атомов алюминия были переведены из тетраэдрических позиций в катионную форму; эту часть атомов алюминия можно удалить из структуры ионным обменом на натрий (0,1 н. раствор NaOH).

Обработка раствором гидроокиси натрия может в действительности вызвать не истинную ионообменную реакцию, а реакцию с каким-то соединением алюминия или растворимым алюминатным соединением. Однако полученная при такой обработке натриевая форма более стабильна, чем исходная натриевая форма цеолита.

Процесс стабилизации описывается следующим механизмом.

Схема 15. Гидролиз алюминия каркаса цеолита [*140*].



Атомы алюминия, находящиеся в тетраэдрических местах каркаса, гидролизуются водой при повышенных температурах. Вслед за гидролизом идет нейтрализация: оставшиеся кислотные гидроксильные группы нейтрализуют промежуточную фазу — гидроокись алюминия.

Гидроксильные группы, образовавшиеся внутри тетраэдра, как и группы цеолита, которые образуются, когда цеолит обрабатывают сильной кислотой, удаляются на последней стадии прокаливания, и при этом, как предполагают, возникают новые связи $\equiv Si-O-Si \equiv$.

Позднее был сделан вывод, что удаление алюминия из тетраэдрических мест каркаса цеолита приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки.

В других вариантах рассматриваемой методики аммонийную форму цеолита Y прокаливают при 500 °С в реакторе с переменной геометрией слоя. Если цеолит прокаливают в тонком слое, чтобы быстро удалить газообразные продукты разложения, аммиак и воду, продукт теряет кристалличность при нагревании до 850 °С и разрушается в гидротермальных условиях. При нагревании цеолита в толстом слое, когда удаление газообразных продуктов тормозится, продукт сохраняет кристалличность до температуры 1050 °С. Более того, цеолит, прокаленный в толстом слое, обнаруживает большую стабильность к гидротермальной обработке. Обработка раствором гидроокиси натрия удаляет алюминий в катионной форме [98].

Продукты термической обработки цеолитов в толстом и тонком слоях были изучены методом ИК-спектроскопии [141]. В спектрах прокаленной в толстом слое аммонийной формы цеолита Y в области валентных колебаний ОН-групп, помимо обычных высоко- и низкочастотной полос при 3650 и 3550 $см^{-1}$, наблюдаются интенсивные полосы при 3700 и 3600 $см^{-1}$. Химический анализ показал, что при обработке разбавленным раствором гидроокиси натрия такого цеолита удаляется 31% исходного алюминия, т. е. приблизительно 17 тетраэдрических атомов алюминия на элементарную ячейку. Кроме того, как показывают рентгенографические данные, постоянная элементарной ячейки прокаленного в толстом слое цеолита уменьшается. Однако в полученном таким образом цеолите остается еще значительное количество натрия (до 31% исходного количества), следовательно, процесс стабилизации заключается не только в удалении натрия.

Из рассмотренных результатов, по-видимому, следует, что прокаливание в присутствии паров воды или аммиака или обоих реагентов способствует получению стабилизированной формы и что стабильность цеолита зависит, по-видимому, от остаточного содержания натрия. Вероятно, самым важным моментом процесса стабилизации является частичное дегидроксилирование при наличии катионных гидроксиалюминиевых соединений на ионообменных местах. Хотя структура стабилизированного цеолита характеризуется дефицитом алюминия, предполагается, что вакантные тетраэдрические места не играют важной роли в механизме стабилизации.

С использованием порошковых дифрактограмм был выполнен анализ кристаллической структуры продуктов, полученных в результате различной термической обработки аммонийной формы цеолита Y. Эти четыре продукта представляли собой: *1*) обычный декатионированный цеолит Y, *2*) аммонийно-алюминиевую форму цеолита Y, *3*) типичный стабилизованный цеолит, полученный по описанной выше методике двойного обмена, и *4*) подвергнутый обмену и термической обработке продукт *3* (табл. 6.13). В табл. 6.14

Таблица 6.13

Состав и свойства цеолита Y [142]

Структура	Состав	a, Å	Средняя длина связи Si, Al–O, Å
1	$Na_9[(AlO_2)_{53}(SiO_2)_{139}]$	24,56	1,69
2	$Na_{0,5}[(AlO_2)_{53}(SiO_2)_{139}]nH_2O$	24,59	1,65
3	$Na_{0,5}[(AlO_2)_{53}(SiO_2)_{139}]$	24,31	1,62
4	Высококремнеземный Y	24,24	1,61

62 *Таблица 6.14*

Размещение атомов и группировок в каркасе и вне каркаса цеолитов [142] [a]

Положение	Число мест				
	Обычный цеолит	Структура *1*	Структура *2*	Структура *3*	Структура *4*
Si, Al	192	176,6	192,0	176,6	192
O (1)	96	74,9	96	96	96
O (2)	96	96	96	96	96
O (3)	96	96	96	71,0	83,5
O (4)	96	96	96	82,6	96
S'_I	32	14,7 Al^{3+}	13,4 Al^{3+}	4,9 AlO(OH)	2,4 AlO(OH)
S'_{II}	32	32 OH^-	15,0 OH^-	—	—
S'_{IV}	16	5,1 Na^+	5,9 NH_4^+	—	—

[a] Обозначения катионных или внекаркасных мест см. в гл. 2.

представлены результаты исследования размещения атомов и группировок в определенных положениях каркаса цеолита и вне каркаса. В структуре *1*, называемой обычным декатионированным цеолитом Y, отсутствует 21 атом O(1) каркаса; 15 тетраэдрически координированных атомов алюминия превращаются в катионы алюминия, локализованные в местах S_I. Эти изменения в структуре протекают без дополнительной обработки водяным паром. Для структуры *2*, полученной обратным обменом аммонийной формы, характерно заполнение всех мест в каркасе цеолита, однако при этом наблюдается избыток катионных соединений алюминия. В структуре *3* (стабилизованный цеолит) отсутствуют 15 атомов алюминия каркаса, а также 25 атомов O(3) и 13 атомов O(4). Для структуры *4* средняя длина связи Si—O составляет 1,610 Å; это означает, что в каркасе цеолита содержится очень небольшое количество атомов алюминия.

В табл. 6.13 приведены параметры элементарной ячейки описанных образцов. Поскольку в структуре *4* все тетраэдрические места в каркасе заняты, можно предположить, основываясь и на расстояниях Si—O, что места, из которых алюминий удален, вновь затем занимаются кремнием. Опыты показали, что реакции стабилизации протекают в гидротермальных условиях, достаточных для транспорта двуокиси кремния.

Однако химический анализ сверхстабильного и высококремнеземного цеолита (структура *4*) свидетельствует, что в обоих образцах содержание SiO_2 и Al_2O_3 по существу одно и то же. В резуль-

тате был сделан вывод, что термическая обработка, приводящая к удалению алюминия из каркаса, вызывает образование нерастворимого полимерного алюминий-кислородного соединения, которое нельзя удалить при обработке $(NH_4)_2SO_4$, используемым при получении структуры 4. Продукты, образующиеся при обработке образцов NH_4Y, были изучены методом ИК-спектроскопии [95, 109]. При обработке NH_4Y водяным паром различной концентрации (вакуум, влажный воздух, самопропаривание * и 100%-ный пар) при 540 и 760 °С получен ряд продуктов с неодинаковой стабильностью [109]. Цеолит Y(Si/Al = 2,1) с содержанием Na_2O, сниженным до $<0{,}2\%$ обменом на NH_4^+, прокаливанием при 540 °С и дополнительным обменом на NH_4^+, был переведен в стабилизованную форму в результате самопропаривания («толстый» слой, статические условия) или обработки 100%-ным паром при 820 °С. Отношение SiO_2/Al_2O_3 в стабилизованной форме соответственно возрастало, а постоянная элементарной ячейки уменьшалась до 24, 24 Å. Увеличение отношения SiO_2/Al_2O_3 было приписано процессу рекристаллизации, который включает миграцию SiO_2 в тетраэдрические вакансии, образовавшиеся при деалюминировании. Источником двуокиси кремния служат те области цеолита, где его структура разрушена.

В ИК-спектрах цеолитов, обработанных при 540 °С водяным паром одной и той же концентрации, имеется полоса поглощения гидроксильных групп при 3650 $см^{-1}$, интенсивность которой возрастает после самопропаривания образца. При обработке образца 100%-ным паром эта высокочастотная полоса поглощения исчезает из спектра и вместо нее появляются 2 новые полосы при 3600 и 3700 $см^{-1}$. Термическая обработка данного продукта приводит к снижению интенсивности полосы поглощения при 3600 $см^{-1}$, приписанной ОН-группам, расположенным около атомов Al, возникающих при гидролитическом деалюминировании.

Изучение ИК-спектров цеолитов в области валентных колебаний гидроксильных групп позволило выявить результаты аналогичной предварительной обработки частично аммонированных форм цеолита Y [95]. В указанной области наблюдается несколько индивидуальных полос поглощения. Цеолит Y, состав элементарной ячейки которого характеризуется формулой $Na_{17}(NH_4)_{38}[(AlO_2)_{55}(SiO_2)_{137}]$, был прокален в «толстом» слое (при самопропаривании) при 560 °С и затем обработан раствором NH_4Cl. Хотя в результате обработки NH_4Cl алюминий не удалялся, однако обработка самопропаренного образца 0,1 н. раствором NaOH приводила к удалению 31% алюминия. Об этом же говорят результаты более ранних работ [140]. Основное отличие

* Обработка паром, выделившимся при нагревании цеолита в открытой или замкнутой системе. — *Прим. перев.*

в ИК-спектрах данных образцов заключалось в том, что интенсивность высокочастотной полосы при 3650 $см^{-1}$ уменьшалась, а интенсивность полосы поглощения при 3600 $см^{-1}$ — увеличивалась. Поскольку обработка образца NaOH не снижала интенсивности полосы при 3600 $см^{-1}$, она не была приписана группировке AlOH. В результате ее отнесли к алюминиевым вакансиям в каркасе. Кроме того, был сделан вывод, что ионы алюминия в местах S_I' и S_{II}' присутствуют в виде поликатионов типа Al^{2+}—O—Al^{2+}. Наличие этих катионов в β-ячейках повышает термическую стабильность цеолита. Появление полос поглощения при 3690—3670 и 3600 $см^{-1}$ вызвано гидролизом алюминия в цеолитах LaY и CaY.

Данные полосы были приписаны структурным некислотным гидроксилам, связанным с вакансиями в решетке цеолита.

Повышенная устойчивость цеолитов к воздействию высоких температур и гидротермальной обработке, характерная для стабилизованных цеолитов, имеет большое значение, потому что эти вещества можно использовать в качестве основы для приготовления цеолитных катализаторов. В патентной литературе уже появилась обширная информация, касающаяся стабилизированных форм цеолитов и методов их получения.

Рост термической и гидротермальной стабильности цеолита связан со сложными структурными и химическими преобразованиями. Продукт, подвергнутый различным обработкам, вероятно, состоит более чем из одной фазы. Однако рост стабильности, по-видимому, связан с удалением алюминия из определенных положений в каркасе, вызванным гидролизом аммонийных форм цеолита. Уменьшение постоянной элементарной ячейки обусловлено удалением атомов алюминия из тетраэдрических мест каркаса и замещением на атомы кремния. Присутствие гидроксильных групп в вакантных тетраэдрических местах не должно было бы приводить к уменьшению параметров элементарной ячейки.

Источником кремния, который транспортируется при повышенных температурах в атмосфере водяного пара, является, вероятно, продукт разложения цеолита. Снижение уровня содержания натрия до весьма малой величины, возможно, не имеет столь большого значения. В результате можно сделать вывод, что процесс стабилизации аммонийной формы цеолита регулируется термическим разложением и дегидроксилированием. По-видимому, он связан с образованием поливалентного катиона, содержащего гидроксильные группы. Вероятно, аналогичные причины приводят к росту стабильности цеолита Y при введении поливалентных ионов редкоземельных элементов Предполагается, что дегидратация и разложение аммонийных форм цеолитов вызывает перемещение части атомов алюминия каркаса в места, находящиеся внутри β-ячеек. Во время такого удаления алюминия из каркаса,

вызванного дегидроксилированием, в каркасе могут присутствовать дефекты; этот вывод подтверждают данные исследования кристаллической структуры цеолита. Последующая гидротермальная обработка может приводить к тому, что двуокись кремния, источником которой является небольшая доля разрушенного цеолита, занимает определенные положения в тетраэдрических вакансиях с восстановлением каркаса цеолита.

Химия процесса стабилизации в аммонийных формах цеолитов, безусловно, связана с химией NH_3, NH_4^+, катионов Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$ и т. д., анионов алюминия и водной окиси алюминия. В табл. 6.15

Таблица 6.15

Некоторые равновесные реакции соединений алюминия в водном растворе [143]

Реакции	lg K
1. $Al(OH)_3 + 3H^+ \cdot aq = Al^{3+} \cdot aq + 3H_2O$ (аморфная)	9,71
2. $Al(OH)^{2+} \cdot aq + H^+ \cdot aq = Al^{3+} \cdot aq + H_2O$ (аморфная)	4,9
3. $Al(OH)_3 + 2H^+ = Al(OH)^{2+} \cdot aq + 2H_2O$ (аморфная)	4,99
4. $Al(OH)_3 = H^+ \cdot aq + AlO_2^- \cdot aq + H_2O$ (аморфная)	—10,66
5. $Al(OH)_3 + H^+ \cdot aq + Al(OH)_2^+ \cdot aq + H_2O$ (аморфная)	0,65
6. $2Al(OH)^{2+} = Al^{3+} + Al(OH)_2^+ \cdot aq$	0,5

суммированы данные по равновесию различных группировок, которые могут принимать участие в процессе стабилизации. В основу приведенных реакций положены результаты, полученные при изучении химии алюминия в водных растворах [143]. Конечно, они не полностью применимы в данном случае, так как необходимо учитывать и присутствие цеолита.

На рис. 6.23 показана связь между концентрацией соединений алюминия в водном растворе и величиной pH. В широком интервале pH стабильным соединением является аморфная гидроокись алюминия. В условиях обработки концентрированным раствором соли аммония (pH $\sim$ 4) наиболее вероятной формой существования внекаркасного алюминия в цеолите являются гидролизованные катионы алюминия или $Al(OH)_3$. Аналогично кислотное окружение в водородной форме цеолита Y способствует образованию катионных соединений алюминия из гидроокиси алюминия.

$Al(OH)^{2+}$ преобладает в H-форме, полученной дегидратацией и разложением гидратированного NH_4-цеолита. В аммоний-

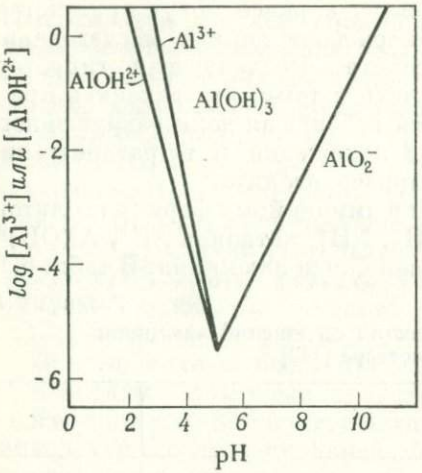


Рис. 6.23. Зависимость концентрации алюминия в виде Al^{3+} или $Al(OH)^{2+}$, находящихся в водном растворе в равновесии с аморфной $Al(OH)_3$, от pH.

ной форме декатионированного цеолита и в присутствии паров воды более благоприятные условия, вероятно, создаются для $Al(OH)_3$. Весьма маловероятно, чтобы анионная форма алюмината присутствовала бы в водородной форме цеолита.

Химия процессов дестабилизации и стабилизации цеолитов и преполагаемый механизм

Химические аспекты процессов декатионирования и стабилизации в общем довольно многочисленны. В данном разделе обобщены данные по двум предполагаемым механизмам реакции, объясняющим наблюдаемые особенности процессов. Эти предложенные механизмы являются, вероятно, чрезвычайно упрощенными, однако их следует рассматривать как попытку выявить различия в стабильности между сверхстабильным и обычным декатионированным цеолитом Y.

Любое объяснение процессов декатионирования и стабилизации различных цеолитов должно учитывать химические, структурные и стехиометрические особенности протекающих реакций. Большинство опубликованных исследований посвящено реакциям с аммонийными формами цеолитов, в особенности с NH_4Y. Можно выделить два основных способа проведения процесса. Для первого характерно то, что разложение аммонийной формы и дегидроксилирование проводят в вакууме или в токе азота, т. е. в условиях, когда летучие продукты (вода и аммиак) удаляются из слоя цеолита. В обычных условиях реакции двух типов должны в значительной степени перекрываться. В реакциях второго типа продукты разложения удерживаются цеолитом; в паровой фазе присутствуют пары воды и аммиак. Это характерно для описанных

выше реакций разложения в толстом слое или при самопропаривании. Кроме того, при проведении паровой обработки пары воды могут дополнительно вводиться в систему.

В результате реакций, проводимых в вакууме или в токе газа, наблюдается дестабилизация, т. е. образование метастабильной декатионированной формы цеолита, содержащей структурные дефекты. Для второго типа явлений характерно образование стабилизированной формы (или структуры с повышенной термодинамической стабильностью) с минимальным содержанием структурных дефектов типа кислородных вакансий. Эти реакции происходят в результате взаимодействия между катионными алюмогидроксильными группами и подвижными кислотными атомами водорода, связанными с атомами кислорода каркаса (см. выше).

Ниже приводятся схемы реакции, которые иллюстрируют стехиометрические изменения составов элементарных ячеек цеолитов. Хотя изображение состава элементарной ячейки несколько громоздко и сложно, оно все же дает возможность интерпретировать стехиометрию с точки зрения структуры цеолита.

Так, например, обычный цеолит NaY, в котором осуществлен 85%-ный обмен натрия на NH_4^+, имеет следующий состав элементарной ячейки: $Na_8(NH_4)_{48}[Al_{56}Si_{136}O_{384}]\cdot 234H_2O$.

Поскольку дегидратация данного цеолита протекает в вакууме или в токе газа, состав элементарной ячейки достигается при отношении H_2O/NH_4^+, равном приблизительно единице. Предполагается, что тетраэдрические атомы алюминия удаляются из каркаса цеолита по реакции с соседними протонами, обладающими кислотными свойствами, с образованием гидроксиалюминиевого катиона и водорода, находящегося на атоме кислорода в виде гидроксильной группы [уравнение (6.6)]. На схеме 16 изображены изменения в стехиометрии элементарной ячейки. Реакция (6.7) является экзотермической, и это может объяснить появление экзотермического пика при 500 °С, наблюдаемого на кривой ДТА аммонийной формы цеолита (рис. 6.19).

Первоначально число атомов алюминия, удаленных из тетраэдрических положений, зависит от доступности мест в содалитовых (или β-) ячейках, по 2 места в каждой. Одна треть общего числа атомов водорода, связанных с каркасом, находится в катионных частицах, образованных примерно 16 атомами алюминия. По мере повышения температуры развивается процесс дегидроксилирования, в результате которого в каркасе появляется 16 тетраэдрических и 32 кислородные вакансии. Количество воды, удаляемой при отщеплении гидроксильных групп, может изменяться от 16 до 32 молекул на каждые 56 атомов алюминия (отношение составляет приблизительно 1/3). Ионообменная емкость, определенная обработкой раствором соли аммония, по идее должна быть равна отношению 32/56 или немного больше 50% исходного

содержания алюминия. Предполагается, что этот продукт (см. схему 16) представляет собой типичный декатионированный цеолит (см. разд. А).

Схема 16. Декатионирование в среде инертного газа или в вакууме

а) $Na_8[NH_4]_{48}[Al_{56}Si_{136}O_{384}]\cdot 234H_2O$

$\sim 350°$ C ↓ дегидратация, деаммонирование

б) $Na_8H_{48}[AlOH^{2+}]_{16}[Al_{40}Si_{136}\square_{16}O_{352}] + 48NH_3 + 16H_2O$

↓ $\sim 500°$

в) $Na_8[AlOH^{2+}]_{16}[Al_{40}Si_{136}\square_{16}O_{352}] + 16H_2O$

$$\gtrless Al-O+NH_4^+\cdot H_2O \longrightarrow \gtrless Al-OH+H_2O+NH_3 \qquad (6.6а)$$

$$\gtrless Al-OH+H_2O \longrightarrow Al(OH)_2^+ + HO-\square\lessgtr \qquad (6.6б)$$

$$Al(OH)_2^+ + HO-\square\lessgtr \longrightarrow AlOH^{2+} + \square\lessgtr + H_2O \qquad (6.6в)$$

При проведении стабилизации цеолита процесс термической обработки протекает в присутствии дополнительного количества паров воды. Этот механизм представлен на схеме 17. В присутствии избыточной воды тетраэдрический алюминий удаляется в результате гидролиза в виде гидроокиси алюминия и образуется тетраэдрическая вакансия, занятая 4 атомами водорода в виде гидроксильных групп. В начальной реакции деалюминирования принимают участие 16 атомов алюминия. После этого или одновременно с реакцией деалюминирования фаза гидроокиси алюминия, реагируя дальше с кислотным водородом, образует гидролизованные катионы алюминия [уравнение (6.9)]. В данном случае не требуется создания дефицита кислорода в каркасе.

Схема 17. Декатионирование аммонийной формы цеолита в избытке водяного пара

а) $Na_8(NH_4)_{48}[Y] + H_2O$

↓ 500° C

б) $Na_8H_{32}[Al(OH)_3]_{16}[Al_{40}Si_{136}(H_4)_{16}O_{384}] + 48NH_3$

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ O-Al^- -O \\ | \\ O \end{array} \overset{NH_4^+ \quad 3H_2O}{\longrightarrow} \begin{array}{c} O \\ H \\ -OH \quad HO- \\ H \\ O \end{array} + Al(OH)_3 + NH_3 \qquad (6.8)$$

$$Al(OH)_3 + 2H^+ \longrightarrow AlOH^{2+} + 2H_2O \qquad (6.9)$$

$$\begin{array}{c} O \\ H \\ Si(OH)_4 + -OH \quad HO- \\ H \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ | \\ O-Si-O \\ | \\ O \end{array} + 4H_2O \qquad (6.10)$$

Конечный продукт — стабилизированный цеолит — имеет такой состав: $Na_8[Al^{2+}OH]_{16}[Al_{40}Si_{152}O_{384}]$. Катионы $Al^{2+}OH$ могут дегидроксилироваться в катионы $[Al—O—Al]^{4+}$.

Следующая стадия процесса стабилизации состоит в замещении групп H_4 в тетраэдрических положениях на кремний из $Si(OH)_4$ [уравнение (6.10)]. Существует два источника возникновения соединения, ответственного за транспорт двуокиси кремния в парах воды при повышенных температурах. Во-первых, такую роль может выполнить окклюдированная аморфная двуокись кремния, образовавшаяся в процессе получения цеолита. Второй источник — небольшое количество разрушенного цеолита. Простой расчет показывает, что для такого дополнительного замещения на кремний и получения требуемого количества двуокиси кремния необходимо только 6 об.% цеолита, т. е. достаточно слоя толщиной $1 \cdot 10^{-2}$ мкм на поверхности типичного кристалла цеолита размером 1 мкм.

Если реакция замещения протекает при повышении температуры в присутствии паров воды, тетраэдрические вакансии исчезают, все тетраэдрические места в каркасе полностью заполняются и отношение Si/Al возрастает. Катионные алюминиевые соединения могут претерпевать дополнительное дегидроксилирование с образованием 2 катионов алюминия, связанных кислородным мостиком [95]. Если замещение кремнием тетраэдрических вакансий не происходит, постоянная элементарной ячейки не уменьшается. Когда же замещение имеет место, постоянная элементарной ячейки становится равной приблизительно 24,5 Å при отношении Si/Al = 3,8.

Механизм деалюминирования был изучен методом ЭПР. Изучение спектра фосфоресценции показало, что содержащиеся в виде микропримесей ионы Fe^{3+} занимают тетраэдрические места в структуре цеолита Y и морденита. Удаление аммиака и дегидроксилирование NH_4Y при температурах выше 400 °С приводит к появлению сигнала ферромагнитного резонанса; в случае Na-формы аналогичный эффект не наблюдается. В результате был сделан вывод, что занимающие тетраэдрические места ионы железа, как и ионы алюминия (схема 17), удаляются из каркаса в виде $Fe(OH)_3$ [144].

Катионный обмен на алюминий и стабилизация цеолитов. В работе [145] сообщается об обмене натрия в цеолите Y на Al^{3+} и ион гидроксония. Ионный обмен проводился с раствором $Al(NO_3)_3$ при 70 °С и комнатной температуре. Таким путем были получены цеолиты с различным содержанием катионов алюминия и протонов; количество способного к обмену алюминия было определено обработкой раствором NaOH. Согласно результатам опытов, алюминий из тетраэдрических положений не удалялся. В итоге был сделан вывод, что присутствие алюминия в катион-

ной форме «не является решающим фактором» при стабилизации цеолита, скорее всего наибольшее значение имеет замещение тетраэдрических атомов алюминия.

Подвижность кислорода в цеолите. При температуре ниже 315 °С подвижность ионов кислорода в каркасной структуре цеолита Y не поддается измерению. При более высокой температуре (>315 °С) подвижность кислорода, определенная методом изотопного обмена (^{18}O) между меченым молекулярным кислородом и цеолитом, возрастает в присутствии катионов Cu^{2+}. По мере увеличения содержания Cu^{2+} до 42% энергия активации обмена снижается с 45 до 23 ккал/моль [146].

Дефектные структуры. Удаление катионов путем восстановления до металла и образования самостоятельной дисперсной фазы металла

Катионы, компенсирующие заряд каркаса цеолита, можно удалить: 1) замещением на способный к разложению катион типа аммония (см. выше) или 2) восстановлением катиона до нульвалентного состояния химическим восстановителем, оставляющим металл, диспергированный в цеолитной структуре, в виде атомов металла или в виде небольших агломератов атомов металла в идеализированном случае. Компенсация заряда при этом должна происходить путем одновременного образования гидроксильных групп на атомах кислорода каркаса, если восстановитель — водород.

Примером служит реакция

$$NiY + H_2 \xrightarrow{300-350^\circ C} HY \cdot Ni^0, \qquad (6.11)$$

В данном случае ионы натрия в цеолите Y вначале обмениваются с солью двухвалентного никеля, в результате образуется никелевая форма цеолита. После дегидратации никелевую форму цеолита обрабатывают водородом при 350 °С, при этом никель восстанавливается до металлического состояния и образуется водородная форма цеолита [147]. Дисперсная металлическая фаза может не стабилизироваться в цеолитной структуре, а диффундировать к поверхности кристалла цеолита и там агломерироваться в небольшие кристаллиты [148, 149]. Появление кристаллитов металла можно наблюдать при помощи порошковых рентгенограмм.

Указанным методом получены различные разновидности цеолитов, содержащие дисперсную металлическую фазу. Способные восстанавливаться металлы, такие, как свинец, медь, серебро, таким образом легко превращаются в дисперсную фазу [150]. Среди других типов химических восстановителей следует отметить окись углерода. Авторы работы [151] сначала ионным обменом

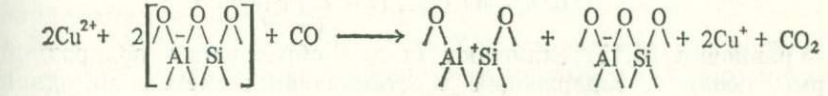
натрия NaX с солью двухвалентной меди получали медную форму цеолита X. После этого восстановление проводили, нагревая цеолит в окиси углерода при 350 °С. В процессе восстановления цвет цеолита менялся от светло-голубого до светло-пурпурного. В ИК-спектре восстановленного цеолита Cu^{2+} Y наблюдаются высоко- и низкочастотная полосы поглощения гидроксильных групп.

Можно также провести восстановление иона металла в цеолите, суспендированном в водном растворе. В качестве восстановителя используется солянокислый гидразин в щелочном растворе. Во время восстановления выделяется азот, а исходный голубой цеолит сначала обесцвечивается, что указывает на образование ионов одновалентной меди, а затем становится темно-красно-коричневым.

Интересен вопрос о сохранении электрического баланса в цеолите при восстановлении окисью углерода. Если восстановление имеет место, окись углерода должна окисляться в CO_2. При полном отсутствии воды это будет достигаться удалением атома кислорода из каркаса цеолита согласно следующей реакции:

$$CO + Cu^{2+}\text{-цеолит} \longrightarrow Cu^{+}\text{-цеолит} + CO_2. \qquad (6.12)$$

Кроме того, вполне возможно, что некоторая часть остаточной воды может давать водород, действующий как восстановитель.



Предложенное уравнение реакции восстановления окисью углерода, по-видимому, малопригодно, поскольку электронейтральность системы, согласно этому уравнению, не сохраняется [151].

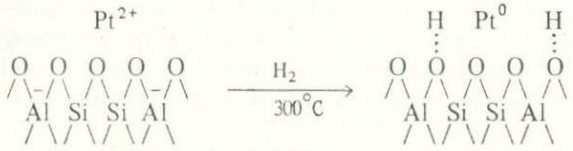
Возможны и более сложные системы металл — цеолит. Так, металлы платиновой группы можно ввести в цеолит катионным обменом с аммиакатными комплексами, а затем восстановить водородом [152]. Ниже приведена типичная схема реакции.

$$Pt(NH_3)_4^{2+} + NaX \longrightarrow Pt(NH_3)_4^{2+}X + Na^{+}, \qquad (6.13)$$

$$Pt(NH_3)_4^{2+}X + H_2 \longrightarrow Pt^{0}\cdot HX + NH_3. \qquad (6.14)$$

Равномерное распределение Pt в цеолите достигается кроме того, термическим разложением (500 °С) комплекса $Pt(NH_3)_4^{2+}$ до катионов Pt^{2+}. Предполагается, что катион Pt^{2+} занимает места S_{II} в больших полостях цеолита, поскольку он слишком велик ($d = 2{,}3$ Å), чтобы занимать места S_I. Восстановление цеолита, содержащего Pt^{2+}, водородом при 300 °С протекает согласно схеме 19 [153].

Схема 19



Общий расход водорода при этом составляет 4H/Pt; 2 атома водорода идут на восстановление и 2 — на последующую хемосорбцию. Установлено, что после обезгаживания при 500 °С хемосорбция водорода приводит к соотношению $H_2/Pt = 2$, что соответствует образованию PtH_2.

Никелевая, медная и серебряная формы синтетических цеолитов типов T и Y восстанавливаются водородом в температурном интервале 280—400 °С [148]. В данных случаях восстановленный металл не способен улетучиваться и водород входит в структуру каркаса в протонированной форме. Восстановление иона металла водородом описывается следующими двумя обобщенными уравнениями:

$$\left.\begin{aligned} &Me^{z+}Z_z^- + z/2H_2\ (\text{газ}) \rightleftarrows z[ZH^+Z^-, Me^0] \\ &\text{и} \\ &[ZH^+Z^-, Me^0] \rightleftarrows [ZH^+Z^-] + [Me]. \end{aligned}\right\} \qquad (6.15)$$

Уравнения (6.15) включают стадии образования водородной формы цеолита, содержащей восстановленный металл в одной цеолитной фазе, и внешней металлической фазы в результате диффузии атомов металла к внешней поверхности с последующей кристаллизацией.

Обратимое поглощение водорода никелевыми формами цеолитов обычно наблюдается при температурах от 280 до 400 °С. Для цеолитов NiY с высокой степенью обмена (Ni_Z 0,79) обратимое поглощение водорода подчиняется общему уравнению

$$S_{H_2} = K\,(P_{H_2})^{1/3}, \qquad (6.16)$$

где S — число молей водорода, поглощенного 1 г цеолита. Изменение энтальпии в реакции составляет — 22 ккал/моль H_2. Для цеолита NiT ($Ni_Z = 0{,}38$) равновесие в реакции не достигается. Цеолит NiY ($Ni_Z = 0{,}61$) поглощает при 350 °С такое же количество водорода, что и цеолит NiT, однако скорость реакции в первом случае меньше. Диффузия никеля и образование его кристаллитов наблюдаются через достаточно длительный промежуток времени. Поглощение водорода медной формой Y(Cu_Z=0,57) протекает стехиометрически и подчиняется следующему уравне-

нию:

$$2Cu^{2+} + H_2 \longrightarrow 2Cu^{+} + 2H^{+}. \qquad (6.17)$$

После обработки цеолита кислородом при 360 °С выделяется вода.

$$2Cu^{+} + 2H^{+} + {}^1/_2O_2 \longrightarrow 2Cu^{2+} + H_2O. \qquad (6.18)$$

Серебряная форма цеолита Y ведет себя подобно медной форме, только в первом случае наблюдается полное восстановление до металлического серебра.

Ионы металлов, способных к восстановлению (Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+}), можно удалить из цеолитов в газовую фазу нагреванием в водороде при повышенных температурах [154]. С увеличением давления паров металла легкость удаления последних из цеолитов возрастает. Так, из ртутной формы цеолита X ($Hg^{2+}X$) металл удаляется при 200 °С, из кадмиевой $Cd^{2+}X$ — при 450 °С, из цинковой $Zn^{2+}X$ — при 600 °С. Порошковые дифрактограммы подтверждают образование дополнительной кристаллической металлической фазы в процессе восстановления Ni^{2+} в цеолите $Ni^{2+}X$.

При изучении магнитных свойств цеолитов NiA, NiX и NiY высказано предположение, что в дегидратированном цеолите NiX ионы Ni^{2+}, расположенные в тетраэдрической координации в β-ячейке, в меньшей степени склонны к восстановлению водородом при ~700 К, чем ионы Ni^{2+}, находящиеся в октаэдрической координации в местах S_I [155].

Ионы Ni^{2+} и Na^{+} в цеолите типа Y восстанавливаются до ионов Ni^{+} и Na_4^{3+} соответственно обработкой парáми щелочного металла [156].

$$Ni^{2+}Z + Na^0 \longrightarrow Na^{+}Z + Ni^{+}. \qquad (6.19)$$

Ионы Ni^{+} и Na_4^{3+} обнаружены методом ЭПР. При восстановлении ионов Na^{+} в цеолитах NaY и NaX образуются соответственно тетраэдрические комплексы Na_4^{3+} и октаэдрические комплексы Na_6^{5+}. Восстановление Ni^{2+} до Ni^{+} в цеолите Y осуществляется NO; при этом образуется ион NO^{+} [157].

$$Ni^{2+}Y + NO \longrightarrow Ni^{+} + NO^{+}. \qquad (6.20)$$

Данные по уменьшению ферромагнетизма никеля после восстановления катионов меди и никеля водородом при 550 °С указывают на образование в цеолите Y сплава Cu—Ni [158].

Состояние платины в цеолите CaY (0,5% Pt) изучалось методом рентгеноспектрального анализа в сочетании с измерениями уширения линий на порошковых дифрактограммах и адсорбции водорода [159]. В результате был сделан вывод, что 60% Pt образует кристаллиты размером 10 Å, сравнительно маленький размер этих кристаллитов позволяет им находиться внутри больших полостей цеолита. Согласно рентгенографическим данным, 40% Pt

образует кристаллиты размером 60 Å. После выдерживания в течение 1 ч в водороде при 1 атм и 100 или 300 °С отношение адсорбированный H/Pt составляет 0,5, что интерпретируется как наличие связи водород — платина, такой вывод согласуется с влиянием обработки водородом на рентгеновские спектры К-края поглощения цеолита, но противоречит другим результатам измерения адсорбции водорода, согласно которым вся нуль-валентная платина находится в атомно-дисперсном состоянии [153].

Е. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ЦЕОЛИТЫ

Степень повреждений, вызываемых нейтронным облучением цеолита типа X, определялась по изменению адсорбции, одновременно проводилось и рентгенографическое исследование цеолитов. Изменения в природе адсорбционных центров, обусловленные облучением, оценивались по адсорбции криптона. Радиационные повреждения обнаруживаются впервые при дозе $6{,}2 \cdot 10^{17}$ нейтрон/см^2; полное разрушение кристаллической структуры — при увеличении дозы до $7 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см^2. Рентгенографические измерения показали, что облучение приводит к сжатию решетки со смещением некоторых атомов относительно своего нормального положения. Этот вывод подтверждают данные об изменении плотности; с увеличением дозы облучения плотность возрастала с 2,0 г/см^3 для исходного цеолита до 2,4 г/см^3 для облученного и полностью аморфизованного продукта [160].

Цеолит типа X, в который обменом вводился ^{141}Pr, был подвергнут нейтронному облучению, после этого продукт захвата нейтрона ^{142}Pr элюировался из цеолита. Цель эксперимента состояла в использовании реакции Сциларда-Чалмерса для получения ^{247}Cm и других изотопов, имеющих большую ценность, но существующих в низких концентрациях в обычных продуктах ядерных реакторов. Цеолит типа X, содержащий ^{141}Pr, облучали потоком тепловых нейтронов ($4 \cdot 10^{23}$—$5 \cdot 10^{23}$ нейтрон/см^2) в течение определенного отрезка времени, от нескольких секунд до 10 мин. В результате последующего элюирования облученного цеолита 10—11 М раствором хлористого лития из цеолита удалялся продукт нейтронного захвата. Элюат содержал около 50% продукта и менее 1% исходного ^{141}Pr. Аналогичные результаты получены с неодимом, эрбием и тулием. Обычно элюировалось 40—60% продукта нейтронного захвата и 1% исходного материала мишени. Большую легкость удаления продукта захвата объясняют тем, что под влиянием энергии отдачи, возникающей в ходе захвата нейтрона, ион лантаноида перемещается из недоступных мест внутри β-ячеек структуры в более доступные центры. В обычных условиях облучения ^{246}Cm равновесный выход ^{247}Cm составляет только 2%. Обогащение, достигаемое при использовании

цеолита, может давать продукт, содержащий около 40% желаемого изотопа кюрия [161].

При γ-облучении цеолита ^{60}Co или облучением рентгеновскими лучами в присутствии кислорода образуются перекисные ионы кислорода O_2^-, связанные с катионами натрия в NaY. Появление этих ионов было установлено при изучении спектров ЭПР. При γ-облучении цеолита в вакууме возникающий центр образуется путем захвата электрона внутри большой полости и делокализации его между 4 катионами Na^+ в местах S_{II}. Этот центр, ответственный за появление розовой окраски при облучении цеолита NaY в вакууме [162, 163], представляет собой ранее описанную группировку Na_4^{3+}, образующуюся при восстановлении цеолита NaY парами щелочного металла [156].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Milligan W. O., Weiser H. B.*, J. Phys. Chem., **41**, 1029 (1937).
2. *Barrer R. M., Bratt G. C.*, J. Phys. Chem. Solids, **12**, 130 (1959).
3. *Smith J. V.*, J. Chem. Soc., **1964**, 3759.
4. *Barrer R. M., Langley D. A.*, J. Chem. Soc., **1958**, 3804, 3811, 3817.
5. *Peng C. J.*, Amer. Mineral., **40**, 834 (1955).
6. *Taylor A. M., Roy R.*, J. Chem. Soc., **1965**, 4028.
7. *Barrer R. M., Bultitude R. W., Kerr I. S.*, J. Chem. Soc., **1959**, 1521.
8. *Kerr P. F., Kulp J. L., Hamilton P. K.*, Rep. No. 3, API Project 49, Columbia Univ., New York, 1949.
9. *Grimm R. E.*, Clay Mineralogy, 2nd Ed., Chap. 9, McGraw-Hill, New York, 1970.
10. *Mumpton F. A.*, Amer. Mineral., **45**, 351 (1960).
11. *Barrer R. M.*, Proc. Roy. Soc., **A167**, 393 (1938).
12. *Koizumi M., Kiriyama R.*, Scientific Reports, (2), Osaka University, 67 (1953); Mineral J., **1**, 36 (1953).
13. *Barrer R. M.*, Ann. Rep. Prog. Chem., **41**, 31 (1944).
14. *Hoss M., Roy R.*, Beitr. Mineralogie U. Petrog., **7**, 389 (1960).
15. *Peterson D. L., Helfferich F., Blytas G. C.*, J. Phys. Chem. Solids, **26**, 835 (1965).
16. *Reeuwijk L. P. van*, Amer. Mineral., **56**, 1655 (1971).
17. *Staples L. W., Gard J. A.*, Mineral. Mag., **32**, 261 (1959).
18. *Aiello R., Barrer R. M.*, J. Chem. Soc., **A**, **1970**, 1470.
19. *Whyte T. E., Jr., Wu E. L., Kerr G. T., Venuto P. B.*, J. Catalysis, **20**, 88 (1971).
20. *Aiello R., Barrer R. M., Davies J. A., Kerr I. S.*, Trans. Farad. Soc., **66**, 1610 (1970).
21. *Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M., Reed T. B., Thomas T. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5693 (1956).
22. *Бергер А. С., Яковлев Л. К.*, Журн. прикл. хим., **38**, 1240 (1965).
23. *Barrer R. M., Denny P. J., Flanigen E. M.*, пат. США 3306922 (1967).
24. *Bennet J. M., Smith J. V.*, Mat. Res. Bull., **3**, 633 (1968).
25. *Breck D. W., Flanigen E. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
26. *Barrer R. M., Denny A. F.*, J. Chem. Soc., **1964**, 4684.
27. *Lamb A. B.*, пат. США 1813 174 1931).
28. *Barrer R. M., Fender B. E. F.*, J. Phys. Chem. Solids, **21**, 1 (1961).
29. *Barrer R. M.*, Trans. Faraday Soc., **40**, 555 (1944).
30. *Breck D. W.*, пат. США 3054657 (1962).

31. *Reeuwijk L. P., van*, Amer. Mineral., **57**, 499 (1972).
32. *Breck D. W.*, неопубликованные данные.
33. *Phinney W. C., Stewart D. W.*, U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 424D, 353 (1960).
34. *Barrer R. M., Vaughan D. E. W.*, Surface Sci., **14**, 77 (1969).
35. *Breger I. A., Chandler J. C., Zubovic P.*, Amer. Mineral., **55**, 825 (1970).
36. *Shepard A. O., Starkey H. C.*, U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 475-D, 89 (1963).
37. *Simonot-Grange M. H., Cointot A., Cruchaudet J.*, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C., **267**, 1300 (1958).
38. *Корыткова Э. Н., Федосеев А. Д.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1925.
39. *Sakurai K., Hayashi A.*, Ser. Rep., Yokohama National University, Sec. II, № I, 69 (152); Amer. Mineral., **38**, 426 (1953).
40. *Leimer H. W., Slaughter M.*, Z. Kristallogr., **130**, 88 (1969).
41. *Eberlein G. D., Erd R. C., Weber F., Beatty L. B.*, Amer. Mineral., **56**, 1699 (1971).
42. *Barrer R. M.*, Trans. Faraday Soc., **45**, 358 (1949).
43. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2950952 (1960).
44. *Flanigen E.*, голландск. заявка 6710729 (1968).
45. *Жданов С. П., Бунтар Н. Н., Егорова Е. Н.*, ДАН СССР, **154**, 419 (1964).
46. *Шишакова Т. Н., Дубинин М. М.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2020.
47. *Ни Л. П., Халапина О. Б., Романов Л. Г.*, ЖНХ, **11**, 1827 (1966).
48. *Kerr G. T.*, Inorg. Chem., **5**, 1537 (1966).
49. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **23**, 243 (1932).
50. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **24**, 227 (1936).
51. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **23**, 421 (1933).
52. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **23**, 51 (1932); *Mourant A. E.*, Mineral. Mag., **23**, 371 (141). (1971).
53. *Hey M. H.*, Mineral. Mag., **23**, 483 (1932).
54. *Simonot-Grange M. H., Cointot A.*, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C., **264**, 1471 (1967).
55. *Barrer R. M., Makki M. B.*, Can. J. Chem., **42**, 1481 (1964).
56. *Weiser H. B., Milligan W. O., Ekholm W. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1261 (1936).
57. *Simonot-Grange M. H., Cointot A., Thrierr-Sorel A.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **12**, 4286 (1970).
58. *Barrer R. M., White E. A. D.*, J. Chem. Soc., **1951**, 1167.
59. *Milton R. M.*, пат. США 2996358 (1961).
60. *Barrer R. M., Baynham J. W.*, J. Chem. Soc., **1956**, 2882.
61. *Milton R. M.*, пат. США 3010789 (1961).
62. *Barrer R. M., Cole G. F., Sticher H.*, J. Chem. Soc., **A**, **1968**, 475.
63. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 3011869 (1961).
64. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2962355 (1960).
65. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2995423 (1961).
66. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США 2911151 (1961).
67. *Milton R. M.*, пат. США 3021253 (1961).
68. *Kerr G. T., Dempsey E., Mikovsky R. J.*, J. Phys. Chem., **69**, 4050 (1965).
69. *Uytterhoeven J., Christner L. G., Hall W. K.*, J. Phys. Chem., **69**, 2117 (1965).
70. *Smith J. V., Bennett J. M.*, Nature, **219**, 1040 (1968).
71. *Angell C. L., Schaffer P. C.*, J. Phys. Chem., **69**, 3463 (1965).
72. *Ward J. W.*, J. Catal., **10**, 34 (1968).
73. *Christner L. G., Liengme B. V., Hall W. K.*, Trans. Faraday Soc., **64**, 1679 (1968).
74. *Eberly P. E., Jr.*, J. Phys. Chem., **72**, 1042 (1968).
75. *Hirschler A. E.*, J. Catal., **2**, 428 (1963).

76. *Ward J. W.*, J. Phys. Chem., **72**, 4211 (1968).
77. *Rabo J. A., Angell C. L., Kasai P. H., Schomaker V.*, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., **63**, 31 (1967).
78. *Uytterhoeven J. B., Schoonheydt R., Liengme B. V., Hall W. K.*, J. Catal., **13**, 425 (1969).
79. *Рабо Дж. А., Энджелл К. Л., Шомейкер В.*, Основы предвидения каталитического действия. Труды IV Международного конгресса по катализу, «Наука», 1970, т. II, стр. 115.
80. *Rabo J. A., Angell C. L., Kasai P. H., Schomaker V.*, Discuss. Faraday Soc., **41**, 328 (1966).
81. *Venuto P. B., Landis P. S.*, Advan. Catalysis, **18**, 259 (1968).
82. *Ward J. W.*, J. Catal., **13**, 321 (1969).
83. *Bolton A. P.*, J. Catal., **22**, 9 (1971).
84. *Smith J. V., Bennet J. M., Flanigen E. M.*, Nature, **215**, 241 (1967).
85. *Hunter F. D., Scherzer J.*, J. Catal., **20**, 246 (1971).
86. *Eberly P. E., Jr., Kimberlin C. N.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 374.
87. *Feins J. R., Mullen P. A.*, «Preprints», Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society Marketing, Houston, Texas, 1970, p. 89.
88. *Kirsch F. W., Lauer J. L., Potts J. D.*, «Preprints», Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society Meeting, Washington D. C., 1971, p. 374.
89. *Ward J. W.*, J. Catal., **11**, 238 (1968).
90. *Moscou L.*, Molecular Sieve Zeolites Advan. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 337.
91. *Rabo J. A., Pickert P. E., Stamires D. N., Boyle J. E.*, Actes Congr. Intern. Catalyse, 2e, Paris, 2: 2055 (1961).
92. *Olson D. H., Dempsey E.*, J. Catal., **13**, 221 (1969).
93. *Gallelot P., Imelik B.*, C. R. Acad. Sci. Ser. B, **271**, 912 (1970); J. Chem. Phys. Physicochem. Biol., **68**, 816 (1971).
94. *Stevenson R. L.*, J. Catal., **21**, 113 (1971).
95. *Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **69**, 359, 373 (1973).
96. *Bolton A. P., Lanewala M. A.*, J. Catal., **18**, 154 (1970).
97. *Cattanach J., Wu E. L., Venuto P. B.*, J. Catal., **11**, 342 (1968).
98. *Kerr G. T.*, J. Catal., **15**, 200 (1969).
99. *Wu E. L., Kuhl G. H., Whyte T. E., Jr., Venuto P. B.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 490.
100. *Геодакян К. М., Киселев А. В., Лыгин В. И.*, ЖФХ, **43**, 201 (1969).
101. *Carter J. L., Lucchesi P. J., Yates D. J. C.*, J. Phys. Chem., **68**, 1385 (1964).
102. *Hattori H., Shiba T.*, J. Catal., **12**, 111 (1968).
103. *Hughes T. R., White H. M.*, J. Phys. Chem., **71**, 2192 (1967).
104. *Uytterhoeven J. B., Jacobs P., Makay K., Schoonheydt R.*, J. Phys. Chem., **72**, 1768 (1968).
105. *Ward J. W.*, J. Catal., **9**, 225 (1967).
106. *Ward J. W.*, J. Catal., **9**, 396 (1967).
107. *Ward J. W.*, J. Catal., **11**, 251 (1968).
108. *Ward J. W., Hansford R. C.*, J. Catal., **13**, 364 (1969).
109. *Scherzer J., Bass J. L*, J. Catal., **28**, 101 (1973).
110. *Hoss H., Roy R.*, Beitr., Mineral. U. Petrogr., **7**, 389 (1969).
111. *Mumpton F. A.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные данные.
112. *Breck D. W.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные данные.
113. *Allenbach C. R., O'Connor F. M.*, пат. США 3506593 (1970).
114. *Wolf F., Fuertig H., Nemitz G.*, Chem. Tech., Leipzig, **19**, 83 (1967).

115. *Thomas J. L., Mange M., Eyraud C.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 443.
116. *Dyer A., Celler W. Z., Shute M.*, Preprints Second International Conference on Molecular Sieve Zeolites. Amer. Chem. Soc., Washington, 1970, p. 742.
117. *Mumbach N. R.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные данные.
118. *Breck D. W., Mumbach N. R.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные данные,
119. *Barrer R. M.*, J. Chem. Soc., **1950**, 2342; Nature, **164**, 112 (1949).
120. *Barrer R. M., Kanellopoulos A. G.*, J. Chem. Soc., **A**, **1970**, 765, 775.
121. *Kerr G. T., Shipman G. F.*, J. Phys. Chem., **72**, 3071 (1968).
122. *Breck D. W.*, J. Chem. Educ., **41**, 678 (1964).
123. *Castor C. R., Milton R. M.*, пат. США 3013987 (1961).
124. *Collins D. W., Mulay L. N.*, Inst. Elec. Electron. Eng. Trans. Mag., **8**, 470 (1968).
125. *Mikovsky R. J., Silvestri A. J., Dempsey E., Olson D. H.*, J. Catal., **22**, 371 (1971).
126. *Barrer R. M., Whiteman J. L.*, J. Chem. Soc., **A**, **1967**, 19.
127. *Beattie I. R.*, J. Chem. Soc., **1957**, 367.
128. *Walton A.*, Chem. Ind. (London), **1970**, 338.
129. *Дэна ДЖ. Д., Дэна Э. С., Палач У., Берман Г., Фрондель К.*, Система минералогии, ИЛ, М., 1950.
130. *Murata K. J.*, Amer. Mineral., **28**, 545 (1943).
131. *DeKimpe C. R., Fripiat J. J.*, Amer. Mineral., **53**, 216 (1968).
132. *Lentz C. W.*, Inorg. Chem., **3**, 574 (1964).
133. *Gotz J., Masson C. R.*, J. Chem. Soc., **A**, 1971, 686.
134. *Kerr G. T.*, J. Phys. Chem., **72**, 2594 (1968).
135. *Pickert P. E.*, пат. США 3640681 (1972).
136. *Jonassen H. B., Hamner G. P., Rigney J. A., Mason R. B., Laurent S. M.*, пат. США 3493518 (1970).
137. *McDaniel C. V., Maher P. K.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 186.
138. *McDaniel C. V., Maher P. K.*, пат. США 3449070 (1969).
139. *Ambs W. J., Flank W. H.*, J. Catal., **14**, 118 (1969).
140. *Kerr G. T.*, J. Phys. Chem., **71**, 4155 (1967).
141. *Jacobs P., Uytterhoeven J. B.*, J. Catal., **22**, 193 (1971).
142. *Maher P. K., Hunter F. D., Scherzer J.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 266.
143. *Parks G. A.*, Amer. Mineral., **57**, 1163 (1972).
144. *McNicol B. D., Pott G. T.*, Chem. Comm., 438 (1970); J. Catal., **25**, 223 (1972).
145. *Wang K. M., Lunsford J. H.*, J. Catal., **24**, 262 (1972).
146. *Antoshin G. V., Minachev Kh. M., Sevastijanov E. N., Kondratjev D. A., Newy Chan Zui*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., **101**, American Chemical Society, Waschington, D.C., 1971, p. 514.
147. *Breck D. W., Castor C. R., Milton R. M.*, пат. США 3013990 (1961).
148. *Riekert L.*, Ber. Bunsengisell, Phys. Chem., **73**, 331 (1969).
149. *Yates D. C. J.*, J. Phys. Chem., **69**, 1676 (1965).
150. *Breck D. W., Milton R. M.*, пат. США 3013982 (1961).
151. *Naccache C. M., Taarit Ben Y.*, J. Catal., **22**, 171 (1971).
152. *Breck D. W., Bukata S. W.*, пат. США 3200082 (1965).
153. *Rabo J. A., Schomaker V., Pickert P. E.*, Proc. Intern. Conf. Catalysis, 3rd, Amsterdam, **2**, 1264 (1964).
154. *Yates D. C.*, J. Phys. Chem., **69**, 1676 (1965).

155. *Egerton T. A., Vickerman J. C.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 69, 39 (1973).
156. *Penchev V., Minchev, Kanazirev V., Tsolovski I.*, Preprints Second International Conference on Molecular Sieve Zeolites, American Chemical Society, Washington, 1970, p. 841.
157. *Kasai P. H., Bishop R. J., Jr.*, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5560 (1972).
158. *Reman W. G., Ali A. M., Schuit G. C. A.*, J. Catal, 20, 374 (1971).
159. *Lewis P. H.*, J. Catal., 11, 162 (1968).
160. *Rees L. V. C., Williams C. J.*, Trans. Faraday Soc., 61, 1481 (1965).
161. *Campbell D. O.*, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6, 103 (1970), Proc. 8th Rare Earth Conf., Reno, Nevada, 1970, p. 448.
162. *Kasai P. H.*, J. Chem. Phys., 43, 3322 (1965).
163. *Stamires D. N., Turkevich J.*, J. Amer. Chem. Soc., 86, 757 (1964).
164. *Delgass W. N., Garten R. L., Boudart M.*, J. Phys. Chem., 73, 2970 (1969).
165. *Buerger M. J.*, Amer. Mineral., 39, 600 (1954).

РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА НА ЦЕОЛИТАХ

Способность природных цеолитов обменивать катионы впервые обнаружена около 100 лет назад. Поскольку ионный обмен на цеолитах протекает достаточно легко, их сразу же стали изучать с точки зрения возможности использования для смягчения воды. Однако кристаллические цеолиты не нашли промышленного применения в качестве водосмягчителей. Вначале для этой цели применяли главным образом синтетические аморфные алюмосиликаты, позднее их заменили органические ионообменные смолы. Тем не менее интерес к цеолитам не пропал, их продолжали изучать, а вскоре начали использовать в различных отраслях промышленности. Так, клиноптилолит — широко распространенный природный цеолит — применяется для селективного выделения радиоактивных ионов из отходов атомной промышленности [2].

Ионообменные свойства различных неорганических обменников и кристаллических силикатов другого типа, таких, как глинистые минералы и фельдшпатоиды, подробно рассмотрены в работе [1].

Большинство цеолитов и фельдшпатоидов обладают трехмерной каркасной структурой, и поэтому параметры их решеток при ионном обмене существенно не изменяются, в то время как глинистые минералы, имеющие слоистую структуру, могут набухать или сжиматься в процессе ионного обмена.

Поведение цеолитов в процессе катионного обмена зависит от следующих факторов:

1) природы катиона, его заряда и размера в дегидратированном и гидратированном состояниях;

2) температуры;

3) концентрации катиона в растворе;

4) природы аниона, ассоциирующего с катионом в растворе;

5) растворителя (в большинстве случаев ионный обмен проводится в водных растворах, хотя иногда используются и органические растворители);

6) структурных особенностей данного цеолита.

Селективность по отношению к отдельным катионам, которую проявляют цеолиты, не укладывается в рамки закономерностей,

установленных для других неорганических и органических ионообменников. Специфический характер ионообменных процессов на цеолитах (селективность по отношению к отдельным катионам, наличие ситового эффекта) обусловлен особенностями их кристаллической структуры. Анализ структуры цеолитов, проведенный за последние годы, позволяет объяснить их различное поведение при катионном обмене.

Обмен катионов в цеолите может резко изменить его стабильность, адсорбционные характеристики, в том числе селективность, а также каталитическую активность и другие важные физические свойства. Поскольку многие из этих свойств зависят от степени обмена на определенный катион, подробные данные о ионообменных равновесиях представляют существенный интерес. К настоящему времени выполнено значительное число исследований процессов ионного обмена на ряде наиболее важных природных и синтетических цеолитов.

А. ТЕОРИЯ ИОННОГО ОБМЕНА

Способы обработки результатов исследования реакций ионного обмена на цеолитах не всегда отличаются ясностью, так как авторы не придерживаются единой системы обозначений [3]. Процесс ионного обмена можно представить следующим уравнением:

$$Z_A B_{(Z)}^{Z_{B^+}} + Z_B A_{(S)}^{Z_{A^+}} \rightleftarrows Z_A B_{(S)}^{Z_{B^+}} + Z_B A_{(Z)}^{Z_{A^+}}, \qquad (7.1)$$

где Z_A, Z_B — заряды обмениваемых катионов A и B, а индексами Z и S обозначены соответственно цеолит и раствор [4].

Эквивалентные доли обмениваемых катионов в растворе и в цеолите определяются следующим образом:

$$A_S = \frac{Z_A M_{AYZ_A}}{Z_A M_{AYZ_A} + Z_B M_{BYZ_B}} = \frac{Z_A M_S^A}{Z_A M_S^A + Z_B M_S^B}, \qquad (7.2)$$

где $A \equiv \dfrac{\text{Число эквивалентов обмениваемого катиона A}}{\text{Общее число эквивалентов катионов в цеолите}}$

M_{AYZ_A} и $M_{BZ_{Z_B}}$ — концентрации электролитов (моляльные) AYz_A и BY_{Z_B} в равновесном растворе; M_S^A и M_S^B — концентрации (моляльные) ионов A и B в равновесном растворе; $(A_Z + B_Z) = 1$ и $(A_S + B_S) = 1$.

Изотерма ионного обмена представляет собой кривую зависимости A_Z от A_S при заданной общей концентрации равновесного раствора и постоянной температуре. Избирательность цеолита по отношению к одному из двух ионов выражается коэффициентом разделения α_B^A, который определяется по уравнению

$$\alpha_B^A = A_Z B_S / B_Z A_S. \qquad (7.3)$$

Если избирательность к иону А выше, $\alpha_B^A > 1$ [3]. Коэффициент разделения зависит от общей концентрации, раствора, температуры и величины A_S. Выбор единиц, в которых выражена концентрация, не влияет на величину α_B^A. На рис. 7.1 показана зависимость между коэффициентом разделения и изотермой обмена.

Если $\alpha_B^A = 1$, обмен является идеальным и подчиняется закону действующих масс. Однако в большинстве случаев изотерма обмена отклоняется от диагональной линии, соответствующей $\alpha_B^A = 1$, что указывает на избирательность по отношению к одному из двух ионов. У большинства неорганических ионообменников изотермы начинаются в левом нижнем углу диаграммы и заканчиваются в правом верхнем углу. Изотермы обмена на цеолитах часто имеют другую форму, что обусловлено недоступностью внутрикристаллических пустот цеолитов для некоторых ионов, а также наличием катионов в тех участках структуры, где обмен произойти не может, т. е. так называемым ионно-ситовым эффектом. При этом изотерма заканчивается на диаграмме в точке, где степень обмена меньше 1.

Изотермы катионного обмена на цеолитах можно разделить на 5 типов, все они показаны на рис. 7.2. Кривая *а* — цеолит проявляет селективность по отношению к иону А ($\alpha_B^A > 1$), изотерма проходит над диагональю. Кривая *в* ($\alpha_B^A < 1$) — изотерма расположена под диагональю. Очень часто селективность зависит от степени обмена, и в этом случае (кривая *б*) изотерма имеет S-образную форму. Кривая *г* — вследствие ионно-ситового эффекта полный обмен не достигается, $x_{макс} < 1$. Необычная форма изотермы с петлей гистерезиса (*д*) наблюдается в том случае, когда обмен приводит к образованию двух фаз цеолитов.

Указанные семейства изотерм можно использовать для построения эмпирического ряда селективности обмена. Однако, поскольку селективность обычно зависит от степени обмена, такой ряд в лучшем случае может служить для качественной оценки избирательности обмена.

Рациональный коэффициент селективности K_B^A учитывает заряд ионов Z_A и Z_B

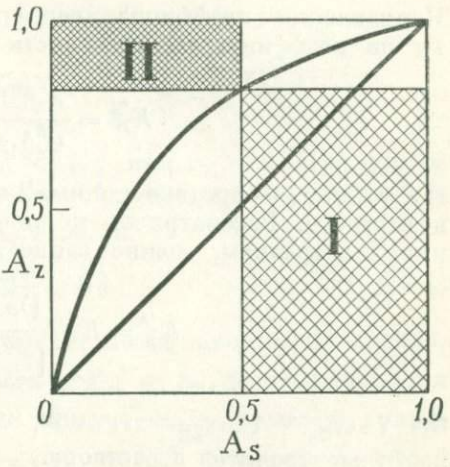
$$K_B^A = \frac{A_Z^{Z_B} B_S^{Z_A}}{B_Z^{Z_A} A_S^{Z_B}}. \qquad (7.4)$$

Если валентности ионов одинаковы ($Z_A = Z_B$), то $K_B^A = (\alpha_B^A)^{Z_A}$. Для одновалентных ионов $K_B^A = \alpha_B^A$. При $Z_A \neq Z_B$ получаем

$$[\alpha_B^A]^{Z_A} = K_B^A \left(\frac{A_Z}{A_S}\right)^{Z_A - Z_B}. \qquad (7.5)$$

Рис. 7.1. Расчет коэффициента разделения α_B^A реакции обмена по изотерме обмена. Как следует из рисунка, величина α_B^A определяется отношением площади I к площади II:

$$\alpha_B^A = \frac{A_Z B_S}{B_Z A_S} = \frac{I}{II}.$$



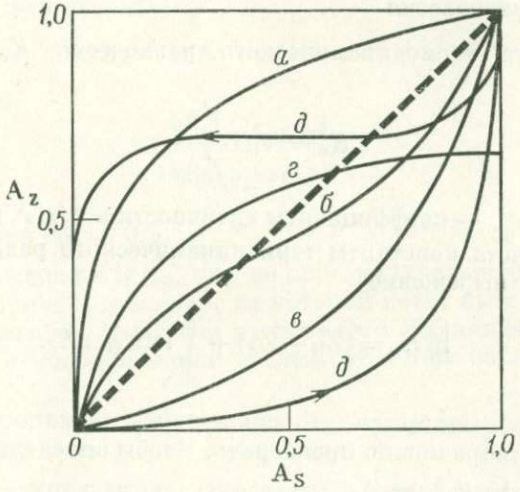


Рис. 7.2. Типы изотерм ионного обмена для реакции

$$A_S + B_Z \rightleftarrows A_Z + B_S.$$

Приведены 5 типов изотерм, показывающих: *а*) избирательность цеолита к катиону А при всех степенях обмена; *б*) изменение знака избирательности катиона А при увеличении степени обмена; *в*) избирательность цеолита к катиону В при всех степенях обмена; *г*) неполноту обмена (хотя цеолит вначале проявляет избирательность к катиону А). Степень обмена $x_{макс} < 1$, где x — отношение числа эквивалентов катиона В в цеолите к числу грамм-эквивалентов Al в цеолите; *д*) гистерезис, который может быть результатом образования двух цеолитных фаз.

Исправленный коэффициент селективности $K_B'^A$ учитывает поправку на коэффициенты активности ионов в равновесном растворе

$$K_B'^A = \frac{A_Z^{Z_B} \cdot B_S^{Z_A}}{B_Z^{Z_A} \cdot A_S^{Z_B}} \frac{\gamma_B^{Z_A}}{\gamma_A^{Z_B}}, \qquad (7.6)$$

где γ_B и γ_A — средние ионные коэффициенты активности ионов в растворе. Рассматривая компоненты раствора как растворенные электролиты, можно записать

$$K_B'^A = K_B^A \frac{\left[\gamma_{\pm BY_{Z_B}}^{(Z_B+1)}\right]^{Z_A}}{\left[\gamma_{\pm AY_{Z_A}}^{(Z_A+1)}\right]^{Z_B}}, \qquad (7.7)$$

где $\gamma_{\pm AY_{Z_A}}$ и $\gamma_{\pm BY_{Z_B}}$ — средние моляльные коэффициенты активности электролитов в растворе.

Константа равновесия

Константа термодинамического равновесия K_a выражается уравнением

$$K_a = K_B'^A \frac{f_{A(Z)}^{Z_B}}{f_{B(Z)}^{Z_A}}, \qquad (7.8)$$

где $f_{A_{(Z)}}$ и $f_{B_{(Z)}}$ — коэффициенты активности ионов A и B в цеолите.

Для расчета константы термодинамического равновесия [5, 6] используют выражение

$$\ln K_a = (Z_B - Z_A) + \int_0^1 \ln K_B'^A \, dA_Z. \qquad (7.9)$$

При этом предполагается, что изменениями активности воды в цеолите и в растворе можно пренебречь. Чтобы определить K_a, строят зависимость $\lg K_B'^A$ от A_Z, известную под названием «зависимость Килланда» [7]. Второй член правой части уравнения (7.9) вычисляется графически путем интегрирования площади под кривыми на полученном графике. Первый член $Z_B - Z_A$ — разность между зарядами двух катионов.

Коэффициенты активности ионов $A^{Z_{A^+}}$ и $B^{Z_{B^+}}$ в цеолите находят по формулам

$$\ln f_{A(Z)}^{Z_B} = -(Z_A - Z_B) B_Z - \int_{K^0}^{K} B_Z \cdot d \ln K_B'^A \qquad (7.10)$$

и

$$\ln f_{B(Z)}^{Z_A} = -(Z_A - Z_B)\,A_Z + \int_{K^1}^{K} A_Z \cdot d \ln K_B'^A,$$

где $K^0 = K_B'^A$ при $B_Z = 0$, а $K' = K_B'^A$ при $B_Z = 1$. При обмене одновалентных катионов ($Z_A = Z_B = 1$) обычно выполняется линейная зависимость $\lg K_B'^A$ от A_Z и тогда

$$\lg K_B'^A = 2CA_Z + \lg K_B^A. \qquad (7.11)$$

Угловой коэффициент $2C$ называется коэффициентом Килланда. Кривые, выражающие зависимость $\lg K_B'^A$ от A_Z, делятся на 3 типа (рис. 7.3) [8, 9]. Если $d \lg K_B'^A/dA_Z$ равен нулю, зависимость описывается кривой *1* и при $f_{A(Z)}/f_{B(Z)} = 1$ $K_a = K_B'^A$. В случае линейной зависимости (кривая *2*) $d \lg K_B'^A/dA_Z$ — величина постоянная, и K_a определяется по формуле

$$\lg K_a = \lg K_B'^A + C(1 - 2A_Z). \qquad (7.12)$$

В этом случае

$$\begin{aligned} \lg f_{A(Z)} &= CB_Z^2, \\ \lg f_{B(Z)} &= CA_Z^2 \end{aligned} \qquad (7.13)$$

и $K_a = K_B'^A$ при $A_Z = 0{,}5$.

Если производная $d \lg K_B'^A/dA_Z$ не постоянна, зависимость может иметь вид, например, кривой *3*, на которой могут быть максимумы или точки перегиба. Такой вид зависимости Килланда объясняют присутствием в ионообменнике различных типов обменных центров [4].

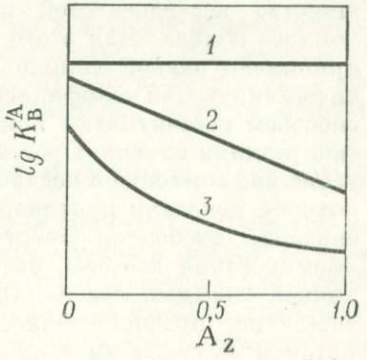


Рис. 7.3. Типичные зависимости $\lg K_B'^A$ от степени обмена A_Z [8,9].

Обмен между одновалентными ионами

Если осуществляется обмен между одновалентными ионами, изотермы зависимости A_Z от A_S почти не зависят от ионной силы раствора, поскольку

$$K_B'^A = \frac{A_Z B_S}{B_Z A_S} \cdot \frac{\gamma^2_{\pm BY}}{\gamma^2_{\pm AY}} \tag{7.14}$$

является постоянной величиной при постоянной A_Z.

В разбавленном растворе отношение активностей близко к единице и

$$K_B'^A = \frac{A_Z B_S}{B_Z A_S} = \alpha_B^A. \tag{7.15}$$

При обмене одновалентного катиона на двухвалентный

$$K_B'^A = \frac{A_Z B_S^2}{B_Z^2 A_S} \cdot \frac{\gamma^4_{\pm BY}}{\gamma^3_{\pm AY_2}} \tag{7.16}$$

и

$$K_a = K_B'^A \frac{f_{A(Z)}}{f^2_{B(Z)}}. \tag{7.17}$$

Отношение $\frac{B_S^2 \gamma^4_{\pm BY}}{A_S \gamma^3_{\pm AY_2}}$ постоянно, так как $K_B'^A$ однозначно задается величиной A_Z [5]. Если отношение коэффициентов активности в растворе близко к единице, то оба отношения, M^2_{BY}/M_{AY_2} и B_S^2/A_S, постоянны. Однако изотермы обмена, которые являются функцией отношения B_S/A_S, зависят от общего содержания катионов в растворе, поэтому при обмене одновалентного катиона на двухвалентный форма изотермы меняется с изменением общего содержания катионов в растворе [5].

Иногда по ряду причин, в частности из-за недоступности некоторых катионов для обмена или вследствие ионно-ситового эффекта по отношению к крупным катионам, полный обмен не достигается ($x_{макс} < 1$, изотерма типа *г*). В этих случаях большинство исследователей прибегают к нормированию изотерм ионного обмена. Для этого максимальную степень обмена ($x_{макс}$) принимают равной единице, а каждую точку изотермы умножают на нормирующий коэффициент $f_N (f_N = 1/x_{макс})$. После этого обычным способом рассчитывают константу равновесия и свободную энергию реакции обмена. Правильность указанного метода была поставлена под сомнение в недавно опубликованной работе [10], авторы которой показали противоречивость получаемых таким способом значений свободной энергии. Они предложили другой метод нормирования изотерм, позволяющий сравнивать образцы с различной степенью обмена. Основу прежнего метода нормирования составляет предположение, что остаточные катионы в цеолите, которые не способны к обмену, не влияют на обменные равнове-

сия. Однако в некоторых цеолитах, таких, как X и Y, катионы распределены по различным центрам (гл. 2), причем степень заселенности отдельных центров зависит от типа катиона. Поэтому распределение последних по различным центрам существенным образом сказывается на уменьшении общей энергии системы при обмене. В результате остаточные катионы в структуре цеолита, не подвергающиеся ионному обмену, могут оказывать влияние на ионообменные равновесия, которое необходимо учитывать.

Нормирование коэффициента селективности вносит дополнительный член в уравнение для вычисления коэффициентов активности ионов в цеолите [10].

Интегрирование $\lg K'^{A}_{B}$ по dA_Z можно проводить только после нормирования изотерм. Сравнение термодинамических величин, полученных по уравнению Гейнса — Томаса, а также по исправленному уравнению (табл. 7.1), позволяет выявить заметные рас-

Таблица 7.1

Термодинамические данные для обмена ионов $C_2H_5NH_3^+$ и $C_3H_7NH_3^+$ в цеолите типа Y [10]

Ион	Температура, К	$\Delta G°$, Дж/моль		$\Delta H°$, Дж/моль	
		а	б	а	б
$C_2H_5NH_3^+$	277	142	1480	9614	1480
	328	—924	1626	565	—5137
$C_3H_7NH_3^+$	277	706	1643	17849	1643
	328	—1108	1643	3340	—5488

[а] Расчет по уравнению нормирования Гейнса и Томаса.
[б] Расчет по исправленному уравнению Гейнса и Томаса.

хождения. Кроме того, из приведенных в таблице данных видно, что величины энтальпии ΔH^0, рассчитанные по исправленному уравнению, согласуются с той последовательностью тепловых эффектов, которая получается из сопоставления изотерм обмена.

Б. ИОНООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В опубликованных ранее работах, например [11], дается качественное описание процесса катионного обмена в цеолитах. Причем уже в первых публикациях сообщается о существовании ионно-ситового эффекта. Так, катионы натрия в природном анальциме обменивались на рубидий (радиус 1,48 Å) и не обменивались на

цезий (радиус 1,65 Å). Впоследствии было проведено детальное изучение катионообменных свойств природных (анальцим, шабазит, клиноптилолит, эрионит, филлипсит и стильбит) и синтетических (A, X, Y, а также T, P и KF) цеолитов. Различное поведение этих цеолитов при ионном обмене обусловлено особенностями их структуры, мест локализации катионов и распределения катионов.

Ионообменная емкость

Предельная ионообменная емкость цеолитов зависит от их химического состава: выше всего она у цеолитов с низким отношением SiO_2/Al_2O_3 (табл. 7.2). Если обмен осуществляется в вод-

Таблица 7.2

Ионообменная емкость различных цеолитов

Цеолит	Si/Al	Емкость, мэкв/г			
		безводный цеолит		гидратированный цеолит	
		порошок	таблетки с 20% связующего [a]	порошок	таблетки с 20% связующего [a]
Шабазит	2	5		3,9	
Морденит	5	2,6		2,3	
Эрионит	3	3,8		3,1	
Клиноптилолит	4,5	2,6		2,2	
Тип A	1	7,0	5,6	5,5	4,4
Тип X	1,25	6,4	5,1	4,7	3,8
Тип Y	2,0	5,0	4,0	3,7	3,0
Тип T	3,5	3,4		2,8	

[a] См. гл. 9.

ных растворах, действительная величина предельной катионообменной емкости может отличаться от расчетной из-за присутствия примесей, встречающихся в природных образцах, или из-за изменения химического состава. Величина ионообменной емкости в расчете на единицу веса изменяется в зависимости от обменного катиона.

Определение ионообменной емкости цеолитов представляет собой только часть экспериментального исследования, которое проводится для получения данных, характеризующих ионообменное равновесие. Подробно рассмотреть весь имеющийся фактический материал не представляется возможным, и все известные

автору результаты изучения ионообменных равновесий сведены в табл. 7.3—7.14. В этих таблицах коэффициент $K_B^{'A}$ [уравнение (7.6)] для краткости обозначается K'. Некоторые данные, приведенные в этих таблицах, используются при последующем обсуждении.

Ионообменные свойства цеолита А

Цеолит типа А проявляет двойной ионно-ситовой эффект. Во-первых, его β-полости доступны только для катионов небольшого размера, которые могут туда проникать через одинарные 6-членные кольца. Во-вторых, крупные органические катионы (например, тетраметиламмоний) не могут пройти сквозь 8-членные кольца в α-полости. Каждая псевдокубическая элементарная ячейка цеолита А обычно состоит из 24 тетраэдров $(Al, Si)O_4$ и содержит 12 одновалентных ионов (см. гл. 2). Обнаружено, что некоторые образцы цеолита А окклюдируют в β-полостях до 1 иона Na^+ вместе с компенсирующим анионом, вероятно AlO_2^-. Содержание избыточных ионов натрия, расположенных в β-полостях цеолита А, не превышает 1 катиона Na^+ на β-полость [9, 12, 13]. При этом общее число катионов увеличивается до 13 на элементарную ячейку. Поэтому действительная величина ионообменной емкости цеолита, содержащего $(12 + x)$ катионов натрия в расчете на элементарную ячейку (где $0 < x < 1$), зависит от природы катиона, на который замещается натрий [9]. Поскольку серебро ($r = 1{,}26$ Å) способно обмениваться со всеми ионами Na^+, в том числе и прочно удерживаемыми в β-полостях, при обмене натрия на серебро можно определить предельную величину ионообменной емкости. Ион Tl^+ ($r = 1{,}40$ Å) не может проникнуть сквозь 6-членные кольца в β-полости, поэтому ионы таллия способны обменять не больше чем 12 ионов натрия в расчете на элементарную ячейку.

Исследования ионообменных равновесий на цеолите А проводились в основном на примере обмена одно- и двухвалентных ионов. Попытки обменять ионы трехвалентного церия оказались неудачными [14]. Данные по ионообменному равновесию собраны в табл. 7.3. При проведении расчетов использовалось предположение о том, что в α-полостях элементарной ячейки содержится 12 катионов. Избыточное содержание натрия при этом не учитывалось. На рис. 7.4. показаны изотермы ионного обмена и коэффициенты селективности.

Обмен натрия на литий протекает на двух типах обменных центров. Вплоть до степени обмена $Li_Z = 0{,}35$ этот процесс не зависит от температуры, однако при более глубоком обмене отчетливо наблюдается температурная зависимость [15]. На изотерме обмена имеется при $Li_Z = 0{,}35$ точка перегиба, которая, правда, не показана на рис. 7.4.

Катионный обмен на цеолите А

Реакция обмена	Концентрация раствора, н.	t, °C	Тип изотермы (рис. 7.2)	$x_{макс}$ [а]	lg K' [б] $A_Z = 0{,}2$	lg K' [б] $A_Z = 0{,}5$	Характер зависимости lg K' от A_Z	$\Delta G°_{298}$, кал/г-экв	$\Delta H°$, кал/г-экв	ΔS_{298}, энтр. ед./г-экв	Литература	Номер рисунка	Дополнительная литература
$Na^+ \rightarrow Li^+$	0,1 М	25	*в*	1,0	—0,8	—0,95	Линейный	1300	2260	3,2	12	7.4, *а*	14, 15, 20—22
$Na^+ \rightarrow K^+$	0,1 М	25	*б*	1,0	+0,1	—0,1	»	+140	—2390	—8,4	12	7.4, *б*	14, 20—23
$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	0,2	25	*в*	1,0							14		20—22
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	0,1 М	25	*г*	0,45	0	—1,6 [в]	»	+1980 [в]	—3800 [в]	—19,3	12	7.4, *в*	8, 14, 23
$Na^+ \rightarrow Rb^+$	0,1 М	25	*г*	0,68	—0,1	—0,5	»	+680	—2550 [в]	—10,8	12		14, 21, 22
$Na^+ \rightarrow Ag^+$	0,1	25	*а*	1,0	+3,2	+2,9	»	—3930	—2780	3,9	13		9, 14
$Na^+ \rightarrow Tl^+$	0,1	25	*а*	1,0	+1,6	+1,6	»	—2320			13	7.4, *г*	9, 20
$Na^+ \rightarrow 1/2\ Ca^{2+}$	0,1	25	*а*	1,0	+2,1	+1,6	»	—733	+2700	11,5	13	7.4, *д*	9, 12, 14, 20
$Na^+ \rightarrow 1/2\ Sr^{2+}$	0,1	25	*а*	1,0	+2,7	+2,6	Нелинейный	—1010	+500	5,1	13		20, 24
$Na^+ \rightarrow 1/2\ Ba^{2+}$	0,1	25	*а*	1,0	+2,6	+2,1	Линейный	—1168	0	3,9	13		13, 16, 20
$Na^+ \rightarrow CH_3NH_3^+$	0,5	100	*г*	0,43							9		
$Na^+ \rightarrow C_2H_5NH_3^+$	0,5	100	*г*	0,29							9		
$Na^+ \rightarrow n\text{-}C_3H_7NH_3^+$	0,5	100	*г*	0,12							9		
$Na^+ \rightarrow 1/2\ Cd^{2+}$	0,1	25	*а*	1,0				—1090	6230	14,3	17		
$Na^+ \rightarrow 1/2\ Zn^{2+}$	0,1	25	*а*	1,0				—871	3680	15,6	17		
$Na^+ \rightarrow 1/2\ Ni^{2+}$	0,1	25	*а*	0,8 [г]				70			17		
$Na^+ \rightarrow 1/2\ Co^{2+}$	0,1	25	*а*	0,89				—249	6230	21,7	17		

[а] Максимальная степень обмена, достигнутая в этих условиях: $x_{макс} = \frac{\text{Обмененный катион, экв}}{\text{Al в цеолите, г-атом}}$.

[б] Вычислено из графиков, взятых из оригинальных работ.

[в] Для расчета использовалась приведенная обменная емкость $x/x_{макс}$, где $x_{макс} = 1$.

[г] Разрушается при температурах выше 70 °С; действительная степень обмена $Ni_Z = 0{,}6$.

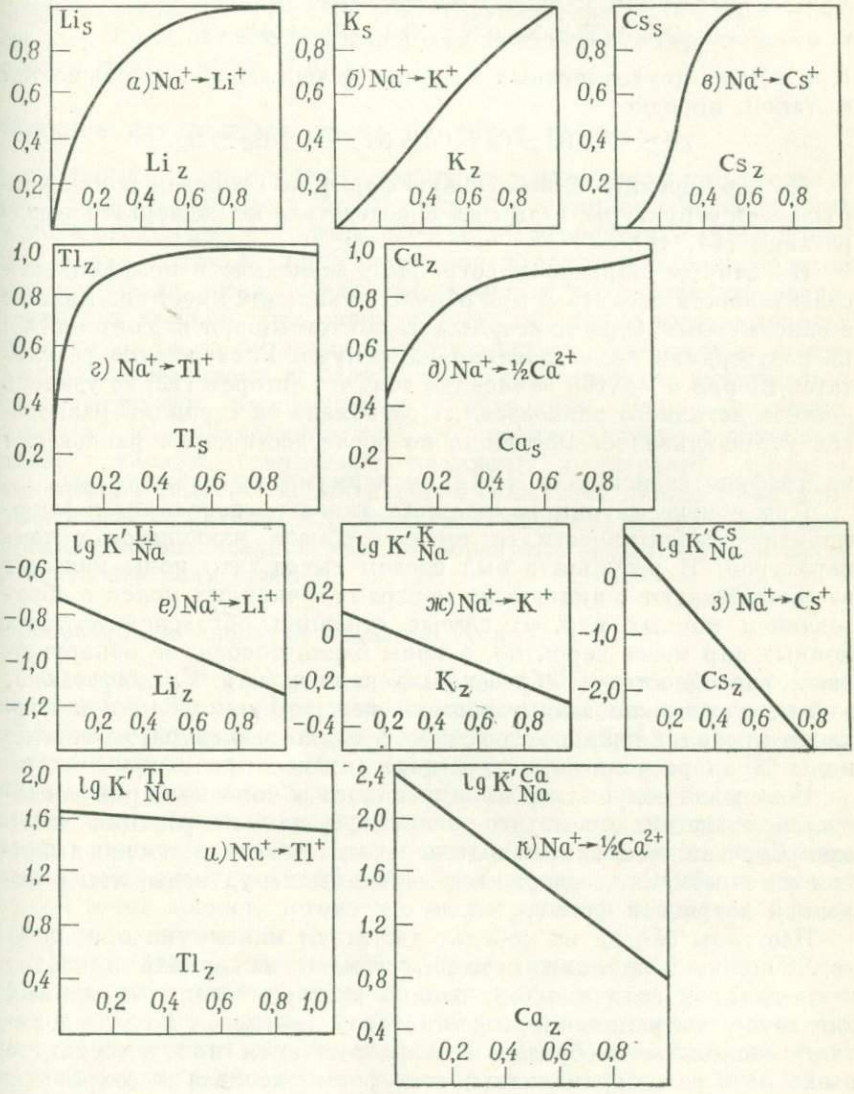


Рис. 7.4. Ионный обмен на цеолите А.

— *в* — изотермы обмена при 25 °С в 0,1 м растворе, обмен неполный [12]; *г*, *д* — изотермы обмена при 25 °С в 0,1 н. растворе [13]; *е* — *к* – зависимость исправленных коэффициентов селективности от степени обмена.

Для цеолита А установлен [14] следующий порядок уменьшения селективности обмена одновалентных катионов:

$$Ag > Tl > Na > K > NH_4 > Rb > Li > Cs.$$

При обмене двухвалентных катионов селективность уменьшается в таком порядке:

$$Zn > Sr > Ba > Ca > Co > Ni > Cd > Hg > Mg.$$

Перевод цеолита А в бариевую форму не сопровождается разрушением структуры, если BaA впоследствии не подвергать дегидратации [14, 16].

По данным Баррера и сотр. [12], зависимость коэффициента селективности цеолита А при обмене на кальций имеет вид кривых с максимумами. Однако результаты опытов Шерри и Уолтона [13] не подтвердили существования максимума. Расхождение результатов Шерри и Уолтон объясняют тем, что авторам [12] не удалось достичь истинного равновесия. При обмене на стронций равновесие устанавливалось медленно, но после достижения равновесия на графике зависимости $\lg K'^{Sr}_{Na}$ максимума не наблюдалось.

При обмене натрия на кальций характер зависимости коэффициента селективности от степени обмена изменяется с температурой. В результате был сделан вывод, что ионы кальция взаимодействуют с анионными центрами 6-членных колец с образованием ионных пар. В случае стронция образование таких ионных пар менее вероятно, а ионы бария вообще не обнаруживают способности к образованию ионных пар. Следовательно, электростатические взаимодействия между ионами бария и каркасом проявляются довольно слабо, и полностью гидратированные ионы бария располагаются в α-полостях цеолита А.

Изменение энтропии реакции ионного обмена на барий согласуется с выводом о том, что в процессе данной реакции часть адсорбированной цеолитом воды переходит в раствор, так как в каждой α-полости BaA содержится меньше молекул воды, чем в исходной натриевой форме.

Изотермы обмена на кобальт достигают максимума при $A_Z = 0{,}89$. Экстраполяция изотермы обмена на никель приводит к предельной величине 0,8, однако экспериментальных данных для такой экстраполяции недостаточно. Никелевая форма цеолита А нестабильна: образцы NiA разрушаются при температуре выше 70 °С, в то время как другие формы цеолита А сохраняют устойчивость вплоть до 750 °С. Низкую термостойкость NiA можно объяснить, исходя из представлений теории поля лигандов. После дегидратации октаэдрическая координация катиона становится запрещенной. Вместе с тем тетраэдрическая конфигурация оказывается более устойчивой у катионов кобальта, чем у никеля [17].

Изотермы ионного обмена цеолита А для различных катионов, а также зависимости значений исправленных коэффициентов селективности от степени обмена [уравнение (7.10)] приведены на рис. 7.4. Соответствующие термодинамические характеристики содержатся в табл. 7.3.

Влияние комплексных ионов на обмен цеолита А

Данные о зависимости ионообменных равновесий на цеолите А от природы аниона и от присутствия комплексообразователей весьма ограниченны. Авторы работы [18] исследовали обмен ионов кальция, кадмия и цинка в растворах различных электролитов и разработали метод определения констант ионообменного равновесия для комплексных анионов, который, кроме того, позволяет рассчитать число лигандов в образующихся комплексных соединениях. Установлено, что коэффициент селективности уменьшается с возрастанием концентрации электролита. Резкое снижение селективности объясняется тем, что, взаимодействуя с обменивающимся катионом (например, кадмием), электролит образует анионный комплекс. Селективность снижается также из-за участия в обмене катиона электролита. В качестве метода декатионирования использовалась реакция образуется нерастворимой соли, в частности соли серебра.

Ионообменные свойства цеолитов X и Y

Цеолиты X и Y являются идеальными объектами для изучения катионного обмена. Они способны обмениваться с самыми разнообразными катионами, в том числе с комплексными и с крупными органическими катионами, и могут окклюдировать соли. На примере этих цеолитов отчетливо видно, как структурные особенности (положение и распределение катионов, заряд каркаса, упорядоченность расположения алюминия) влияют на характер катионообменных реакций. Минерал фожазит не был изучен с этой точки зрения, потому что он встречается в природе в ничтожных количествах.

Цеолит типа X, как правило, содержит около 86 катионов на элементарную ячейку, которые могут занимать до 5 различных мест в гидратированном каркасе. Поэтому селективность цеолита зависит от степени катионного обмена [19]. Некоторые данные по ионообменным равновесиям приведены в табл. 7.4 и на рис. 7.5—7.9. Селективность замещения одновалентных катионов при степени обмена до 40% снижается в ряду

$$Ag \gg Tl > Cs > Rb > K > Na > Li,$$

что соответствует заполнению наиболее доступных катионных центров S_{III} или S_{IV} в больших полостях цеолитов. При степени

Таблица 7.4

Катионный обмен на цеолите X (25 °C)

Реакция обмена	Концентрация раствора, н.	Тип изотермы (рис. 7.2)	$x_{макс}$ [а]	lg K' [б]		Характер зависимости lg K' от A_Z	$\Delta G°_{298}$, кал/г-экв	$\Delta H°$, кал/г-экв	Литература	Номер рисунка	Дополнительная литература	Примечание
				$A_Z = 0{,}2$	$A_Z = 0{,}5$							
$Na^+ \rightarrow Li^+$	0,1 М	*в*	1,0	—0,7	—1,0	Линейный	1350	1790	6		25	е
	0,1	*в*	1,0	—0,75	—0,8	Нелинейный	1600		19			ж
$Na^+ \rightarrow K^+$	0,1 М	*б*	1,0	+0,5	+0,1	Линейный	—190	—1250	6		25	е
	0,1	*б*	1,0	+0,2	—0,05	»	140		19	7.5, *а*		ж
$Na^+ \rightarrow Rb^+$	0,1 М	*г*	0,65	+1,5 [в]	+1,0	»	—1300	—1500	6		25	е
	0,1	*г*	0,8 [з]	+0,6 [в]	—0,1	»	140		19			ж
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	0,1 М	*г*	0,65	+1,5 [в]	+0,5	»	—780	—1660	6		24, 25	е
	0,1	*г*	0,8	+0,6 [в]	+0,2	Нелинейный	87		19	7.5, *б*		ж
$Na^+ \rightarrow Ag^+$	0,1	*а*	1,0	+1,9	+1,9	»	—2520		19		25	ж
$Na^+ \rightarrow Tl^+$	0,1	*а*	1,0	+1,9	+1,6	»	—1840		19	7.5, *в*	25	ж
$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	0,05 [г]	*г*	0,62						25		26	
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$	0,1 М	*а*	1,0	+0,8	+1,2	»	—160		6			е
	0,1	*а*	1,0	+1,6	+1,1	»	—320	1200	30	7.7, *а*	24, 27	ж
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$	0,1 М	*а*	1,0	+0,09	+2,1	»	—710		6		24	е
	0,1	Особый [д]	1,0	+2	+1,5	»	—740	530	30	7.8, *а*		ж
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ba^{2+}$	0,1 М	*г*	0,74	+1,5 [в]	+2,0	»	—1130		6		28	е
	0,1	*г*	0,8	+3,0 [в]	+2,7	»	—1310	—430	30	7.7, *в*		ж
$Na^+ \rightarrow {}^1/_3Ce^{3+}$	0,5	*г*	0,8	+2,3 [в]	+1,8	»	—2300		27		24	е
$Na^+ \rightarrow {}^1/_3La^{3+}$	0,3	*г*	0,85						29	7.9		е
$Na^+ \rightarrow {}^1/_3\ Y^{3+}$	0,5	*г*	0,7				—1100		27		29	е

[а] Максимальная степень обмена, достигнутая в этих условиях:

$$x_{макс} = \frac{\text{Обмененный катион, экв}}{\text{Al в цеолите, г-атом}}.$$

[б] Вычислено из графиков, взятых из оригинальных работ.

[в] Для расчета использовалась приведенная обменная емкость $x/x_{макс}$, где $x_{макс} = 1$.

[г] Определено при 20 °C.

[д] При x от 0,71 до 0,87 наблюдается распад системы на две фазы.

[е] Цеолит X, 87 Al на элементарную ячейку, Si/Al = 1,21.

[ж] Цеолит X, 85 Al на элементарную ячейку, Si/Al = 1,26.

[з] Найдено путем экстраполяции изотермы. Опубликованные данные показывают, что действительное значение $x_{макс}$ ниже.

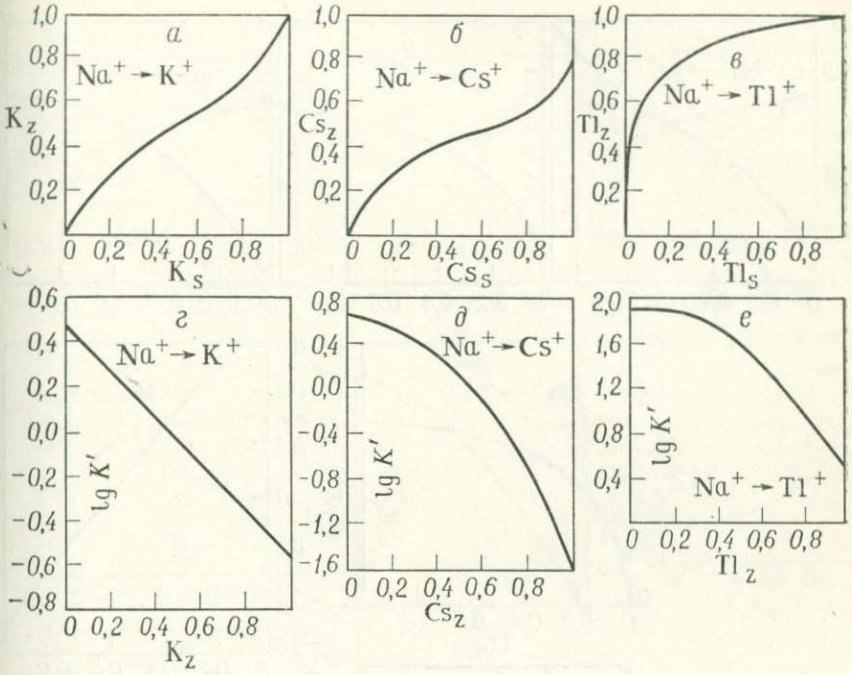


Рис. 7.5. Обмен одновалентными ионами на цеолите X(Si/Al = 1,26) при 25 °C в 0,1 н. растворах [19].

а — в — изотермы обмена; *г — е* — зависимость исправленных коэффициентов селективности lg K' от степени обмена A_Z.

обмена 50%, когда замещаются также катионы из мест S_{II} на 6-членных кольцах, выходящих в большие полости, селективность уменьшается следующим образом:

$$Ag \gg Tl > Na > K > Rb > Cs > Li.$$

С наибольшим трудом обмениваются катионы, занимающие места S_I, локализованные в гексагональных призмах. Эти центры недоступны для ионов рубидия и цезия, поскольку размер последних не позволяет при нормальных условиях проникать через окна с диаметром 2,4 Å.

Максимальная степень обмена на ионы рубидия и цезия (значения $x_{макс}$ приведены в табл. 7.4) составляет 0,65—0,8 [6, 19, 25]. Изотерма обмена на цезий, проводимого при комнатной температуре, достигает предельной величины при $x = 0{,}82$ (см. рис. 7.5, *б*). В этих условиях 16 из 85 катионов натрия, приходящихся на элементарную ячейку, остаются необмененными. Катионы серебра и таллия, обладающие сильной поляризуемостью,

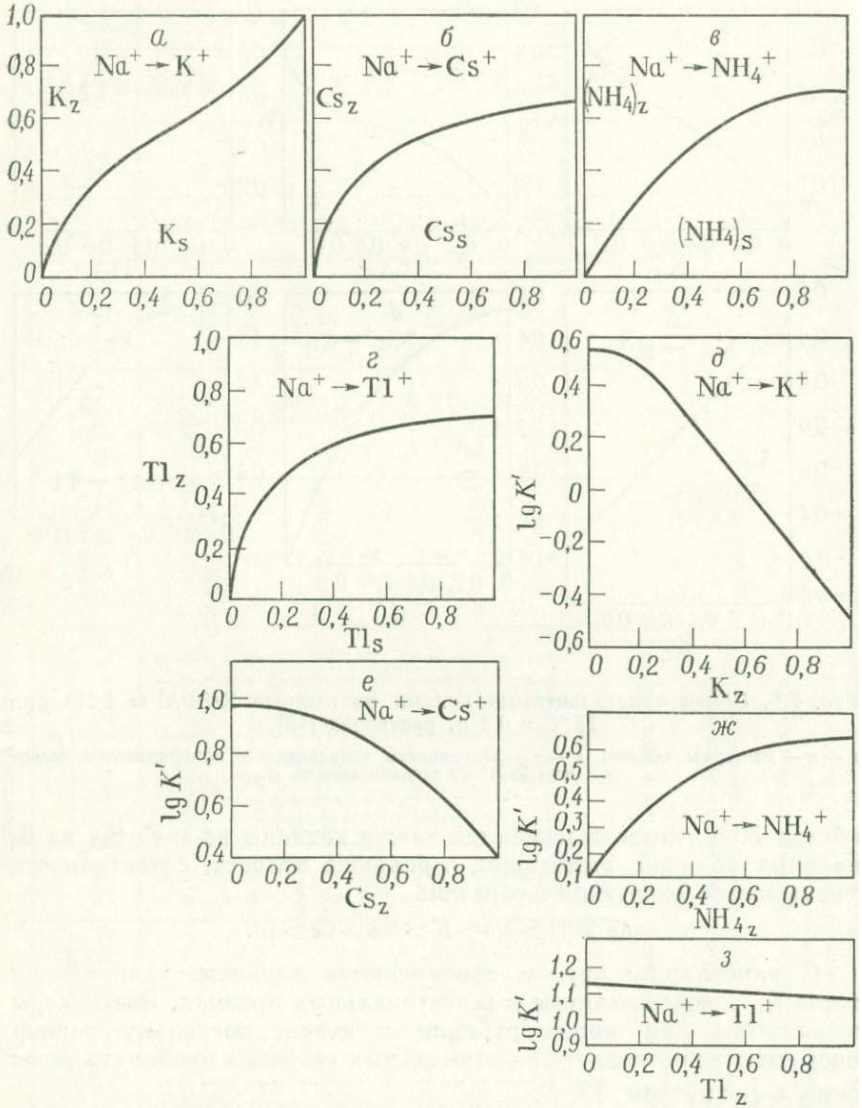


Рис. 7.6. Обмен одновалентными ионами на цеолите Y (Si/Al = 2,83) при 25 °С в 0,1 н. растворах [19].

а — г — изотермы обмена; *д — з* — зависимость исправленных коэффициентов селективности lg K' от степени обмена A_Z. На графиках *е — з* величины K' нормированы к $x/x_{макс}$.

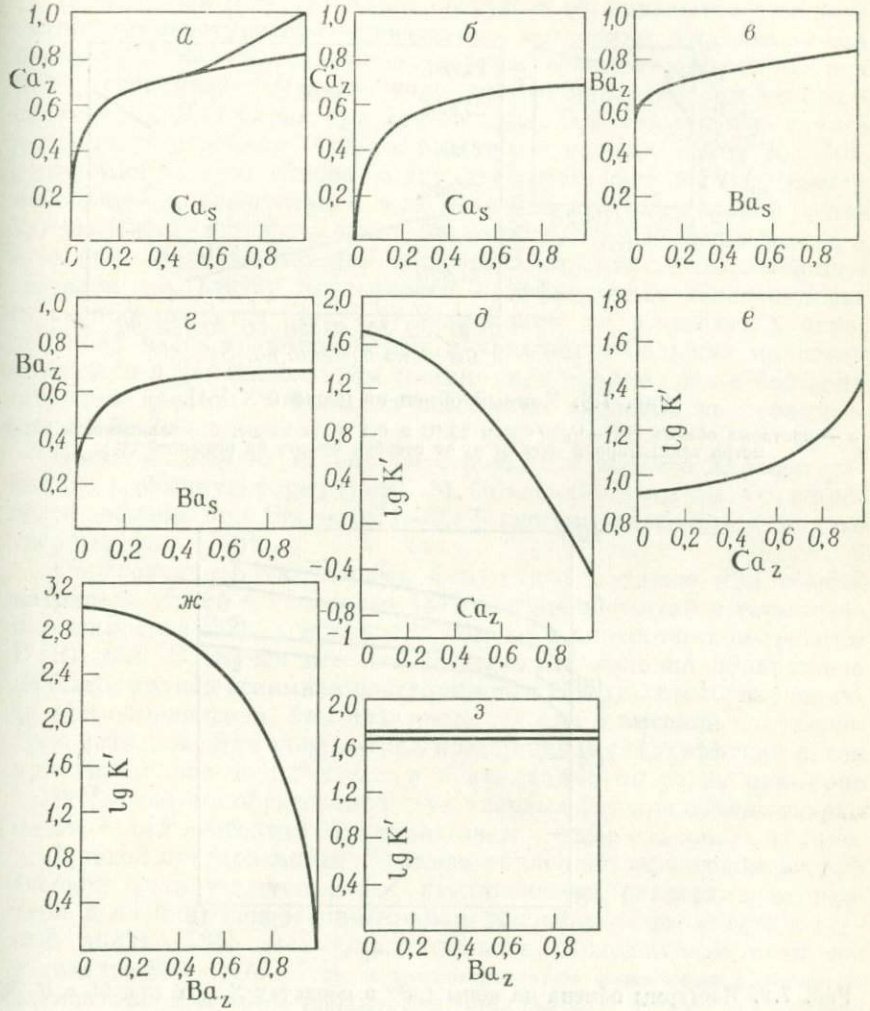


Рис. 7.7. Обмен одновалентных ионов на двухвалентные на цеолитах X(Si/Al = 1,26) и Y (Si/Al = 2,76) при 25 °С в 0,1 н. растворах [30].

а — г — изотермы обмена; *д — з* — зависимость исправленных коэффициентов селективности $\lg K'$ от степени обмена A_Z, нормированной к $x/x_{макс}$. *а, д* — $Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$, цеолит X; *б, е* — $Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$, цеолит Y; *в, ж* — $Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ba^{2+}$, цеолит X; *г, з* — $Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ba^{2+}$, цеолит Y.

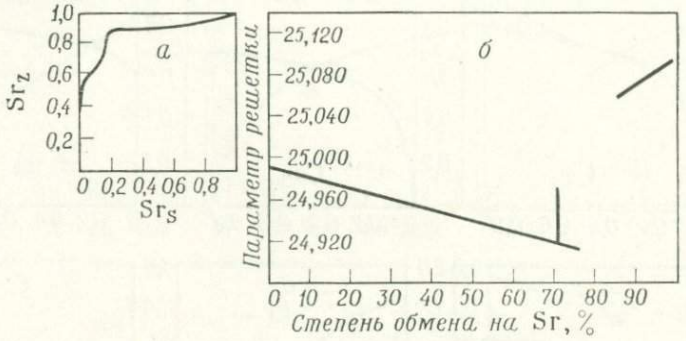


Рис. 7.8. Ионный обмен на цеолите X [34].

а — изотерма обмена $Na^+ \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$ при 25 °С в 0,1 н. растворе; *б* — зависимость параметра элементарной ячейки a_0 от степени обмена на стронций (%).

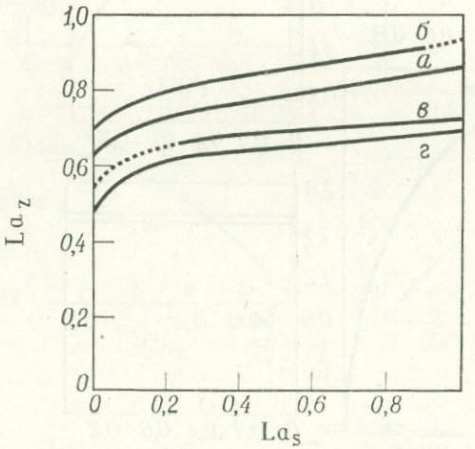


Рис. 7.9. Изотермы обмена на ионы La^{3+} в цеолитах X и Y при 25 и 82 °С в 0,3 н. растворах [29].

Химический состав безводных образцов цеолитов: цеолит X $Na_{85}[(AlO_2)_{85}(SiO_2)_{107}]$ и цеолит Y $Na_{51}[(AlO_2)_{51}(SiO_2)_{141}$. *а*) $Na^+ \rightarrow {}^1/_3La^{3+}X$, 25 °С; *б*) $Na^+ \rightarrow {}^1/_3La^{3+}X$, 82 °С; *в*) $Na^+ \rightarrow {}^1/_3La^{3+}Y$, 25 °С; *з*) $Na^+ \rightarrow {}^1/_3La^{3+}Y$, 82 °С.

проявляют высокую селективность при всех степенях обмена.

Ионы бария ($r = 1{,}43$ Å) полностью не обмениваются при комнатной температуре и, следовательно, оставляют незамещенными места S_I. Поэтому свободную энергию реакции ионного обмена ΔG^0 рассчитывают с учетом того, что 16 ионов натрия не замещаются [6]. Для бария при 25 °С $x_{макс} = 0{,}8$, тогда как в случае кальция и стронция был осуществлен полный обмен [6, 30]. Энтальпия реакции обмена на двухвалентные катионы выражается небольшой положительной или небольшой отрицательной величиной. Избирательность обмена по отношению к кальцию и стронцию обусловлена главным образом положительным значением энтропии. Характер зависимости коэффициентов селективности от состава цеолитов (рис. 7.7) показывает, что в цеолите X определенная часть катионов бария и кальция в больших полостях находится в локализованном состоянии, в то время как в больших полостях цеолита Y основная масса этих катионов не локализована (гл. 2).

Изотерма обмена натрия на стронций в цеолите X имеет довольно необычную форму (рис. 7.8). Объясняется это тем, что в процессе обмена при $Sr_Z = 0{,}71$—$0{,}87$ система распадается на две твердые фазы [30].

Образование двух твердых фаз отмечено также при обмене натрия на калий в анальциме [31], натрия на литий в гармотоме и филлипсите [32], а также при обмене в синтетическом цеолите P (B) [33]. В случае цеолита A подобных явлений обнаружено не было; полная взаимная растворимость исходных и образующихся при обмене форм, как полагают, связана с высокой подвижностью катионов. Для иона натрия коэффициент самодиффузии равен приблизительно $1 \cdot 10^{-8}$ см^2/с, а в анальциме он равен примерно $1 \cdot 10^{-13}$. Поэтому образование двух твердых фаз при обмене натрия на стронций в цеолите X с этой точки зрения объяснить трудно.

Другой предложенный механизм объясняет зарождение второй твердой фазы (отличающейся увеличенными размерами элементарной ячейки) перераспределением катионов. Рентгеноструктурный анализ [34] позволил установить расположение катионов в цеолите SrX (табл. 7.5), а также выявить изменение параметра элементарной ячейки цеолитов в зависимости от степени обмена на стронций (рис. 7.8) [34]. На основании этих данных сделан вывод, что пока степень обмена не превышает 71%, несколько менее половины локализованных ионов стронция занимают места S_I' (β-полости), а катионы натрия в местах S_I обмену не подвергаются. При $x \approx 0{,}71$ решетка цеолита слегка сжимается.

После того как степень обмена превысит 71%, одна часть ионов Sr^{2+} будет продолжать замещать ионы натрия в больших полостях, а другая — будет занимать места S_I и S_{II}. В то же время ионы натрия начнут покидать места S_I, и миграция натрия приведет

Таблица 7.5

Распределение катионов в системе NaX — SrX [34]

Центр	$Na_{80}X \cdot nH_2O$ [а]	$Na_{24}Sr_{30,5}X \cdot nH_2O$ [б]	$Sr_{42,0}NaX \cdot nH_2O$ [в]
S_I	16 Na^+	12 Na^+	2,1 Sr^{2+}
S_I'		7,3 Sr^{2+}	11,1 Sr^{2+}
S_{II}	32 Na^+	11,5 Sr^{2+}	15,0 Sr^{2+}
S_{II}''		26 H_2O	32 H_2O

[а] Катионный состав дан в расчете на элементарную ячейку $Na_{80}[(AlO_2)_{80}(SiO_2)_{112}] \times nH_2O$.

[б] Предполагается, что в больших полостях находятся гидратированные нелокализованные катионы в количестве, эквивалентном 35 одновалентным катионам, среди них около 12 ионов Sr^{2+}.

[в] Предполагается, что в больших полостях находятся гидратированные нелокализованные катионы в количестве, эквивалентном 29 одновалентным катионам, среди них около 14 ионов Sr^{2+}.

к образованию новой фазы с большей элементарной ячейкой (рис. 7.8).

Оптическое изучение крупных монокристаллов подтвердило образование самостоятельной фазы, обогащенной стронцием. По мере увеличения степени ионного обмена кристаллы растрескиваются, что свидетельствует об образовании фазы цеолита с большей элементарной ячейкой.

В процессе обмена на лантан, проводимого при 25 °С, 16 атомов натрия, расположенных в местах S_I, остаются незамещенными [29]. Повышение температуры до 82 °С и увеличение длительности обмена приводит к частичному замещению натрия в этих положениях. На рис. 7.9 показаны изотермы обмена в цеолите NaX иона натрия на трехвалентные редкоземельные ионы, такие, как лантан. Скорость процесса обмена определяется, вероятно, стадией отщепления молекул воды от редкоземельных ионов в больших полостях. Подобные результаты получены и при изучении обмена натрия на иттрий. Недоступность малых полостей для ионов лантана обусловлена высокой энергией дегидратации. При температурах выше 82 °С изотерма обмена, очевидно, имеет необратимый характер. Степень обмена крупных органических (алкиламмониевых) катионов в цеолите X уменьшается с увеличением размера алкильных групп или с увеличением числа таких групп, замещающих водород в ионе аммония (см. разд. Е). Цеолиты X и Y содержат приблизительно одинаковое число молекул воды в расчете на элементарную ячейку. В результате на 1 ион лантана в цеолите Y приходится 15 молекул воды, а в цеолите X — 9 молекул.

Поэтому дегидратация ионов лантана, необходимая для диффузии в β-полости, в случае цеолита Y требует большой затраты энергии.

В работе [35] рассматривается катионный обмен между компонентами смеси, состоящей из цеолита и тонкоизмельченного глинистого минерала. Опыты показали, что обмен между калием в бентоните и кальцием в цеолите X протекает с большой скоростью: реакция заканчивается через 40 мин. Эквивалентное отношение Ca/K в цеолите выше, чем в бентонитовой глине, авторы работы связывают это с более высокой избирательностью бентонита к калию.

Ионообменные свойства цеолита Y

Ионообменная емкость типичных образцов цеолита Y ниже, чем у цеолита X, из-за более низкого заряда каркаса. В гидратированных формах этих цеолитов, как показали результаты изучения ионного обмена [5, 19], наблюдается различное распределение катионов. Многие реакции ионного обмена при нормальной температуре не приводят к полному замещению катионов (табл. 7.6). В большинстве случаев обмен описывается изотермой типа *г*. Так, изотермы обмена на цезий, аммоний и таллий достигают своего предельного значения при $A_Z = 0{,}7$. При этом около 16 одновалентных катионов, занимающих места S_I, не обмениваются (рис. 7.6), что говорит о неспособности замещающих катионов проникать при комнатной температуре в β-полости. Это также означает, что из 51 одновалентного иона, содержащегося в элементарной ячейке исходной формы, замещаются 35. Разность — 16 катионов — как раз соответствует 16 ионам, локализованным в местах S_I внутри гексагональных призм. Поэтому порядок селективности изменяется в зависимости от степени обмена. Если степень обмена ниже 0,68, избирательность уменьшается в ряду

$$Tl > Ag > Cs > Rb > NH_4 > K > Na > Li.$$

Ионы лития, натрия, серебра и калия занимают при обмене места в β-полостях. Как и следовало ожидать, эти катионы в первую очередь занимают те места в структуре, где они образуют прочные связи с каркасом. Катионы таллия замещают все катионы в цеолите X, но не обмениваются с 16 катионами цеолита Y, расположенными в местах S_I. Причина этого не вполне понятна.

Если результаты многочисленных исследований по обмену одновалентных катионов в цеолите Y довольно хорошо согласуются, то данные, полученные при изучении обмена двухвалентных катионов, значительно различаются (табл. 7.6). Эти различия наиболее отчетливо проявляются при малых степенях обмена, что может быть связано с неравновесными условиями обмена. Проведенные

Таблица 7.6

Катионный обмен на цеолите Y (25 °C)

Реакция обмена	Концентрация раствора, н.	Тип изотермы (рис. 7.2)	$x_{макс}$ [а]	lg K' [б]		Характер зависимости lg K' от A_Z	ΔG°_{298}, кал/г-экв	ΔH, кал/г-экв	Литература	Номер рисунка	Примечание
				$A_Z = 0{,}2$	$A_Z = 0{,}5$						
$Na^+ \rightarrow Li^+$	в	*в*	1,0	—0,9	—1,2	Нелинейный	2860	1350	5,25		е
	0,1	*в*	1,0	—0,9	—1,4	»	2700		19		ж
$Na^+ \rightarrow K^+$	в	*б*	1,0	+0,6	+0,3	Линейный	—370	—1440	5,25		е
	0,1	*б*	1,0	+0,5	+0,15	Нелинейный	—190		19	7.6, *а*	ж
$Na^+ \rightarrow Rb^+$	в	*г*	0,7	+0,9 [д]	+0,8	Линейный	—1060	—1220	5,25		е
	0,1	*г*	0,68	+0,8 [д]	+0,7	Нелинейный	—1300		19		ж
$Na \rightarrow Cs^+$	в	*г*	0,7	+1,5 [д]	+1,0	Линейный	—1420	—1610	5,25		е
	0,1	*г*	0,68	+1,0 [д]	+0,9	Нелинейный	—1460		19	7.6, *б*	ж
$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	0,1	*г*	0,68	+0,3 [д]	+0,55	»	—660		19,25	7.6, *в*	ж
$Na^+ \rightarrow Ag^+$	в	*а*	1,0	+0,9	+0,8	Линейный	—1081	—500	5,25		з
	0,1	*а*	1,0	+0,8	+0,7	»	1100				з
$Na \rightarrow Tl^+$	в	*г*	0,7	+1,1 [д]	+1,0	»	—1490		5,25		е
	0,1	*г*	0,68	+1,1 [д]	+1,1	»	—1630		19	7.6, *г*	ж
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$	г	*г*	0,7	[д]	+0,4	Нелинейный	170	1090	5		е
	0,1	*г*	0,68	+0,9 [д]	+1,0	»	—420	649	30	7.7, *б*	
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$	г	*г*	0,7	+0,3 [д]	+0,7	»	130	1030	5		
	0,1	*г*	0,68	+1,2 [д]	+1,2	Линейный	—510	1540	30		
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ba^{2+}$	г	*г*	0,7	+0,5 [д]	+1,4	Нелинейный	—390	—30	5		е
	0,1	*г*	0,68	+1,7 [д]	+1,4	Линейный	—870	—350	30	7.7, *г*	и
$Na^+ \rightarrow {}^1/_3La^{3+}$	0,3	*г*	0,69						29	7.9	и

[а] $x_{макс} = \dfrac{\text{Обменный катион, экв.}}{\text{Al в цеолите, г-атом}}$.

[б] Вычислено по графикам, взятым из оригинальных работ.

[в] Концентрация не указана.

[г] Концентрация исходного раствора, содержащего обмениваемый ион, изменялась.

[д] Для расчета использовалась приведенная обменная емкость $x/x_{макс}$, где $x_{макс} = 1$.

[е] Цеолит Y, 57 атомов Al на элементарную ячейку, Si/Al = 2,38.

[ж] Цеолит Y, 50 атомов Al на элементарную ячейку.

[з] См. рис. 7.2.

[и] Цеолит Y, 51 атом Al на элементарную ячейку, Si/Al = 2,77.

исследования показали, что при нормальной температуре в цеолите Y нельзя осуществить полный обмен ионов натрия на какие-либо двух- или трехвалентные ионы. Максимальная степень обмена, видимо, соответствует $A_Z = 0{,}68$, что указывает на отсутствие обмена в местах S_I (рис. 7.7). В подобных случаях, когда полный обмен не достигается, термодинамические данные и коэффициенты селективности рассчитывают по приведенным величинам ионообменной емкости, т. е. по $x/x_{макс}$, где $x_{макс} = 1$. На первой стадии обмена моляльные концентрации солей в растворе после достижения равновесия с цеолитом очень низки (10^{-5}—10^{-6} м). В таких условиях любой переход ионов из цеолита в раствор сильно изменяет величину коэффициента селективности, а это в свою очередь отражается на форме графиков, по которым определяют термодинамические характеристики.

Провести полный обмен всех катионов цеолита Y на ионы трехвалентного лантана при комнатной температуре не удается, при повышенных температурах этот процесс осуществим, но протекает очень медленно. Так, чтобы получить полностью обменный образец LaX, цеолит обрабатывают 1 М раствором $LaCl_3$ при 100 °С в течение 13 дней, а для приготовления LaY со степенью обмена 92% потребовалось 47 дней. Подобное различие может быть обусловлено эффектом отщепления воды (рис. 7.9) [29].

В работах разных авторов приводятся неодинаковые значения максимальной степени обмена на ион аммония в цеолитах (табл. 7.4). Судя по изотерме, приведенной Шерри [29], обмен $Na^+ \rightarrow NH_4^+$ проходит полностью ($x_{макс} = 1$), в то же время из изотермы Тенга и др. [25] следует, что $x_{макс} = 0{,}63$. Изотермы обмена на ионы алкиламмония для цеолита X достигают своего предельного значения при более низких величинах $x_{макс}$, чем для цеолита Y. С возрастанием объема катиона степень обмена снижается. Максимальная степень обмена при этом определяется объемом, который занимают катионы в больших полостях. Общий объем больших полостей составляет 0,30 $см^3/г$, или 6700 $Å^3$/э. я. Вычисленные отсюда теоретически возможные степени обмена обычно выше экспериментально найденных $x_{макс}$ (табл. 7.7).

Степень обмена алкиламмониевых ионов зависит также от числа катионов натрия в больших полостях (в местах S_{II}, S_{III} и S_{IV}). Из 85 катионов натрия в цеолите X 69 должны быть расположены в больших полостях. Соответственно в больших полостях цеолита Y в типичном случае должно находиться 39 катионов. Вхождение крупных алкиламмониевых катионов сопровождается переходом некоторого числа молекул воды из гидратированного цеолита в раствор. В результате такого «перемещения» воды изменяется энтропия реакции обмена и уменьшается тепловой эффект реакции [36]. Теоретически в недоступных местах S_I и S_I' могут располагаться более 16 катионов натрия. В действительности в гидра-

тированном цеолите X в местах S_I находится 9 ионов натрия, а в местах S_I' — всего лишь 8 (гл. 2).

В работе [37] рассматривается обмен аммониевых и алкиламмониевых ионов на четырех образцах цеолитов X и Y. Обработав экспериментальные данные по обмену на пропиламмониевые ионы

Таблица 7.7

Обмен натрия в цеолитах X и Y на алкиламмониевые ионы [25]

Ион алкиламмония [а]	Объем катиона, Å [з]	Цеолит X [б]		Цеолит Y [в]	
		$x_{макс}$	$\Delta G°$ [г], кал/г-экв	$x_{макс}$	$\Delta G°$ [г], кал/г-экв
NH_4^+	14	0,63 [д]	—670	0,70	—620
$CH_3NH_3^+$	49	0,52 [д]	—130	0,68	—450
$C_2H_5NH_3^+$	94	0,45 [д]	+550	0,66	—130
н-$C_3H_7NH_3^+$	115	0,35	+590 [е]	0,61	—100 [ж]
изо-$C_3H_7NH_3^+$		0,33	+920	0,51	+38
н-$C_4H_9NH_3^+$	131	0,24	+650	0,53	—35
$(CH_3)_2NH_2^+$	96	0,30	+700	0,55	+150
$(C_2H_5)_2NH_2^+$	134	0,12	+760	0,40	+980
$(CH_3)_3NH^+$	129	0,19	+710	0,44	+470
$(C_2H_5)_3NH^+$	168	0,02		0,26	+1300

[а] Обычно 0,05 н. раствор хлористого алкиламмония, температура 20 °С.

[б] Состав элементарной ячейки дегидратированного образца $Na_{85}(AlO_2)_{85}(SiO_2)_{107}$, катионообменная емкость равна 6,25 мэкв/г,

[в] Состав элементарной ячейки дегидратированного образца $Na_{55}(AlO_2)_{55}(SiO_2)_{137}$, катионообменная емкость равна 4,34 мэкв/г.

[г] Величины $\Delta G°$ были вычислены с использованием приведенных обменных емкостей $x/x_{макс}$, где $x_{макс} = 1$.

[д] По данным Баррера и сотр. [73], $x_{макс}$ для NH_4^+ равна 0,92; для $CH_3NH_3^+$ 0,58; для $(CH_3)_2NH_2^+$ 0,37; для $(CH_3)_4N^+$ 0,23; для $C_2H_5NH_3^+$ 0,50.

[е] Исправленный метод нормирования дает $\Delta G° = +544$ кал/моль при 25 °С.

[ж] Исправленный метод нормирования дает $\Delta G° = +303$ кал/моль при 25 °С.

при помощи исправленного метода нормирования, авторы этой работы вычислили соответствующие термохимические данные. Независимо от природы иона максимальная степень обмена на алкиламмониевые ионы соответствует замещению 32 катионов на элементарную ячейку. В результате был сделан вывод, что при обмене катионов в цеолите Y наиболее важным фактором является взаимодействие обмениваемых ионов с решеткой, а в цеолитах, каркас которых содержит большее количество атомов алюминия, процесс обмена определяется изменением степени гидратации

больших полостей. Обмен на аммониевые ионы сопровождается выделением тепла, поэтому в обычных условиях максимальная степень обмена должна достигаться при комнатной температуре.

Сравнение ионообменных свойств цеолитов X и Y

Сравнение опубликованных данных [5, 6, 19, 25, 29, 30, 38] показывает, что в поведении цеолитов X и Y при обмене ионов натрия на другие катионы имеются существенные различия. Различаются между собой ионообменные равновесия (т. е. степень достигнутого обмена), селективность, а также термодинамические константы (табл. 7.4 и 7.6). В ряде случаев отличаются даже те данные, которые различные исследователи получили при изучении обмена одних и тех же катионов (например, цезия, натрия) на одном и том же цеолите [6, 19, 38].

Неполный обмен в цеолитах X и Y ионов натрия на рубидий и цезий можно объяснить пространственными затруднениями, возникающими из-за того, что диаметры этих ионов (2,98 Å у Rb^+ и 3,38 Å у Cs) превышают размер окон в 6-членных кольцах, вследствие чего места S_I внутри гексагональных призм для них недоступны. Такие ограничения должны были бы привести к снижению максимально возможной степени обмена до 80% у цеолита X и до 70% у цеолита Y. Однако экспериментально определенная степень обмена в цеолите X натрия на рубидий и цезий не превышает 65%. Объясняется это, как предполагают, тем, что катионы цезия и рубидия при обмене в первую очередь занимают места S_{III} и S_{IV} в больших полостях, тем самым как бы «выталкивая» катионы натрия, локализованные в местах S_{II}, в β-полости, т. е. в места S_I'. В цеолите Y, где заселенность мест S_{III} значительно ниже, подобное «выталкивание» не происходит.

Ионы натрия полностью обмениваются на ионы таллия в цеолите X и только на 69% в цеолите Y. Несмотря на большой размер легко поляризуемый ион таллия может пройти через 6-членные кольца в NaX. Большой заряд каркаса в цеолите X способен деформировать ионы таллия в такой степени, что они могут вытеснить все катионы натрия из мест S_I.

Предприняты попытки использовать электростатическую теорию для выяснения вопроса, почему в цеолите X происходит полный, хотя и медленный, обмен на ионы кальция, стронция и бария, в то время как в цеолите Y обмен на эти катионы проходит быстро, но не до конца.

Применяя для описания обмена между твердыми фазами уравнение реакции

$$B(Y) + A(X) \rightleftarrows A(Y) + B(X), \qquad (7.18a)$$

где B (Y) — 1 экв цеолита Y в катионной форме B^+ и A (X) — 1 экв цеолита X, обмененного на катион A^+, и используя аналогич-

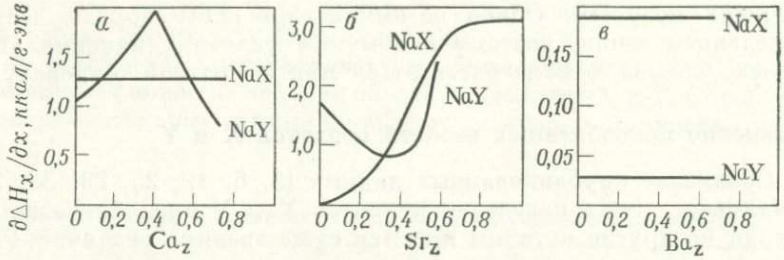


Рис. 7.10. Зависимости дифференциальных теплот обмена ($\partial\Delta H_x^0/\partial x$) от степени обмена для цеолитов X и Y.

Степени обмена рассчитаны для $x_{макс} = 1$ [38]. *а*) $Na^+ \leftarrow {}^1/_2Ca^{2+}$, *б*) $Na^+ \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$, *в*) $Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ba^{2+}$.

ные обозначения для других твердых фаз, в соответствии с законом действующих масс можно записать [38]

$$K' = A_Y B_X / B_Y A_X, \qquad (7.18б)$$

где A_Y, B_Y, A_X и B_X — эквивалентные доли ионов A^+ и B^+ в цеолитах Y и X.

Установлено, что среднее значение K' для обмена $Na^+ \rightarrow Li^+$ составляет 0,61, а для обмена $Na^+ \rightarrow K^+$ ~ оно равно 1,35. Таким образом, при обмене между одновалентными ионами Li^+, Na^+ и K^+ цеолит X, каркас которого несет по сравнению с цеолитом Y более высокий заряд, проявляет большую избирательность по отношению к ионам с меньшим радиусом.

Стандартные дифференциальные теплоты обмена $\partial(\Delta H_x^0)/\partial x$, измеренные при разных степенях замещения, также выявили существенные различия между цеолитами X и Y. Так, на кривых, полученных для двух реакций обмена ($Na^+ \rightarrow K^+$ и $Na^+ \rightarrow Li^+$) в цеолите X, при $x = 0{,}6$ имеется перегиб, который указывает на существование центров двух типов. Для цеолита Y перегиба на кривых не обнаружено. Значительные различия обнаруживают и дифференциальные теплоты обмена между одно- и двухвалентными катионами (рис. 7.10). Кривая для обмена $Na^+ \rightarrow 1/2\ Ca^{2+}$ в цеолите Y имеет максимум при $x = 0{,}40$, соответствующий замещению 20 ионов натрия в элементарной ячейке. При обмене $Na^+ \rightarrow 1/2\ Sr^{2+}$ в этой же точке наблюдается минимум. Таким образом, 36 способных к обмену катионов цеолита Y, основываясь на различном их поведении при ионном обмене, можно разделить на 2 примерно равные части.

Несмотря на одинаковую топологию каркаса цеолитов X и Y, различия в плотности и распределении катионов приводят к тому, что эти цеолиты существенно отличаются по селективностям и термохимическим характеристикам ионного обмена.

Катионный обмен на шабазите [а]

Реакция обмена	Концентрация раствора, н.	$t°$, С	Тип изотермы (рис. 7.2)	$x_{макс}$ [б]	lg K' [в]		Характер зависимости lg K' от A_Z	$\Delta G°$, кал/г-экв	$\Delta H°$, кал/г-экв	Литература	Дополнительная литература
					$A_Z = 0,2$	$A_Z = 0,5$					
$Na^+ \rightarrow Li^+$	Не указана	25	*б*	1	—1,25	—1,25	Линейный	+1720	+3050	42	43
$Na^+ \rightarrow K^+$	»	25	*а*	1	+1,3	+1,2	»	—1600	—2610	42	40, 43
$Na^+ \rightarrow Rb^+$	»	25	*а*	1	+1,4	+1,0	»	—1340	—2240	42	
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	»	25	*г*	0,84	+2,0	+1,9	»	—2500 [г]	—2890	42	40, 43
$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	»	25	*а*	1	+1,0	+0,75	»	—990	—1230	42	
$Na^+ \rightarrow Tl^+$	»	25	*а*	1	+1,9	+2,1	Нелинейный с максимумом	—2620	—1900	42	41
$Na^+ \rightarrow Ag^+$	»	25	*а*	1	+1,25	+1,1	Линейный	—1440	—440	42	41
$2Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$	Переменная	50	*а*	1	+0,25	+0,8	Нелинейный	+90		42	41, 43
$2Na^+ \rightarrow Sr^{2+}$	»	50	*а*	1	+0,1	+1,0	Нелинейный с максимумом	+40		42	43
$2Na^+ \rightarrow Ba^{2+}$	»	50	*а*	1	+0,3	+0,6	То же	0	+1760	42	41, 43
$2Na^+ \rightarrow Pb^{2+}$	»	50	*а*	1	0	+1,0	» »	—170	+1030	42	
$K^+ \rightarrow Cs^+$ д	1,0	23	*г*	0,82						40	
$^1/_2Sr^{2+} \rightarrow Cs^+$д	1,0	23	*а*	1,0						40	
$K^+ \rightarrow Na^+$д	1,0	23	*б*	1,0	—1,0	—1,1	Линейный			40	

[а] Природный шабазит состава (в пересчете на окислы) $0,15Na_2O \cdot 0,83CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4,98SiO_2 \cdot 6,78H_2O$; катионообменная емкость 3,49 мэкв/г. По данным анализа в полученной Na-форме отношения $Na_2O/Al_2O_3 = 0,94 - 1$, в результате частичного гидролиза поверхности цеолита наблюдается небольшое возрастание SiO_2/Al_2O_3 [42].

[б] $x_{макс} = \dfrac{\text{Обменный катион, экв}}{\text{Al в цеолите, г-атом}}$.

[в] Вычислено по графикам, приведенным в работе [42].

[г] Для расчета использовалась привзденная обменная емкость $x/x_{макс}$, где $x_{макс} = 1$.

[д] Дегидратированный образец; состав элементарной ячейки $Na_{0,09}Ca_{1,72}Al_{3,47}Si_{9,51}O_{24}$, обменная емкость 2,59 мэкв/г.

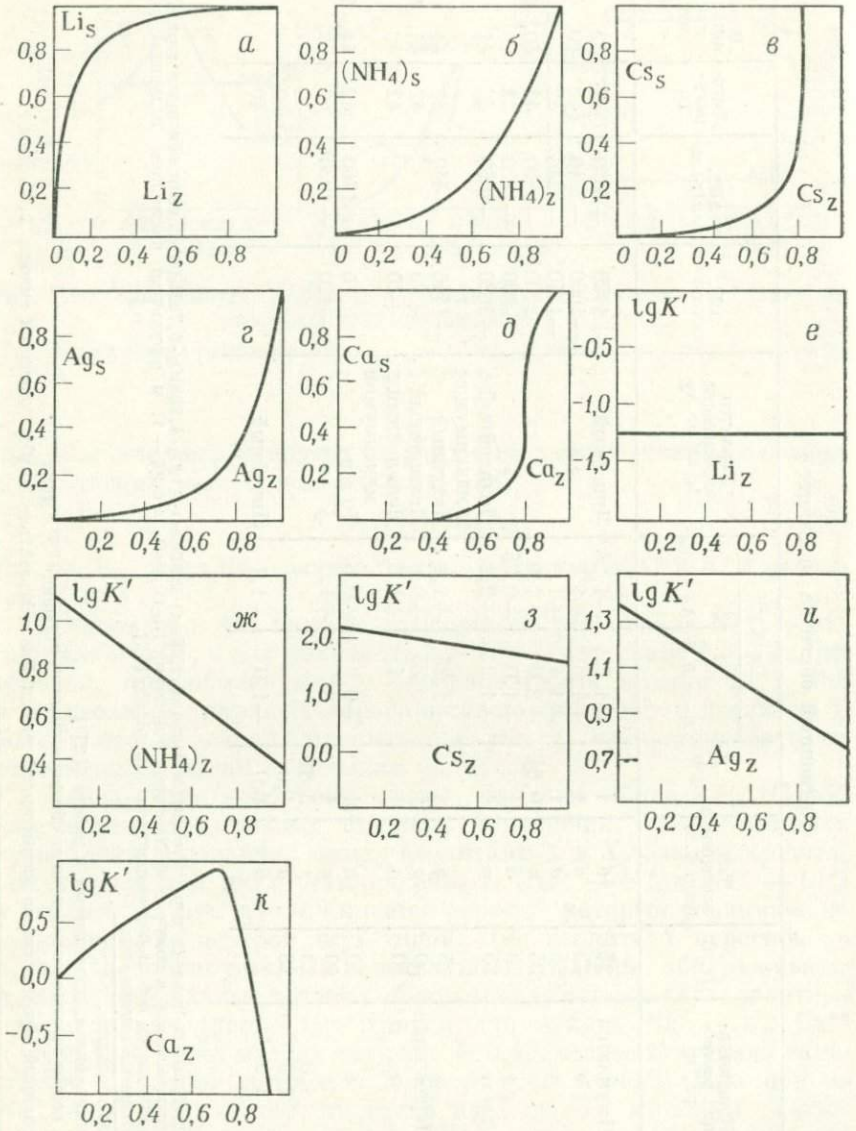


Рис. 7.11. Обмен между одновалентными и между одно- и двухвалентными катионами на шабазите [42].

Изотермы обмена: *а*) $Na^+ \rightarrow Li^+$, 25 °С; *б*) $Na^+ \rightarrow NH_4^+$, 25 °С; *в*) $Na^+ \rightarrow Cs^+$, 25 °С; *г*) $Na^+ \rightarrow Ag^+$, 25 °С; *д*) $2Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$, 50 °С.

Зависимость исправленных коэффициентов селективности $\lg K'^{A}_{B}$ от степени обмена A_Z: *е*) $Na^+ \rightarrow Li^+$, 25 °С; *ж*) $Na^+ \rightarrow NH_4^+$, 25 °С; *з*) $Na^+ \rightarrow Cs^+$, приведена к $x/x_{макс}$, где $x_{макс}=1$; *и*) $Na^+ \rightarrow Ag^+$, 25 °С; *к*) $2Na^+ \rightarrow Ca^{2+}$, 50° С.

Ионообменные свойства шабазита

В процессе изучения ионообменных свойств шабазита были использованы различные методы введения катионов в цеолиты [11, 39—42]. Данные по ионообменным равновесиям между одновалентными, а также между одно- и двухвалентными катионами суммированы в табл. 7.8 [42], а на рис. 7.11 приведены некоторые изотермы обмена. Вследствие ситового эффекта попытки получить лантановые, тетраметиламмониевые и тетраэтиламмониевые формы шабазита оказались безуспешными. Обмен ионов слабо влияет на размеры элементарной ячейки шабазита [41].

Все щелочные катионы, за исключением цезия, полностью замещают натрий в Na-шабазите [табл. 7.8]; степень обмена на цезий составляет 84%. Хотя расположение одновалентных катионов в структуре гидратированного шабазита неизвестно, предполагают, что они занимают места на 8-членных кольцах, а также внутри двойных 6-членных колец, т. е. в гексагональных призмах (гл. 2). Крупные катионы рубидия, таллия и цезия, вероятно, не способны непосредственно замещать ионы натрия в гексагональных призмах. Поэтому вполне возможно, что вначале ионы натрия перемещаются в большие полости [42]. По мере того как в большие полости попадают все более крупные катионы, доступный для молекул воды объем внутри полостей уменьшается. Экспериментальные данные показывают [42], что число молекул воды, приходящихся на элементарную ячейку, постепенно уменьшается с возрастанием размера катиона (рис. 7.12).

На всех графиках зависимости $\lg K'^{A}_{Na}$ от A_Z для обмена одновалентных катионов на двухвалентные наблюдаются максимумы (рис. 7.11), появление которых связывают с существованием различных типов ионообменных центров [4]. При степенях обмена,

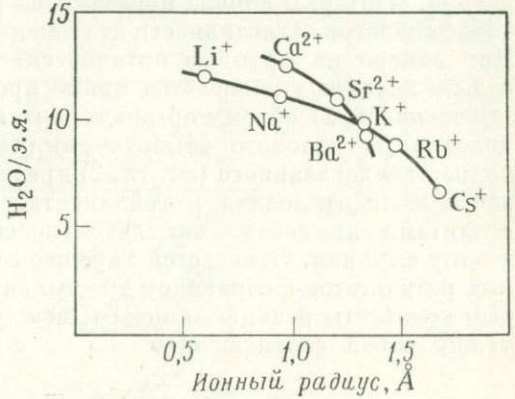


Рис. 7.12. Зависимость числа молекул воды, содержащихся в ромбоэдрической элементарной ячейке (э. я.) шабазита, обмененного на различные одно-и двухвалентные катионы, от ионного радиуса катиона [42].

соответствующих $A_Z = 0{,}8—0{,}9$, наблюдается обратная селективность. Установлен следующий ряд уменьшения селективности:

$$Tl^+ > K^+ > Ag^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > Na^+ = Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Li^+$$

Ионообменные реакции с двухвалентными катионами протекают медленнее, чем с одновалентными, поскольку сильно гидратированные двухвалентные ионы с большим трудом проходят через 8-членные кольца. Так, например, чтобы кальций мог проникнуть внутрь каркаса, он должен лишиться части прочно координированной воды. Ионы цезия занимают места на 8-членных кольцах (3 на элементарную ячейку), при этом 1 ион натрия, расположенный внутри большой эллипсоидальной полости, остается незамещенным [40]. В работе [40] был исследован образец, содержащий 3,5 катиона калия в расчете на элементарную ячейку, поэтому локализация ионов цезия на трех 8-членных кольцах соответствует степени обмена 85%. Полученные результаты согласуются с этим выводом.

В работе [42] приводятся данные по стандартным парциальным и дифференциальным теплотам обмена. Величины последних указывают, что две трети ионов натрия занимают катионные центры одного типа, которые, возможно, располагаются в пересекающихся каналах.

Ионообменные свойства клиноптилолита

Клиноптилолит проявляет ионно-ситовой эффект по отношению к крупным органическим катионам (см. табл. 7.9) [36]. В серии алкиламмониевых ионов степень обмена $x_{макс}$ уменьшается с увеличением размера катиона. Тетраметиламмониевые и *трет*-бутиламмониевые ионы вообще не обмениваются с катионами натрия. Изотермы обмена показаны на рис. 7.13, *а*, а зависимость коэффициентов селективности от степени обмена — на рис. 7.13, *б*. При обмене на крупные органические катионы число молекул воды в цеолите уменьшается прямо пропорционально: 1) степени замещения и 2) объему органического аниона. При рассмотрении молекулярно-ситового эффекта авторы работы исходили из не полностью доказанного (см. гл. 2) предположения об изоструктурности клиноптилолита и гейландита. По сравнению с другими цеолитами клиноптилолит довольно селективен по отношению к иону аммония. Отмечается хорошее совпадение экспериментальных результатов с «правилом треугольника», в соответствии с которым константы реакций обмена K между ионами A, B и C связаны между собой соотношением

$$K_B^A \times K_C^B = K_C^A. \qquad (7.19)$$

Катионный обмен на клиноптилолите

Реакция обмена	Концентрация раствора, н.	$t°$, С	Тип изотермы (рис. 7.2)	$x_{макс}$ [а]	lg K' [б]		Характер зависимости lg K' от A_Z	$\Delta G°_{298}$, кал/г-экв	$\Delta H°$, кал/г-экв	Литература	Примечание
					$A_Z = 0{,}2$	$A_Z = 0{,}5$					
$K^+ \rightarrow Na^+$	1,0	25	*в*	0,4				+1500		44	в
$K^+ \rightarrow Cs^+$	1,0	25						—800		44	в
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	1,0	25						—2300	—4000	44	в
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	0,02	30		1,0				—2420	—2700	45, 46	г
$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	0,02	30		1,0				—1290	—880	45	г
$Na^+ \rightarrow NH_4^+$	0,018	60	*а*	1,0	+0,9	+0,9	Линейный	—1370		36	д
$^1/_2Ca^{2+} \rightarrow Na^+$	1,0	25	*б*	1,0				—100		8	в
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$	1,0	25	*г*	0,7				—100		8	в
$Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+}$	1,0	25	*б*	1,0				—100		8	в
$Na^+ \rightarrow C_2H_5NH_3^+$	0,018	60	*а*	1,0	+1,3	+1,2	Линейный	—1900		36	д
$Na^+ \rightarrow CH_3NH_3^+$	0,018	60	*а*	1,0	+1,1	+1,0	»	—1400		36	д
$Na^+ \rightarrow (CH_3)_2NH_2^+$	0,018	60	*а*	1,0	+1,3	+1,0	»	—1470		36	
$Na^+ \rightarrow$ *н*-$C_3H_7NH_3^+$	0,018	60	*б*	1,0	+0,9	+0,3	»	—330		36	д
$Na^+ \rightarrow (CH_3)_3NH^+$	0,018	60	*г*	0,5	0					36	
$Na^+ \rightarrow$ *н*-$C_4H_9NH_3^+$	0,018	60	*г*	0,3	—0,9					36	д
$Na^+ \rightarrow$ *изо*-$C_3H_7NH_3^+$	0,018	60	*г*	0,4	—0,9					36	д

[а] $x_{макс} = \dfrac{\text{Обменный катион, экв}}{\text{Al в цеолите, г-атом}}$.

[б] Вычислено по графикам, взятым из оригинальных работ.

[в] Клиноптилолит из района Гектор, Калифорния (США); катионообменная емкость 1,7 мэкв/г.

[г] Образец исходного клиноптилолита (месторождение не указано) содержит 10% примесей; катионообменная емкость 2,04 мэкв/г. Для обмена $Na^+ \rightarrow Cs^+$ $T\Delta S° = -280$, а для обмена $Na^+ \rightarrow NH_4^+$ $T\Delta S = +410$.

[д] Клиноптилолит из района Гектор, Калифорния (США); катионообменная емкость 1,83 мэкв/г. Химический состав Na-форм в пересчете на окислы: $0{,}034K_2O \cdot 0{,}784Na_2O \cdot 0{,}106CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 9{,}23SiO_2 \cdot 6{,}62H_2O$.

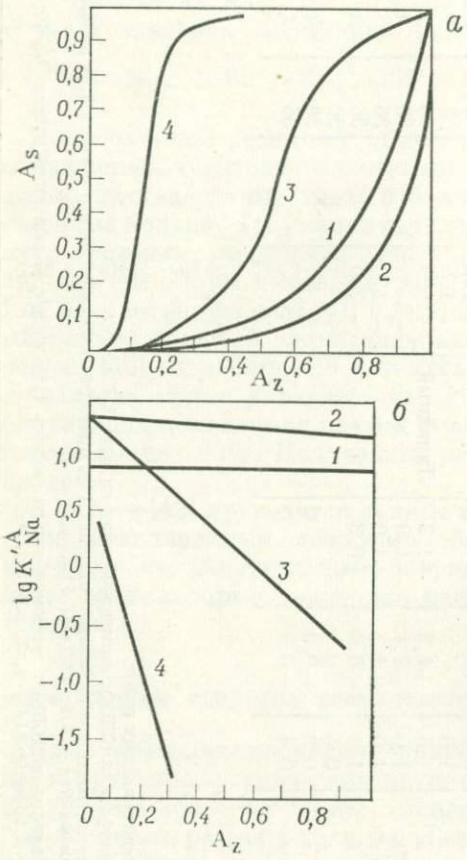


Рис. 7.13. Обмен натрия в клиноптилолите на NH_4^+-ион и алкиламмониевые ионы при 60 °С в 0,018 н. растворе [36].

Обменивающий ион А: *1* — NH_4^+, 6 ч; *2* — $C_2H_5NH_3^+$, 6 ч; *3* — *н*-$C_3H_7NH_3^+$; 72 ч; *4* — *н*-$C_4H_9NH_3^+$, 72 ч. *а* — изотермы обмена, *б* — зависимость исправленного коэффициента селективности $\lg K'^{A}_{Na}$ от степени обмена A_Z; обмен с *н*-$C_3H_7NH_3^+$ и *н*-$C_4H_9NH_3^+$ проходит не полностью.

Ионообменные свойства цеолита Т

В работе [47] приведены данные по ионообменным равновесиям, полученным при обмене одно- и двухвалентных (щелочноземельных) катионов (25 °С) в цеолите Т. Установлено, что в исходном цеолите 25% катионов калия остаются незамещенными, если обмен проводится в разбавленных растворах при температурах ниже 300 °С. Цеолит Т, как оказалось, проявляет большую избирательность по отношению к калию, чем к двухвалентным барию и кальцию. В соответствии с результатами опытов составлен следующий ряд уменьшения селективности:

$$Cs^+ > Rb^+ > Ag^+ > K^+ = NH_4^+ > Na^+ > Li^+.$$

Среди данных по ионообменным равновесиям, суммированным в табл. 7.10—7.13, содержатся также значения коэффициентов

селективности K_a, рассчитанных из зависимостей $\lg K'$ от A_Z. При анализе ионообменных свойств цеолита Т было сделано допущение о сходстве структур оффретита и рассматриваемого цеолита. Согласно принятому допущению, каждая элементарная ячейка цеолита Т должна содержать 18 тетраэдров, в том числе 4 AlO_4.

Таблица 7.10

Катионный обмен на цеолите Т [а] [47]

Реакция обмена [б]	Тип изотермы	$x_{макс}$ [в]	$\lg K'$		Характер зависимости $\lg K'$ от A_Z	ΔG°_{298}, ккал/г-экв
			$A_Z = 0{,}2$	$A_Z = 0{,}5$		
$Na^+ \rightarrow Li^+$	*б*	1,0	1,2	1,1	Нелинейный	1,41
$Na^+ \rightarrow K^+$	*а*	1,0	1,0	1,0	Линейный	—1,30
$Na^+ \rightarrow Rb^+$	*а*	1,0	1,4	1,3	Нелинейный	—1,77
$K^+ \rightarrow Cs^+$	*а*	1,0	1,0	0,9	»	—1,30
$K^+ \rightarrow NH_4^+$	*в*	1,0	—0,1	—0,1	»	0,23
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$	*а*	1,0	0,5	0,2	»	0,21
$K^+ \rightarrow {}^1/_2Ba^{2+}$	*в*	1,0	0	—0,5	Линейный	0,04
$Na^+ \rightarrow Ag^+$	*а*	1,0	1,3	1,2	»	—1,65

[а] Состав исходного цеолита Т: 0,713 K_2O, 0,335$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6{,}76SiO_2$ (в пересчете на окислы), или $K_4(AlO_2)_4(SiO_2)_{14}$ (в пересчете на элементарную ячейку оффретитового типа).

[б] 25 °С, 0,1 н. раствор.

[в] В этой работе 0,25 экв K^+ в цеолите остались необмененными, поэтому все данные нормированы к приведенным обменным емкостям.

Цеолит Т проявляет избирательность по отношению к иону аммония приблизительно в такой же степени, что и к калию. Различная избирательность по отношению к отдельным ионам щелочных металлов объясняется тем, что небольшое содержание воды в цеолите Т не обеспечивает полной гидратации катионов. Обмен на калий характеризуется большей селективностью, чем обмен на щелочноземельные катионы. Используя метод предсказания селективности при ионном обмене, предложенный Айзенманом, авторы работы [50] показали, что при возрастании отношения Si/Al обмен на одновалентные ионы будет протекать легче, чем обмен на двухвалентные ионы, что и наблюдается в случае цеолита Т.

Ионообменные свойства филлипсита

Для филлипсита [32] изотермы обмена натрия на литий, калий, рубидий, цезий, кальций и стронций оказались обратимыми (табл. 7.11). Однако изотерма обмена на барий необратима, и есть

Таблица 7.11

Ионный обмен на филлипсите [а]

Реакция обмена [б]	Тип изотермы	$x_{макс}$	lg K'		K_a	$\Delta G°$, кал/г-экв	Литература
			$A_Z = 0,2$	$A_Z = 0,5$			
$Na^+ \rightarrow Li^+$	*в*	0,5	Нелинейный		0,006	3002	32
$Na^+ \rightarrow K^+$	*а*	1,0	1,53	1,11	12,9	—1500	32,44
$Na^+ \rightarrow Rb^+$	*а*	0,8	1,62	1,02	10,5	—1403	32
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	*а*	1,0	Нелинейный		24,2	—1900	32,44
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$	*в*	1,0	—0,68	—1,02	0,035	+989	32
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$	*в*	1,0	—0,59	—0,75	0,066	+803	8,32

[а] Филлипсит из осадочных пород Пайн Велли, Невада (США), $(Na_{1,42}K_{0,38}Ca_{0,03})O \times Al_2O_3 \cdot 5,6SiO_2 \cdot 5,7H_2O$.

[б] 25 °С, 1 н. раствор.

основания предполагать, что часть бария прочно удерживается в структуре филлипсита. Величины коэффициентов селективности, определенные при обработке цеолита 0,1 н. растворами, показывают, что натрий значительно более избирательно обменивается на барий, чем на кальций или стронций.

Ионообменные свойства цеолита P

В табл. 7.12 приведены данные по ионообменным равновесиям, полученным при обмене катионов натрия в синтетическом цеолите P (кубическая форма) на различные одновалентные и двухвалент-

Таблица 7.12

Катионный обмен на цеолите P [33]

Реакция обмена [а]	Тип изотермы	$x_{макс}$	lg K'		Характер зависимости lg K' от A_Z	K_a
			$A_Z = 0,2$	$A_Z = 0,5$		
$Na^+ \rightarrow Li^+$	*в*	0,5	—1,36	—2,0	Нелинейный	0,009
$Na^+ \rightarrow K^+$	*б*	1,0	0,2	0,56	Линейный	3,67
$Na^+ \rightarrow Rb^+$	*а*	0,9	0,73	1,23	Нелинейный	3,64
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	*а*	1,0	1,13	1,93	»	3,46
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$	*а*	1,0	0,94	1,00	Линейный	3,75
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ba^{2+}$	*а*	1,0	—	—	»	—

[а] 25 °С, 1 н. раствор.

ные ионы [33]. Изучение влияния обмена катионов на симметрию кристаллов показало, что в зависимости от условий обмена поведение цеолита P подчиняется одной из двух закономерностей:

1) кубическая форма цеолита в узком интервале обмена сосуществует с тетрагональной;

2) кубическая форма при определенной степени обмена переходит в тетрагональную.

Так, например, при обмене на калий кубическая структура переходит в тетрагональную, одновременно объем элементарной ячейки сокращается на 60 Å^3. Это связано с уменьшением содержания воды при обмене натрия на калий от 12 до 8 молекул на элементарную ячейку. Цеолит P высокоселективен по отношению к тяжелым щелочным катионам — рубидию и цезию. Он также проявляет значительно большую избирательность к натрию по сравнению с литием. При переходе к двухвалентным катионам стронцию и барию селективность возрастает еще больше. Обмен натрия на барий в цеолите P проходит настолько избирательно, что вплоть до степени обмена $A_Z = 0{,}5$ барий практически количественно извлекается из раствора.

Ионообменные свойства цеолита Z(K-F)

При изучении обмена (25 °C) на щелочные и щелочноземельные катионы в цеолите Z (K-F) были получены несколько необычные данные по ионообменным равновесиям [48]. Полная обратимость наблюдалась только при обмене натрия на цезий и калия на

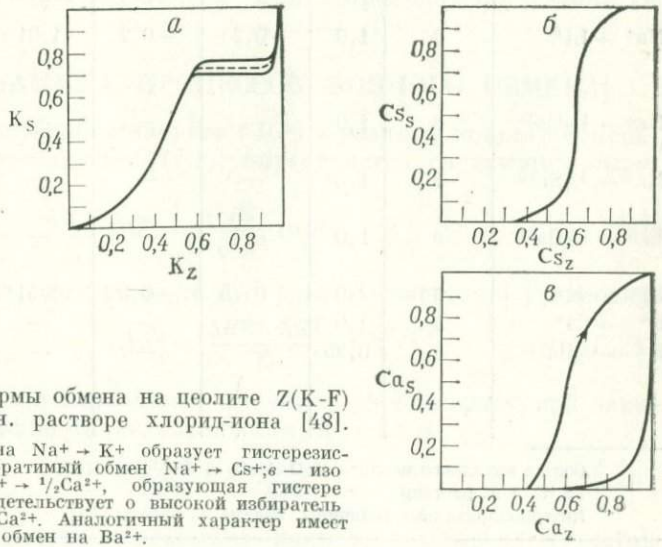


Рис. 7.14. Изотермы обмена на цеолите Z(K-F) при 25 °C в 0,1 н. растворе хлорид-иона [48].

а — изотерма обмена $Na^+ \rightarrow K^+$ образует гистерезисную петлю; *б* — обратимый обмен $Na^+ \rightarrow Cs^+$; *в* — изотерма обмена $Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$, образующая гистерезисную петлю, свидетельствует о высокой избирательности цеолита к Ca^{2+}. Аналогичный характер имеет обмен на Ba^{2+}.

литий. В некоторых случаях, как, например, при обмене натрия на калий, натрия на литий и т. д. (см. табл. 7.13), изотерма обратима, но образует гистерезисную петлю. Авторы работы объясняют особенности обмена между одновалентными катионами наличием обменных центров двух типов, один из которых объединяет центры, расположенные внутри малых полостей. Поскольку данные о кристаллической структуре цеолита Z отсутствуют, более детальный анализ его ионообменных свойств невозможен. Подобно цеолиту P, цеолит Z проявляет очень высокую селективность по отношению к барию и количественно извлекает его из раствора. Цеолит Z также с высокой избирательностью обменивается на стронций и кальций. На рис. 7.14, *б* приведен пример обратимой изотермы обмена натрия на цезий, а на рис. 7.14, *в* показан небратимый обмен натрия на кальций.

Таблица 7.13

Катионный обмен на цеолите Z (K-F)[а] [48]

Реакция обмена [б]	Тип изотермы	$x_{макс}$	lg K′ [в]		K_a	Примечания
			$A_Z = 0{,}2$	$A_Z = 0{,}5$		
$Na^+ \rightarrow K^+$	*д*	1,0	0,9	0,5	4,57	На изотерме имеется гистерезис
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	*б*	1,0	1,5	1,0	3,42	Два типа обменных центров
$Na^+ \rightarrow Li^+$	*д*	1,0	—0,2	—0,2	1,01	На изотерме имеется гистерезис
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$	*д*	1,0	—	—	—	Необратимый гистерезис
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$	*д*	1,0	—	—	—	Необратимый гистерезис
$Li^+ \rightarrow {}^1/_2Ba^{2+}$	*д*	1,0	—	—	—	Необратимый гистерезис
$Li^+ \rightarrow K^+$	*б*	1,0	0,75	—0,8	0,51	
$K^+ \rightarrow Cs^+$	*д*	1,0	—	—	—	
$K^+ \rightarrow {}^1/_2Ba^{2+}$	*д*	0,25	—	—	—	Изотерма необратима

[а] Состав исходного цеолита $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}3SiO_2 \cdot 2{,}5H_2O$.
[б] 25 °C, 1 н. раствор.
[в] Интерполированные величины, взятые из работы [48].

Ионообменные равновесия на других природных цеолитах

Среди других природных цеолитов, для которых имеются данные по ионообменным равновесиям, можно назвать эрионит [8, 44], стильбит [39] и морденит [49]. Некоторые из этих данных сведены в табл. 7.14. Стильбит отличается высокой избирательностью к цезию и калию. Изотерма обмена для пары $Sr^{2+} \rightarrow 2Cs^+$ имеет S-образную форму, причем по мере увеличения степени замещения стронция на цезий селективность меняется на обратную. С возрастанием температуры обмена натрия на цезий от 23 до 85 °С избирательность по отношению к цезию резко снижается. Как видно из приведенных в табл. 7.14 данных, в эрионите при обмене калия на натрий часть калия остается незамещенной.

Авторы работы [49] определили коэффициенты селективности (фактор разделения α) синтетического Na-морденита для обмена натрия на одно- и двухвалентные ионы в 0,1 н. водных растворах при 20 °С. Дегидратированный морденит имел состав $0{,}86\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10{,}1\ SiO_2$, ионообменная емкость его составляла 1,9 мэкв/г. Изотермы обмена $Na^+ \rightarrow K^+$, $Na^+ \rightarrow Cs^+$, $Na^+ \rightarrow {}^1/_2\,Ba^{2+}$ достигают предельного значения при $x_{макс} = 1$. Однако такие двухвалентные ионы, как Mg^{2+}, Sr^{2+} и Ca^{2+}, не заменяют натрий полностью, и изотермы завершаются при $x_{макс} = 0{,}5$, 0,8 и 0,6 соответственно. Для изученных двухвалентных катионов установлен следующий ряд уменьшения селективности: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Зависимость фактора разделения от степени обмена на ионы K^+, Cs^+, Ag^+ и Ba^{2+} проходит через минимум при $A_Z = 0{,}9$.

В. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ОБМЕНА

Изменение свободной энергии (ΔG^0) в реакции ионного обмена, описываемой уравнением (7.1), определяется следующим выражением:

$$\Delta G^0 = \frac{-RT}{Z_A Z_B} \ln K_a. \qquad (7.20)$$

Стандартная энтропия реакции ΔS^0 рассчитывается по уравнению

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}. \qquad (7.21)$$

Стандартную энтальпию можно получить из температурной зависимости коэффициента селективности K_a

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \qquad (7.22)$$

Изменения энтальпии в реакциях ионного обмена на цеолитах обычно малы.

Таблица 7.14

Катионный обмен на цеолитах

Реакция обмена	Тип изотермы	$x_{макс}$ [в]	lg K' [г]		Характер зависимости lg K' от A_Z	$\Delta G°$,	$\Delta H°$,	Литература
			$A_Z = 0,2$	$A_Z = 0,5$		кал/г-экв	кал/г-экв	
Обмен на эрионите (25 °С, 1 н. раствор) [а]								
$Na^+ \rightarrow Cs^+$						—2100	—2800	44
$K^+ \rightarrow Na^+$	*в*	д				+1400		44
$Na \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$	*б*	1,0				0		8
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$	*в*	1,0				+100		8
$Ca^{2+} \rightarrow {}^1/_2Sr^{2+}$	*б*	1,0				+200		8
Обмен на стильбите (23 °С, 1 н. раствор) [б]								
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	*а*	1,0	+1,52	+0,87	Линейный	—1156	—4920	39
$K^+ \rightarrow Na^+$	*в*	1,0	—0,65	—0,87	»	+1204		39
$K^+ \rightarrow Cs^+$	*б*	1,0	+0,22	+0,04	»	—15		39
${}^1/_2Sr^{2+} \rightarrow Cs^+$	*б*	1,0				—735		39

[а] Природный образец из Пайн Велли, Невада (США), состоящий на 90% из эрионита; катионообменная емкость 2,2 мэкв/г.

[б] Природный стильбит из Новой Шотландии (Канада), формула безводного образца в пересчете на окислы: $0,18N_2O \cdot 0,82CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6,2SiO_2$; катионообменная емкость, определенная по обмену Na^+, 1,79 мэкв/г.

[в] $x_{макс} = \dfrac{\text{Обмененный катион, экв}}{\text{Al в цеолите, г-атом}}$.

[г] Вычислено по графикам, приведенным в работе [39].

[д] Если исходить из данных, полученных для цеолита Т, замещение всех катионов K^+ маловероятно, $x_{макс} \neq 1$. Согласно [44], изотерма обмена (рис. 6, [44]) достигает предела при $x_{макс} = 0,6-0,7$.

Термодинамические данные, приведенные в табл. 7.3—7.13, следует использовать с большой осторожностью. Необходимо учитывать, что многие величины получены при неполном обмене, обусловленным катионно-ситовым эффектом. Кроме того, в некоторых случаях обмен проводился из очень разбавленных растворов, и состояние равновесия могло быть не достигнуто.

Для объяснения ионообменных свойств различных цеолитов [26, 47] была использована модель ионного обмена, первоначально предложенная Айземаном [50]. Модель рассматривает взаимодействие ионов с фазами цеолита и раствора. Для ионообменной реакции между двумя одновалентными ионами

$$A_S^+ + B_Z^+ \rightleftarrows A_Z^+ + B_S^+ \tag{7.23}$$

где S и Z — фазы раствора и цеолита, свободная энергия определяется следующим выражением:

$$\Delta G^\circ = (\Delta G_Z^A - \Delta G_Z^B) - (\Delta G_S^A - \Delta G_S^B). \tag{7.24}$$

Первый член этого выражения представляет собой разность свободных энергий ионов A^+ и B^+ в цеолите, а второй — разность между свободными энергиями гидратации ионов A^+ и B^+ в растворе. Первый член вносит основной вклад в уравнение (7.24) в тех случаях, когда цеолиты отличаются мощными силовыми полями (цеолиты с высоким зарядом каркаса и низким отношением Si/Al), а при обмене проявляют селективность к ионам небольших размеров. Если же цеолиты обладают слабыми силовыми полями (цеолиты с большим отношением Si/Al), основной вклад вносит второй член, и цеолиты проявляют бóльшую селективность к крупным слабо гидратированным ионам.

Так, цеолиты A (Si/Al = 1) и X (Si/Al = 1,2) характеризуются следующим рядом селективности:

$$Na > K > Rb > Cs > Li,$$

а у цеолита Y (Si/Al = 2,8) порядок уменьшения селективности соответствует последовательности, установленной для цеолитов со слабыми силовыми полями:

$$Cs > Rb > K > Na > Li.$$

На рис. 7.15 показана зависимость коэффициентов селективности обмена натрия на кальций от отношения Si/Al, которое используется для оценки силы поля в цеолитах. При построении графика использовались отношения Si/Al, определенные для синтетических цеолитов A, X, Y и T.

Теоретически обмен одновалентных ионов на двухвалентные должен отвечать единственному ряду селективности

$$Ba > Sr > Ca > Mg.$$

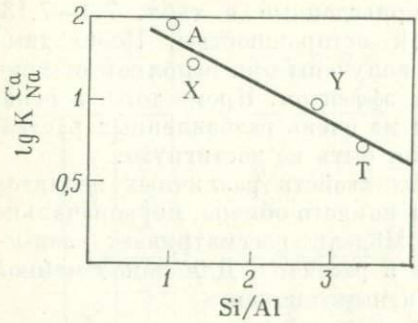


Рис. 7.15. Зависимость коэффициентов селективности K_{Na}^{Ca} для обмена натрия на кальций от отношения Si/Al в цеолитах. Выбранные для сравнения значения K_{Na}^{Ca} соответствуют $Ca_Z = 0{,}25$, так как при более полном обмене кальций занимает различные катионные места [26, 47].

Однако в тех случаях, когда силовое поле становится очень слабым, как, например, у цеолита Т (Si/Al = 3,4), ионы натрия могут обмениваться более избирательно, чем ионы кальция. Способность цеолита Т обменивать некоторые одновалентные ионы с большей селективностью, чем двухвалентные, была действительно установлена (табл. 7.10).

Шерри [47] предложил сопоставлять изменение энтропии, которое происходит в фазе цеолита, с соответствующим изменением энтропии гидратации ионов в равновесном растворе. При замещении натрия в цеолите А на одновалентные катионы лития и цезия наблюдается большое различие между общей энтропией реакции обмена и энтропией гидратации этих ионов в растворе. Шерри пришел к выводу, что в результате обмена натрия на литий некоторое число молекул воды переходит из раствора в цеолит, а в результате обмена на цезий — из цеолита в раствор. Переход воды в цеолит приводит к снижению энтропии, поскольку молекулы воды, адсорбированные цеолитом, имеют меньшую степень свободы, чем молекулы воды в растворе.

Содержание воды в цеолитах с одновалентными катионами уменьшается с увеличением атомного номера катиона. Поэтому при обмене между одновалентными ионами замещение любого катиона на катион с большим атомным номером сопровождается уменьшением содержания воды в цеолите и соответственно возрастанием энтропии. Изменение энтропии в реакциях замещения одновалентных катионов цеолита А на двухвалентные свидетельствует, что значительная часть ионов кальция образует ионную связь с каркасом цеолита. В то же время ионы бария находятся, по-видимому, в полностью гидратированном состоянии и могут свободно перемещаться с молекулами воды внутри больших полостей, подобных α-полостям цеолита А.

Экспериментально определенные теплоты ионного обмена на гидратированных цеолитах, теплоты смачивания дегидратированных цеолитов и теплоты гидратации ионов в газообразном сос-

тоянии были использованы для расчета теплот ионного обмена между катионами в газообразном состоянии и замещаемыми ионами в дегидратированных цеолитах. Подобные расчеты выполнены для цеолитов X, Y, A и шабазита [51]. Величины теплот обмена (ΔH) между газообразными ионами и дегидратированными цеолитами оказались в 10 раз больше, чем теплоты обмена между ионами, находящимися в водном растворе, и гидратированным цеолитом. Значение ΔH увеличивалось в ряду шабазит, цеолит A, цеолит X и цеолит Y. Большие величины ΔH указывают на высокую энергию взаимодействия обмениваемого катиона с каркасом безводного цеолита. Однако вследствие того, что атомы кислорода более прочно связаны в каркасе цеолита, чем в воде, энергия взаимодействия обмениваемых ионов с кислородом решетки ниже энергии сольватации этих ионов в воде. Для расчета теплот сольватации газообразных ионов в гидратированном цеолите использовался соответствующий тепловой цикл (табл. 7.15).

Таблица 7.15

Теплоты сольватации в воде и в каркасах цеолитов некоторых ионов, находящихся в газообразном состоянии

Катион	ΔH, ккал/г-ион								
	вода	шабазит		цеолит X		цеолит Y		цеолит A	
		а	б	а	б	а	б	а	б
Na^+	—105,9	—94,6	—68,4	—98,4	—89,5	—99,0	—93,8	—95,0	—94,2
K^+	—85,7	—76,6	—55,4	—79,6	—72,4	—80,1	—75,9	—76,9	—76,2
Rb^+	—79,8	—71,3	—51,5	—74,1	—67,4	—74,6	—70,7	—71,6	
Cs^+	—71,9	—64,2	—46,4	—66,6	—60,8	—67,2	—63,7	—64,5	—64,0

[а] Гидратированный цеолит.
[б] Дегидратированный цеолит.

Индивидуальные значения теплоты сольватации данного иона в гидратированном цеолите находятся между теплотами сольватации иона в безводном цеолите и в воде. Среди изученных цеолитов наименьшими теплотами сольватации отличается шабазит. Однако у шабазита наблюдается наибольшая разность между теплотами сольватации ионов в гидратированном и дегидратированном цеолите. Этот факт используется как довод в пользу того, что в шабазите катионы менее экранированы каркасом, чем в других цеолитах. Невысокая экранированность катионов является одной из причин большой энергии взаимодействия этого цеолита с адсорбатами

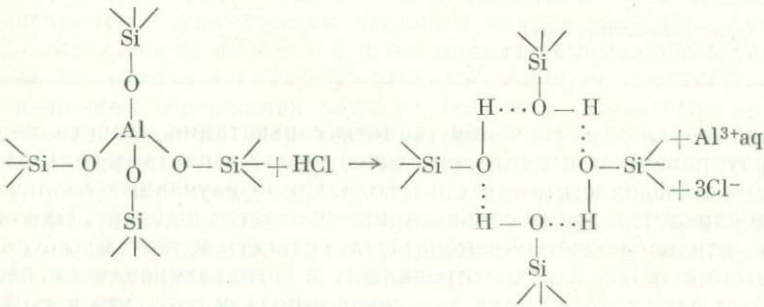
и сильных электростатических полей вблизи катионов. Вследствие того что прочность связи катионов в шабазите ниже, чем в других цеолитах, значительное число этих катионов оказываются сравнительно слабо связанными с анионами кислорода решетки.

Г. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДНЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ

Многие кристаллические цеолиты под воздействием сильных кислот разрушаются (гл. 6). Только для высококремнеземных цеолитов морденита и клиноптилолита водородные формы удалось получить кислотной обработкой [52, 53]. Синтетические цеолиты с отношением Si/Al ~ 1 отличаются высокой катионной плотностью. При суспендировании цеолита в воде локализованные в больших полостях катионы, такие, как натрий, в небольшой степени подвергаются гидролизу. Так, например, суспензия цеолита NaA в воде имеет pH 10—10,5, что, возможно, связано с гидролизом ионов натрия и замещением их гидратированными ионами водорода [14]. Непосредственная обработка высококремнеземных цеолитов сильными кислотами приводит к последовательному замещению катионов ионами гидроксония. Схематически это можно показать на примере реакции декатионирования морденита

$$\begin{gathered} Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]\cdot 24H_2O \\ \downarrow\ n(H_3O)^+ \\ Na_{8-n}(H_3O^+)_n[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]\cdot mH_2O + nNa^+ + (24-m)H_2O \end{gathered} \qquad (7.25)$$

Замещение всех катионов в цеолите ионами гидроксония осуществлено на мордените [54] и на клиноптилолите [53, 55]. Более продолжительная обработка сильными кислотами приводит к удалению из каркаса ионов алюминия, каждый из которых, вероятно, при этом замещается на 4 гидроксильные группы [53].



(7.26)

Обработка клиноптилолита 2 н. HCl приводит к получению полностью деалюминированной формы $Si_{4,65}O_{7,3}(OH)_{4,0}\cdot n\,H_2O$, которая сохраняет структуру цеолита [55].

В работе [56] высказано предположение о существовании в некоторых минералах акво-комплексов иона гидроксония в виде группировок $H_9O_4^+$ и $H_{15}O_7^+$. Такие группировки могут находиться в слоистых структурах глинистых минералов типа монтмориллонита. Тетраэдрические группировки H_3O_4, возможно, существуют в структуре цеолита визеита (гл. 2) [57].

Образование гидроксильных групп при удалении обменных катионов неизбежно приводит к разрыву связи Si, Al — O. Этот вопрос обсуждается в гл. 6.

Существуют и другие методы получения цеолитов в Н-формах. Наиболее простым является приготовление аммонийной формы путем обработки цеолита водным раствором какой-либо аммонийной соли. Как было показано выше, переход цеолита в аммонийную форму протекает довольно быстро. Последующая термическая обработка NH_4-цеолита приводит к удалению аммиака и образованию структурных гидроксильных групп. У цеолитов с высоким содержанием алюминия, таких, как цеолит А, возможно только частичное декатионирование. В высококремнеземных цеолитах, например цеолитах Y, полный обмен ионов натрия на ионы аммония и последующее термическое разложение NH_4-формы позволяют получить кристаллические образцы, практически не содержащие катионов. Попытки получить этим методом декатионированные цеолиты А и Х не привели к успеху: кристаллическая структура цеолитов разрушалась.

Другой метод декатионирования основан на ионно-ситовом эффекте [41]. В результате обработки серебряной формы цеолита (опыты проводили на шабазите) раствором $(CH_3)_4NBr$ при 95 °С осаждается AgBr. При этом ионы серебра извлекаются из цеолита и замещаются водородными ионами. Подобный переход ионов серебра в раствор и осаждение их в виде хлористого серебра происходит и при обработке цеолита AgA хлористым тетраметиламмонием

$$Ag_{12}A + n(CH_3)_4NCl + nH_2O \longrightarrow Ag_{12-n}H_nA + n(CH_3)_4N^+ + {}^+nOH^- + nAgCl,$$

где $$A = (AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot nH_2O. \qquad (7.27)$$

Поскольку крупные ионы $(CH_3)_4N^+$ не могут проникнуть в каналы цеолита, в ходе подобной обработки ионы серебра замещаются на протоны. Используя однократную обработку серебряной формы шабазита, можно удалить 63% ионов серебра. Аналогичным образом однократная обработка цеолита AgA водным раствором аммиака может привести к удалению до 44% ионов серебра. Извлечение ионов серебра из цеолита обусловлено образованием аммиачного комплекса серебра (см. ниже схему реакции). Таким образом, обмен на ионы водорода происходит в щелочном растворе:

$$Ag_{12}A + 2nNH_3 + H_2O \longrightarrow A_{12-n}H_nA + nAg(NH_3)_2^+ + nOH^-. \qquad (7.28)$$

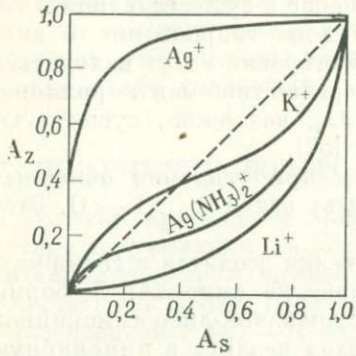


Рис. 7.16. Изотермы обмена $Na^+ \rightarrow Ag^+$ и $Na^+ \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$ на цеолите X при 25 °C в 0,2 н. растворе. Показаны также изотермы обмена $Na^+ \rightarrow K^+$ и $Na^+ \rightarrow Li^+$ [59].

Как видно из рис. 7.16, образование комплекса серебра с аммиаком оказывает существенное влияние на селективность замещения натрия серебром. Образование аммиачного комплекса $Ag(NH_3)_2^+$ приводит к обратной селективности обмена $Na^+ \rightarrow Ag^+$.

В работе [58] описан метод частичного декатионирования цеолитов NaA и CaA обработкой *n*-толуолсульфокислотой в диоксане. Обмен на водород происходит при добавлении воды или метанола. В присутствии метанола цеолит NaA декатионируется на 75% без заметного разрушения кристаллической структуры. В цеолите CaA этим методом удалось декатионировать только необмененные ионы натрия. Стабильность полученных указанным способом H-форм при адсорбции паров воды оказалась низкой. Способность цеолита NaA, декатионированного на 50%, адсорбировать циклогексан авторы работы [58] связывают с увеличением размера пор. Однако в данном случае адсорбция скорее всего обусловлена наличием аморфной фазы, которая образовалась при разрушении структуры цеолита. Обработка H- и NH_4-форм цеолитов и свойства продуктов декатионирования рассматриваются в гл. 6.

Д. КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА И ДИФФУЗИЯ ИОНОВ

Скорость ионного обмена цеолитов регулируется диффузией ионов внутри кристаллического каркаса. В работе [31] было показано, что для сферических частиц скорость обмена на первых стадиях подчиняется уравнению

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{Q_0}{Q_0 - Q_\infty} \cdot \frac{2S}{V} \sqrt{\frac{D\tilde{t}t}{\pi}} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D\tilde{t}t}{\pi}}, \qquad (7.29)$$

где Q_t и Q_∞ — количество катионов, перешедшее из раствора в цеолите за время t и за время, необходимое для установления равновесия (∞), соответственно; Q_0 — концентрация меченого катиона в исходном растворе; S, V и R — площадь поверхности,

объем и радиус частиц обменника. Наиболее сложным вопросом при определении коэффициентов диффузии является измерение поверхности. Баррер с сотр. [60] использовал для определения величины S адсорбционный метод и метод графических проекций. Однако лучше всего было бы использовать метод, независимый от величины поверхности. Эффективный, или кажущийся, коэффициент диффузии D^i зависит от взаимной диффузии двух обменивающихся катионов, т. е. скорости обмена катиона А на равновалентный катион В, поэтому $D^i_A = D^i_B = D^i$ не зависит от степени обмена. Температурная зависимость кажущегося коэффициента диффузии выражается уравнением Аррениуса. Для цеолитов величина D^i изменяется от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-13}$ см^2/с.

Детальные исследования кинетики ионного обмена и диффузии с использованием радиохимических методов определения скорости процесса обмена проведены на шабазите [60, 61] и мордените [62, 63]. Диаметр наиболее узких окон шабазита (гл. 2) достаточно велик (3,9 Å) для того, чтобы обеспечить свободную диффузию большинства ионов. Вполне возможно, что замещение некоторой части ионов, локализованных внутри гексагональных призм, сопровождается диффузией катионов через 6-членные кольца. Как следует из приведенных в табл. 7.16 данных, коэффициенты

Таблица 7.16

Самодиффузия катионов в шабазите [а] ($T = 298{,}3$ К) [60]

Катион	Энергия активации, ккал/моль	Диаметр катиона, Å	D^i, [б] см^2/с	S (по Кг), см^2/г	D_0, (см^2/с)$\cdot 10^7$
Na^+	6,5	1,90	$6{,}1 \cdot 10^{-12}$	750	4,0
K^+	7,0	2,66	$6{,}9 \cdot 10^{-12}$	1120	9,4
Rb^+	6,7	2,96	$19{,}5 \cdot 10^{-12}$	503	17,0
Cs^+	7,5	3,38	$4{,}9 \cdot 10^{-13}$	1170	1,7
Ca^{2+}	13,8	1,98	$4{,}1 \cdot 10^{-16}$	8100	55,0
Sr^{2+}	14,6	2,26	$1{,}3 \cdot 10^{-16}$	7690	101,0
Ba^{2+}	8,8	2,70	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$	817	4,0

[а] Образцы шабазита из Новой Шотландии (Канада) измельчали до размеров 0,9—0,5 мм. При приготовлении Ca- и Sr-форм цеолит измельчали до размеров < 0,07 мм. По данным химического анализа, отношение SiO_2/Al_2O_3 изменялось от 4,7 до 6,7.

[б] Рассчитан по уравнению $D^i = D_0 \exp(-E/RT)$.

самодиффузии некоторых ионов в шабазите подчиняются уравнению Аррениуса. Величина энергетического барьера процесса самодиффузии для одновалентных катионов составляет примерно

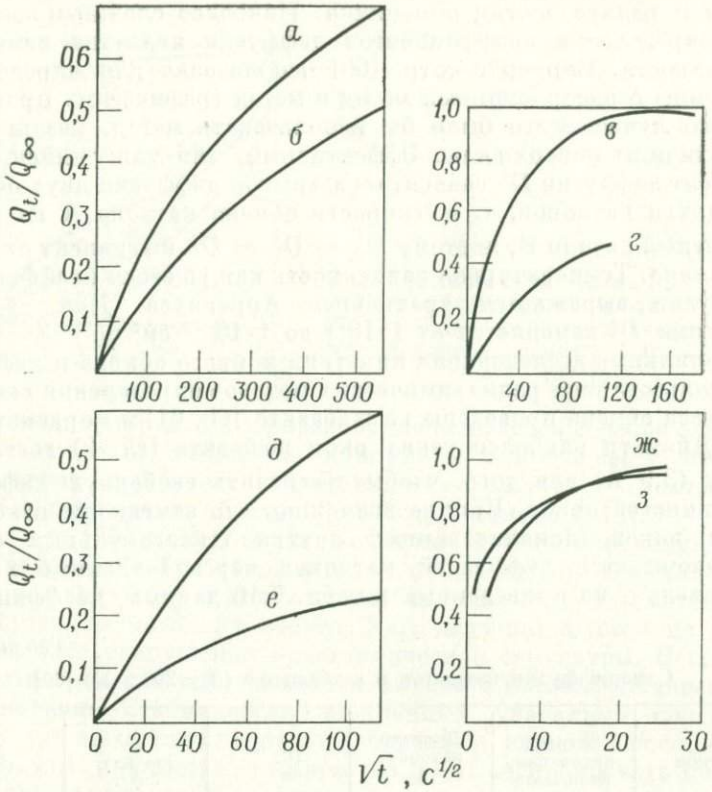


Рис. 7.17. Скорость обмена двухвалентных ионов на шабазите. Исходный раствор содержит 20-кратный избыток обменивающего катиона [60].
а) $Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$; *б*) $Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+}$; *в*) $Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$; *г*) $Ba^{2+} \rightarrow Sr^{2+}$; *д*) $Ca^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$; *е*) $Ba^{2+} \rightarrow Ca^{2}$; *ж*) $Na^{+} \rightarrow {}^{1}/_{2}Ba^{2+}$; *з*) ${}^{1}/_{2}Ba^{2+} \rightarrow Na^{+}$.

7 ккал, при переходе к ионам кальция и стронция она возрастает примерно вдвое. Однако для наиболее крупного двухвалентного иона — иона бария — величина энергетического барьера равна всего 8,7 ккал.

Для определения энергии активации E используют уравнение Аррениуса

$$D^i = D_0 \exp(-E/RT). \qquad (7.30)$$

Значение D^i определяют по наклону начального участка кривой зависимости отношения Q_t/Q_∞ от $\sqrt{t}$. Авторы работы [60], используя радиохимический метод, определили скорости обмена между следующими парами ионов в шабазите (рис. 7.17):

$Ca^{2+}—Sr^{2+}$, $Ca^{2+}—Ba^{2+}$, $Sr^{2+}—Ba^{2+}$, $Na^{+}—Ba^{2+}$.

Графики, представленные на рис. 7.17, показывают значительные отклонения от линейной зависимости. В то же время скорости обмена между стабильными и радиоактивными катионами подчиняются линейной зависимости. Следует отметить, что обмен Na^+ на Ba^{2+} (рис. 7.17) идет с высокой скоростью, хотя ионы бария по размерам превышают ионы стронция и кальция. Зная величины E и D^i (табл. 7.16), можно сравнить характер самодиффузии ионов бария с ионами стронция и кальция. Эти данные показывают, что по сравнению с ионами кальция и стронция барий отличается более низкой энергией активации E и более высоким коэффициентом самодиффузии D^i.

В шабазите энергетический барьер, определяющий миграцию ионов, зависит от изменения энергии электростатического взаимодействия в процессе прохождения ионов через 8-членные кольца. Величина этого барьера для двухвалентных ионов должна вдвое превышать величину барьера для одновалентных ионов. Однако в данном случае ион бария ведет себя как одновалентный катион.

Радиохимический метод был также использован [62] для измерения скорости обмена ионов $Na^+ — K^+$, $Na^+ — Rb^+$ и $Na^+ — Cs^+$ в мордените из Новой Шотландии (табл. 7.17). Исследования

Таблица 7.17

Скорости ионного обмена на мордените (60 °С) [62]

Обмен	D, см²/с
$Na^+ \rightarrow K^+$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$
$K^+ \rightarrow Na^+$	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$
$Na^+ \rightarrow Rb^+$	$7{,}5 \cdot 10^{-12}$
$Rb^+ \rightarrow Na^+$	$8{,}1 \cdot 10^{-13}$
$Na^+ \rightarrow {}^1/_2Ca^{2+}$	$2{,}3 \cdot 10^{-12}$
$Cs^+ \rightarrow Na^+$	$1{,}0 \cdot 10^{-13}$

показали, что коэффициенты самодиффузии натрия и калия уменьшаются с увеличением степени обмена. В случае калия уменьшение вначале происходит медленно, но при замене около 50% натрия резко ускоряется. Для натрия падение было быстрым уже на первых стадиях, затем при степенях обмена на натрий 55—90% коэффициенты самодиффузии изменялись слабо.

Особенности распределения ионов калия в К-мордените неизвестны. Не ясно, например, могут ли ионы калия занимать места в малых окнах диаметром 2,8 Å. В процессе переведения калиевой формы морденита в натриевую ионы Na должны в первую очередь замещать калий в больших 12-членных каналах. После того как степень обмена на натрий превысит 50%, ионы Na^+ могут

проникать в боковые каналы. Поэтому коэффициенты самодиффузии калия должны уменьшаться вначале медленно, а затем, после удаления катионов калия из больших каналов, быстрее. Коэффициенты самодиффузии одновалентных катионов в шабазите больше, чем в мордените. Коэффициенты самодиффузии катионов в мордените [63], измеренные при комнатной температуре, изменяются от $2{,}5 \cdot 10^{-13}$ до $0{,}05 \cdot 10^{-13}$ (табл. 7.18). Для двухвалентных

Таблица 7.18

Самодиффузия катионов в мордените [a] [63]

Катион	Диаметр катиона, Å	S [б], см²/г	D^i, см²/с	t, °C	Энергия активации, ккал/моль
Na^+	1,90	2 520	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	24,0	8,74
K^+	2,66	6 370	$1{,}22 \cdot 10^{-13}$	20,0	7,14
Rb^+	2,96	4 980	$1{,}31 \cdot 10^{-13}$	22,0	20,26
Cs^+	3,38	4 980	$0{,}05 \cdot 10^{-13}$	28,75	4,31
Ca^{2+}	1,98	9 090	$1{,}13 \cdot 10^{-17}$	27,0	10,45
Sr^{2+}	2,26	10 600	$0{,}15 \cdot 10^{-15}$	20,5	15,97
Ba^{2+}	2,70	10 100	$0{,}45 \cdot 10^{-15}$	18,5	10,14

[a] Образец морденита из Новой Шотландии (Канада), $SiO_2/Al_2O_3 = 10{,}5$.
[б] Определена по методу БЭТ.

катионов полный обмен в мордените невозможен. Коэффициенты самодиффузии и энергии активации указывают на своеобразное поведение цезия, который в мордените диффундирует в 50 раз медленнее, чем натрий.

Крупные катионы цезия не могут диффундировать между соседними большими каналами морденита. Ограничение направлений диффузии снижает D^i цезия в мордените до величины меньшей, чем в шабазите. Диффузия натрия в мордените ограничена наличием узких окон диаметром меньше 2,8 Å. Высокое значение E для рубидия в мордените (20 ккал/моль) свидетельствует, что рубидий способен проникать через узкие окна диаметром 2,8 Å. В то же время низкая величина E, полученная для цезия, показывает, что ионы цезия диффундируют только вдоль больших каналов и не могут проходить через узкие окна. На основании этих данных был сделан вывод, что 4 иона Cs^+ на элементарную ячейку занимают места в нишах диаметром 3,87 Å. Кальций и барий могут заместить не более 73% ионов натрия, поэтому элементарная ячейка морденита после обмена содержит 3 двухвалентных иона и 2 незамещенных иона натрия. Оставшиеся ионы натрия перекры-

вают окна диаметром 2,8 Å, что не позволяет двухвалентным катионам диффундировать из одного большого канала в другой. В этом смысле поведение двухвалентных ионов и цезия близки. Энергия активации диффузии E для двухвалентных ионов должна вдвое превышать энергию активации для цезия.

В гл. 5 рассмотрены данные о миграции ионов в дегидратированных цеолитах A, X и Y, полученные при измерении электропроводности, и приведены результаты, показывающие влияние воды и других адсорбированных молекул на подвижность катионов. Авторы работ [64, 65], используя радиохимические методы, изучали кинетику самодиффузии двухвалентных ионов в гидратированных цеолитах A, ZK-4 и X. Основываясь на полученных данных, авторы работы вычислили энергию активации, а также энтропию и свободную энергию. Приведенные в табл. 7.19 резуль-

Таблица 7.19

Параметры самодиффузии катионов в некоторых синтетических цеолитах [65]

Цеолит [a]	Ион	D_0, м²/с	E, ккал/моль	ΔS, кал/моль/град
A	Ca^{2+}	$5{,}10 \cdot 10^{-6}$	16,1	—4,0
A	Sr^{2+}	$1{,}70 \cdot 10^{-5}$	19,6	+2,7
A	Ba^{2+}	$1{,}48 \cdot 10^{-3}$	21,6	+11,6
X	Ca^{2+}	$\sim 1 \cdot 10^{7}$	19,9	+20,0
X	Sr^{2+}	$\sim 1 \cdot 10^{7}$	20,0	+20,0
X	Ba^{2+}	$\sim 1 \cdot 10^{7}$	20,1	+20,0
Z (K-4)	Ca^{2+}	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	20,1	+8,6
Z (K-4)	Sr^{2+}	$7{,}35 \cdot 10^{-3}$	22,6	+14,8
Z (K-4)	Ba^{2+}	$7{,}60 \cdot 10^{-7}$	15,8	—3,4

[a] Радиус частиц: цеолита A — 2,64 мкм, цеолита X — 2,04 мкм, цеолита Z(K-4) — — 1,10 мкм.

таты расчетов показывают, что энергия активации E не зависит от природы катиона. Этот вывод не соответствует данным по электропроводности. Однако, поскольку измерения электропроводности проводили на безводных цеолитах, такое сопоставление не оправдано. Адсорбированная вода оказывает значительное влияние на подвижность катионов. В гидратированном цеолите X катионы диффундируют в виде акво-комплексов, в результате чего ΔS выражается большой положительной величиной. В цеолите A размер гидратированных катионных комплексов меньше,

и поэтому при движении через кислородные окна они способны к электростатическому взаимодействию с кислородом каркаса.

Для определения коэффициента самодиффузии двухвалентных катионов (кальция, стронция и бария) в синтетическом цеолите ZK-4 использовался радиохимический метод. Как и предполагалось, мигрирующие катионы проходят через 8-членные кислородные кольца. При этом возможны два механизма диффузии. Первый характерен для обмена на кальций и стронций в цеолитах ZK-4 и шабазите. В соответствии с этим механизмом полностью гидратированный катион при движении через 8-членное кольцо теряет часть воды; после того как катион пройдет через это кольцо, он вновь гидратируется. Второй механизм, действующий в цеолите А, не предполагает перехода катиона из одного гидратированного состояния в другое. В пользу этого говорит аномальное поведение бария. Действительно, энергия активации диффузии бария E_a меньше энергии активации диффузии кальция и стронция, несмотря на более крупный размер иона бария. У широкопористых цеолитов, таких, как цеолит X, скорость обмена определяется скоростью диффузии гидратированных катионных комплексов, поэтому размер двухвалентных катионов на скорость диффузии не влияет. В случае цеолитов с более узкими каналами (например, цеолита А) энергия активации зависит от размера катиона. Энергии активации и константы диффузии ионов в цеолитах ZK-4, A и X приведены в табл. 7.19.

В работах [66, 67] предложена модель для описания изотопного обмена между локализованными и нелокализованными катионами в гидратированных цеолитах в условиях, когда скорость лимитируется размером частиц. Эта модель объединяет уравнение диффузии Фика и кинетическое уравнение первого порядка. Авторы работы [68] изучили кинетику изотопного обмена натрия на образцах NaX и NaA. Чтобы можно было определить скорость этих очень быстрых реакций, использовались крупные кристаллы цеолитов. Результаты опытов, проводившихся на двух образцах NaX с частицами среднего размера 95 ± 10 мкм и 77 ± 10 мкм, а также на образце NaA с частицами размером 53 ± 5 мкм, показали, что на более крупных кристаллах время полупериода реакции увеличивалось в 10^4 раз.

Диффузия катионов в цеолите NaX оказалась суммарным процессом, в котором принимают участие катионы больших полостей, как локализованные, так и нелокализованные. Для цеолитов NaX и NaA обмен является двухстадийным: первая стадия протекает быстро, вторая — медленно, причем стадии перекрываются. Это позволило прийти к заключению, что в NaX диффузия представляет собой миграцию катионов из мест S_{II} сначала в большие полости, а затем через большие каналы на поверхность кристалла. Диффузия катионов по системе каналов, образован-

ных соединенными между собой β-полостями, не происходит. В цеолите NaX скорость медленной стадии не зависит от размера кристаллов, а скорость быстрой стадии несколько замедлялась при увеличении размеров кристаллов. Таким образом, изотопный обмен в NaX связан с быстрой диффузией вдоль больших каналов ионов натрия, локализованных в больших полостях, а также с медленным обменом между ионами натрия, расположенными в β-полостях, и нелокализованными ионами в больших полостях. Модель изотопного обмена можно записать следующим образом:

$$\text{Ионы, локализованные в } \beta\text{-полостях} \underset{k_3}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} \text{Ионы в больших полостях} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{Диффузия на поверхность,}$$

где k_3 — константа скорости миграции в β-полости, а k_4 — константа скорости миграции в большие полости.

В цеолите А подобная модель может описать диффузию только нелокализованных катионов, так как обмен между локализованными и нелокализованными катионами происходит слишком быстро, чтобы его можно было наблюдать.

$$\text{Ионы, локализованные в } \alpha\text{-полостях} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{Нелокализованные ионы} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{Диффузия на поверхность,}$$

где k_1 — константа скорости десорбции натрия из катионных мест, k_2 — константа скорости сорбции натрия на катионных местах.

В синтетических цеолитах X и Y полный обмен ионов натрия на двухвалентные катионы кальция, стронция и бария может быть достигнут только при повышенных температурах. После того как обмен на двухвалентные ионы практически завершен, обратное замещение двухвалентных катионов оказывается затрудненным. Легкость обмена на двухвалентные катионы определяется соотношением размеров гидратированного катиона, с одной стороны, и изолированного иона — с другой. Подобное соотношение является, вероятно, оптимальным в случае ионов стронция, и поэтому стронций легче, чем другие двухвалентные катионы, замещает натрий в цеолите NaX. Однако в цеолите Y полного обмена не происходит, поскольку относительно низкий заряд его кремнекислородного каркаса приводит к значительной гидратации катионов в больших полостях. С подобными эффектами сталкиваются и при обмене на цеолите А, где находящиеся в больших полостях молекулы воды имеют упорядоченную или полуупорядоченную структуру, что влияет на способность того или иного двухвалентного иона освободиться от своей гидратной оболочки и проникнуть в содалитовые ячейки т. е. в β-полости [69].

В другой работе по изучению диффузии стронция и бария в синтетическом цеолите X при всех степенях обмена наблюдалась неоднородность процесса диффузии. Оказалось, что около 80% общего числа обмениваемых ионов бария и всего 65% обмениваемых ионов стронция диффундируют с высокими коэффициентами диффузии, а остальные катионы — с низкими, на 4—5 порядков ниже (при комнатной температуре). Теплота активации медленного обмена приблизительно вдвое превышает теплоту активации быстрого обмена. Высказано предположение, что подобный характер диффузии объясняется наличием двух типов мест локализации катионов. При этом предполагается, что катионы занимают места в каналах двух типов, которые отделены друг от друга [70].

Самодиффузия в неводных системах

В неводных растворителях (метанол или этанол) цеолит NaA практически не обменивался на двухвалентные щелочноземельные катионы. В тех же условиях обмен между двухвалентными ионами (Sr^{2+} и Ca^{2+}) протекал настолько медленно, что скорость его невозможно было определить [71].

Вместе с тем переход к неводным растворителям оказал слабое влияние на самодиффузию ионов натрия в цеолите NaA. В цеолитах X и Y скорость самодиффузии щелочноземельных катионов в неводных растворителях значительно уменьшалась, причем энергия активации диффузии увеличивалась с возрастанием размера молекул растворителя и с уменьшением его диэлектрической проницаемости.

Определение коэффициентов самодиффузии кальция, стронция и бария в цеолитах X и Y в метиловом и этиловом спиртах показало, что энергия активации, которая отражает способность катиона мигрировать внутри каркаса цеолита, изменяется в зависимости от используемого растворителя. В ряду вода — метанол — этанол значение E_a увеличивается. Это указывает на то, что катионы диффундируют в виде комплексов с молекулами растворителя. Возрастание энергии активации вызвано увеличением размера сольватированного иона и его взаимодействием с каркасом цеолита [72].

Е. КАТИОННО-СИТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЦЕОЛИТАХ

Для описания ситовых эффектов, которые проявляются в той или иной степени при обмене цеолитов на различные катионы, предложены три возможных механизма:

1. Из-за слишком большого размера катион не может проникать в малые каналы и полости в каркасе цеолита, или же обмен-

ные катионы в процессе синтеза некоторых цеолитов локализуются в недоступных для обмена участках и поэтому не замещаются.

2. Для данного катиона наблюдается неблагоприятное распределение зарядов в структуре цеолита.

3. Вследствие гидратации катионов в водных растворах или сольватации в неводных растворах размер диффундирующих молекул может превысить диаметр входных окон. Чтобы такой катион мог пройти через окно канала, его сольватная оболочка должна разрушиться, что замедлит обмен [43]. Уменьшение степени ионного обмена может произойти и в том случае, если объем полостей цеолита недостаточен для размещения соответствующего числа обменивающихся катионов.

Ионно-ситовой эффект наблюдался при обмене ионов натрия в анальциме на цезий ($r_{Cs} = 1{,}65$ Å), хотя обмен на рубидий ($r_{Rb} = 1{,}48$ Å) был более полным. В результате такого эффекта натрий в анальциме только в небольшой степени обменивается на двухвалентные ионы (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}) [11]. Натрий в шабазите совершенно не обменивается с такими крупными катионами, как La^{3+}, $(CH_3)_4N^+$ и $(C_2H_5)_4N^+$ [41]. Неполный обмен натрия на цезий ($x_{макс} = 0{,}85$) объясняют взаимным отталкиванием крупных ионов цезия внутри полостей шабазита [43]. Неудачные попытки получить путем ионного обмена трехвалентные (лантановые, цериевые) формы цеолита А можно рассматривать как примеры проявления ионно-ситовых эффектов второго типа [14].

Причиной низкой степени обмена натрия в цеолите X на катионы алкиламмония является большой размер последних. Поскольку объем полостей цеолита X остается постоянным, степень обмена на крупные катионы, которые способны проникнуть в каркас цеолита, зависит от размера и объема данного катиона (см. табл. 7.7). По мере увеличения размера иона алкиламмония степень обмена падает [25, 36, 73]. Подобные результаты получены и для цеолита А при обмене с монозамещенными алкиламмониевыми ионами RNH_3^+, где R — метильная, этильная, *н*-пропильная и *н*-бутильная группы. С увеличением алкильной группы степень обмена уменьшалась от 0,4 до менее чем 0,1 [20].

В работе [74] катионно-ситовые свойства шабазита, морденита, эрионита и клиноптилолита исследовались с использованием обмена в динамическом режиме. Через колонку с цеолитом пропускали растворы, и полученные элюаты анализировали радиохимическим методом. На рис. 7.18 представлены данные, которые показывают влияние природы катиона, присутствующего вместе с цезием в исходном растворе, на селективность клиноптилолита по отношению к цезию. В ходе экспериментов получен ряд селективности, характерный для гидратированных катионов. Среди исследованных цеолитов высокой избирательностью к цезию отличается клиноптилолит, именно поэтому данный цеолит

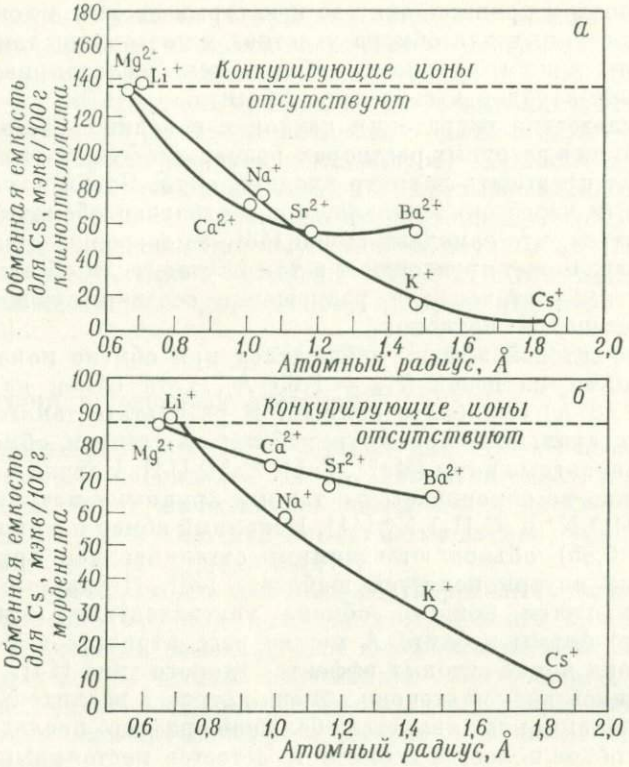


Рис. 7.18.

а) Влияние конкурирующих ионов на обменную емкость клиноптилолита к цезию [74].
Состав элюента: Конкурирующие ионы, 1,0 н.; Cs+, 0,01 н.; $^{137}Cs^+$, $1{,}74 \cdot 10^{-8}$ н.
Температура: 25 °С
pH элюента: 5,0
Скорость пропускания: 294 мл/см²/ч
Загрузка колонки: 50 г натриевой формы клиноптилолита, размер частиц 0,25—1,0 мм

б) Влияние конкурирующих ионов на обменную емкость морденита к цезию.
Состав элюента: Конкурирующие ионы, 0,01 н.; Cs+, 0,01 н., $^{137}Cs^+$, $1{,}74 \cdot 10^{-8}$ н.
Температура: 25 °С
pH элюента: 7,0
Скорость пропускания: 473 мл/см²/ч
Загрузка колонки: 50 г натриевой формы морденита, размер частиц 0,25—1 мм

применяется для удаления цезия из радиоактивных отходов [75]. Способность цеолита А с высокой селективностью (K_a=83) обменивать натрий на стронций представляет определенный интерес для извлечения малых количеств радиоактивных изотопов стронция [75].

Небольшие различия в свойствах гидратированных ионов переходных металлов могут оказать существенное влияние на селективность ионного обмена. Рис. 7.19 иллюстрирует возможность

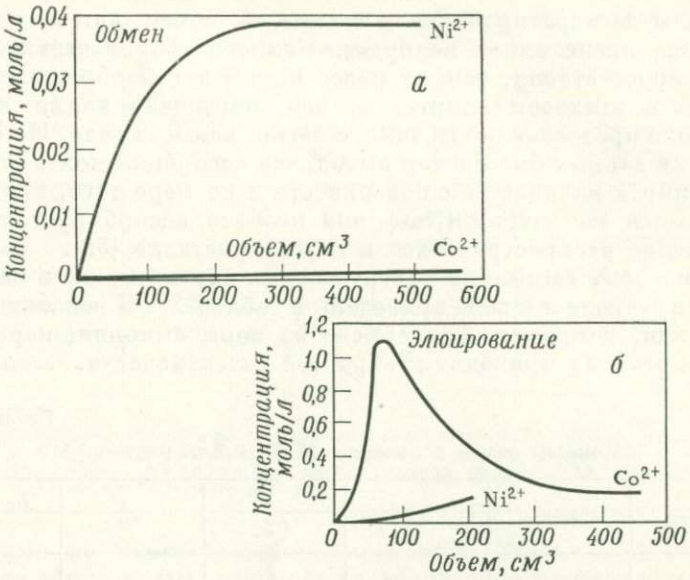


Рис. 7.19. Разделение Co^{2+} и Ni^{2+} на цеолите А. Исходная концентрация 0,5 моль/л [59].

а) обмен Co^{2+} и Ni^{2+} на колонке размером 1,6 × 92 см, наполненной таблетированным цеолитом А. Скорость пропускания раствора 1,4—1,5 $см^3$/мин; *б*) элюирование Co^{2+} и Ni^{2+} из колонки 5 М раствором NaCl при той же скорости пропускания раствора.

разделения кобальта и никеля в растворе при помощи цеолита А: пропущенный через слой цеолита раствор обогащен кобальтом. Предполагают, что хорошее разделение этих ионов в процессе ионного обмена вызвано различной стабильностью их аквокомплексов.

Существует предположение, что в ионном обмене цеолит проявляет повышенную селективность по отношению к данному катиону в том случае, если этот катион был введен в цеолит в процессе синтеза. Эта гипотеза проверялась на примере обмена стронция и кальция. Специально были синтезированы стронциевый и кальциевый морденит. Коэффициент разделения стронция и кальция (α_{Ca}^{Sr}) у стронциевого цеолита изменялся от 3,5 до 8,4, а у кальциевого — от 0,5 до 1,5. Синтетический стронциевый клиноптилолит по избирательности к стронцию оказался близким к природному минералу [76].

Ж. КАТИОННЫЙ ОБМЕН В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Чтобы изучать ионообменные равновесия в неводных растворителях, цеолиты необходимо дегидратировать. Если молекула растворителя слишком велика и поэтому не может проникать

в каналы дегидратированного цеолита, то обмен, как и следовало ожидать, происходить не будет. Калиевая форма цеолита А не адсорбирует этанол, тем не менее калий в ней обменивается на натрий в этиловом спирте, причем замещение калия натрием в этаноле протекает почти так же легко, как и в воде. На основании этих данных был сделан вывод, что адсорбция молекул этилового спирта начинается с поверхности и по мере того, как калий замещается на натрий (Na-форма цеолита адсорбирует этанол), постепенно распространяется в глубь кристалла [59].

Некоторые данные по обмену одновалентных ионов в цеолитах А и X в этаноле и в воде приведены в табл. 7.20. В некоторых случаях, как, например, при обмене на ионы аммония, переход от воды к этанолу приводит к обратной селективности.

Таблица 7.20

Ионный обмен в этаноле (25 °С, 0,2 н. раствор) [a]

Цеолит	Ион	A_S	A_Z	α_B^A	Растворитель
NaX	K^+	0,54	0,46	0,72	Вода
NaX	K^+	0,36	0,64	3,2	Этанол
	NH_4^+	0,56	0,38	0,48	Вода
	NH_4^+	0,46	0,50	1,2	Этанол
CaX	Na^+	0,70	0,20	0,11	Вода
	Na^+	0,94	0,04	0,003	Этанол
	K^+	0,67	0,33	0,25	Вода
	K^+	0,92	0,08	0,075	Этанол
NaA	NH_4^+	0,58	0,38	0,44	Вода
	NH_4^+	0,45	0,50	1,22	Этанол
	K^+	0,54	0,46	0,72	Вода
	K^+	0,55	0,45	0,67	Этанол
KA	Na^+	0,38	0,40	1,1	Вода
	Na^+	0,64	0,23	0,17	Этанол

[a] Неопубликованные данные "Union Carbide Co.".

В табл. 7.21 представлены коэффициенты селективности, полученные при обмене цеолита X на одно- и двухвалентные ионы в воде и в различных спиртах [77]. Переход от воды к неводным растворителям сопровождается при обмене натрия на калий изменением селективности на обратную. В других случаях селективность снижается, как это и можно было ожидать, с увеличением обратной величины диэлектрической проницаемости растворителя.

Таблица 7.21

Обмен натрия в цеолите NaX на различные ионы в спиртах [a] [77]

Спирт	Диэлектрическая проницаемость	K_{Na}^{M}			
		K^+	Li^+	Ca^{2+}	Ag^+
Вода	78,7	1,10	$8{,}4\cdot10^{-2}$	0,44	45,9
Метиловый	31,66	0,96	$4{,}2\cdot10^{-2}$	$4{,}5\cdot10^{-3}$	18,1
Этиловый	23,56	0,70	$3{,}9\cdot10^{-2}$	$1{,}1\cdot10^{-3}$	6,34
н-Пропиловый	19,8	0,50	$1{,}5\cdot10^{-2}$		
Изопропиловый	17,9	0,19	$1{,}3\cdot10^{-2}$		
Изобутиловый	17,1	0,19	$1{,}1\cdot10^{-2}$		

[a] Концентрация раствора во всех случаях составляла 0,05 моль/л, температура $30\pm0{,}02$ °С. Цеолит NaX применяли в виде таблеток диаметром 1,6 мм, в качестве инертного связующего использовали глину. Обменная емкость NaX при обмене Ag^+ равнялась 4,77 мэкв/г безводного цеолита.

Данные по скоростям ионного обмена (табл. 7.22) показывают, что обмен в этих неводных растворителях протекает медленнее, чем в водных средах, причем скорость обмена уменьшается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя.

Таблица 7.22

Кинетические данные для обмена натрия в цеолите NaX на различные ионы в воде, метаноле и этаноле (30 °С) [77]

Ион	Растворитель	$t_{1/2}$, мин [a]
K^+	H_2O	18
K^+	CH_3OH	19
K^+	C_2H_5OH	48
Ag^+	H_2O	40
Ag^+	CH_3OH	120
Ag^+	C_2H_5OH	295
Ca^{2+}	H_2O	16

[a] $t_{1/2}$ — время, необходимое для обмена на 50%.

Ионный обмен на цеолите А в смешанных средах

Авторы работы [78] провели измерения коэффициентов селективности при обмене натрия в цеолите NaA на цезий и калия в цеолите KA на цезий и натрий в неводных (метанол, этанол и этилен-

тликоль) и смешанных средах. Обменивающие ионы были взяты в концентрациях, необходимых для работы с мечеными атомами. При высоких концентрациях спиртов коэффициенты селективности ионов резко возрастали, вероятно, в результате сольватации цеолита в этих условиях [78].

В работе [80] рассматривается зависимость ионного обмена в цеолите А на щелочные ионы (литий, натрий и т. д.) в смешанных растворителях (система вода — метанол) от диэлектрической проницаемости раствора. Добавление метанола в раствор повышает кажущуюся константу равновесия для всех катионов, кроме лития. В случае лития константа равновесия снижается с увеличением концентрации метанола, что может быть связано с высокой энергией гидратации ионов лития. Значения исправленных коэффициентов селективности линейно зависят от содержания катиона в обменнике в соответствии с уравнением Килланда — Баррера. Стандартная свободная энергия обмена во всех случаях — величина положительная, как и при обмене натрия в цеолите NaA на другие щелочные катионы в водном растворе. Это позволило сделать вывод, что цеолит А более избирателен по отношению к натрию, чем к другим щелочным катионам, вне зависимости от того, проводится ли обмен в воде или в смешанном растворителе [80].

Обмен на литий в цеолите NaA был исследован в смесях вода — диоксан и вода — диметилсульфоксид [15, 79]. Использованные органические растворители не способны проникать в систему пор цеолита А. Изотермы обмена описываются кривой с точкой перегиба, что связывают с протеканием двух различных ионообменных процессов, обусловленных существованием в цеолите катионных центров двух типов. До степени обмена $Li_Z = 0{,}35—0{,}40$ в обмене участвуют нелокализованные ионы α-полостей, при более высоких степенях обмена замещению подвергаются катионы, локализованные в местах S_I на одинарных 6-членных кольцах. Относительная избирательность к литию уменьшается с ростом концентрации оранического растворителя. При высоких концентрациях диметилсульфоксида в растворе исходная ионообменная емкость уменьшается на 15%.

3. ОККЛЮЗИЯ СОЛЕЙ

Природные и синтетические алюмосиликаты фельдшпатоиды имеют каркасную структуру и содержат внутри полостей примеси различных неорганических солей — NaCl (в содалите) и $CaCO_3$ (в скаполите). Получены также синтетические фелдьшпатоиды (например, гидросодалит), содержащие окклюдированную гидроокись натрия.

Известно, что цеолит X может окклюдировать NaCl из водного раствора, а цеолит А — $AgNO_3$ из расплава [81]. Цеолит А окклю-

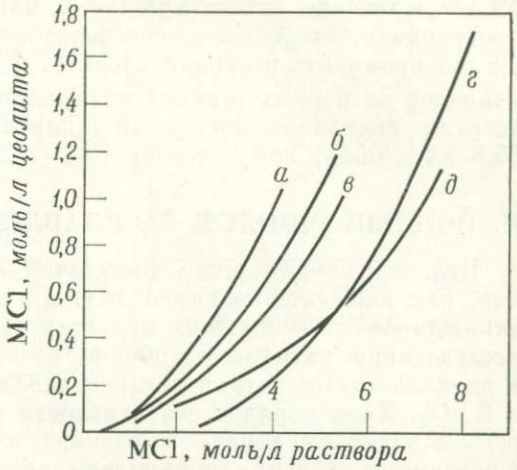


Рис. 7.20. Поглощение различных солей цеолитом X из водных растворов при 25 °С [82].

а) KCl, *б*) NaCl, *в*) $CaCl_2$, *г*) LiCl, *д*) CsCl.

дирует до 9 молекул $AgNO_3$ на элементарную ячейку. В процессе пропитки солью цеолит находится в безводном состоянии; впоследствии эту соль можно легко экстрагировать горячей водой. Изучение порошкограмм показало упорядоченное расположение ионных пар Ag^+ и NO_3^-, что приводит к удвоению параметра элементарной кубической ячейки цеолита А.

Цеолит А окклюдирует значительные количества NaCl из водных растворов только при высокой концентрации солей [82]. Температура или вид аниона в данном случае значения не имеют, если только пропитка не сопровождается анионноситовым эффектом. Однако процесс окклюдирования зависит от природы катиона, катионной плотности и типа структуры цеолитного каркаса. Цеолиты X и Y, например, различаются по количеству поглощенного NaCl. Так, при 25 °С цеолит X окклюдирует из 5 н. раствора в 3 раза больше соли, чем цеолит Y (0,5 г — цеолит X и 0,17 г — цеолит Y). Явление окклюзии интерпретируют, исходя из представления теории мембранного равновесия Доннана.

Высокое значение энергетического барьера указывает на то, что кинетику поглощения NaCl и $CaCl_2$ цеолитом А нельзя объяснить только диффузией катионов. Большая величина энергетического барьера говорит о возможной совместной миграции анионов и катионов. На рис. 7.20 представлены изотермы окклюзии хлоридов щелочных металлов цеолитом X. Для низких концентраций солей получен следующий ряд селективности: $KCl > NaCl > CaCl_2 > CsCl > LiCl$. Значительное поглощение солей наблюдается только из высококонцентрированных водных растворов Цеолит А проявляет анионно-ситовой эффект по отношению к сульфат-иону. Так, при обработке цеолита А насыщенным раствором

Na_2SO_4 в течение недели при 190 °С поглощение сульфат-иона не происходило; это связано с неспособностью иона SO_4^{2-} (диаметр 5,5 Å) проникать в каркас цеолита. Кинетика окклюдирования хлоридов на первых стадиях описывается $\sqrt{t}$-законом. При этом энергия активации окклюзии хлористого натрия составляет 25,8 ккал/моль, хлористого калия — 27,8 ккал/моль.

И. ИОННЫЙ ОБМЕН В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Цеолиты, обладающие достаточно открытой структурой, такие, как шабазит, цеолит А и т. д., после дегидратации могут окклюдировать в больших полостях различные соли. Проведено исследование катионного обмена в шабазите различных одно- и двухвалентных катионов в расплавах нитратов $LiNO_3$, $NaNO_2$ и KNO_3. Хотя порядок селективности при обмене в первую очередь зависит от заряда и размера катиона, установлено, что в указанных условиях на порядок селективности влияет и природа соли. Характер ионного обмена из расплавов солей зависит главным образом от размера катиона в цеолите, размера солеобразующего катиона и размера каналов шабазита. Высказано предположение [84], что обмен в расплавах солей можно описать при помощи механизма «двустороннего движения», который предполагает аддитивное влияние диаметров обменивающихся катионов и катионов растворителя.

Селективность щелочных ионов при обмене шабазита из расплавленного $NaNO_3$ изменяется в следующем порядке:

$$Ba^{2+} > Cs^+ > Rb^+ > Na^+.$$

Этот ряд аналогичен последовательности селективности ионов в разбавленных водных растворах. Коэффициент распределения обменивающегося катиона и порядок избирательности изменяются в зависимости от используемой соли. Порядок расположения катионов в ряду селективности с точки зрения механизма «двустороннего движения» зависит от суммарного диаметра обменивающихся катионов и катионов расплавленной соли. Сумма диаметров солеобразующего катиона и катиона, селективно обменивающегося из данного цеолита, в исследованных системах изменялась от 4,56 до 4,60 Å. Эта величина соответствует диаметру больших каналов шабазита, размер которых для дегидратированных образцов составляет 3,1—4,4 Å [84].

Цеолит NaA при обработке расплавом $NaNO_3$ при 330 °С окклюдирует 10 молекул $NaNO_3$ на элементарную ячейку [83]. В результате состав элементарной ячейки соответствует формуле $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 10\ NaNO_3$. Все 22 иона натрия находятся в структуре цеолита А, но они не полностью обмениваются на другие катионы. Полный обмен в расплаве $NaNO_3$ происходит

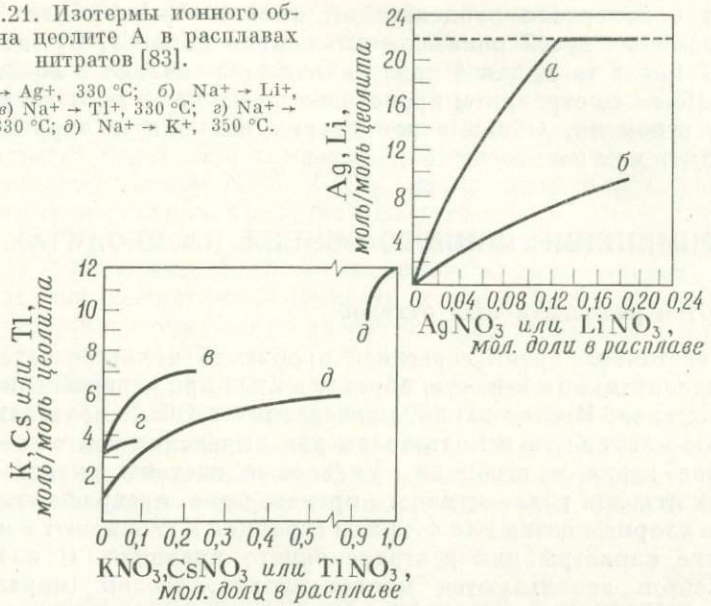


Рис. 7.21. Изотермы ионного обмена на цеолите А в расплавах нитратов [83].

а) $Na^+ \rightarrow Ag^+$, 330 °С; *б*) $Na^+ \rightarrow Li^+$, 330° С; *в*) $Na^+ \rightarrow Tl^+$, 330 °С; *г*) $Na^+ \rightarrow Cs^+$, 330 °С; *д*) $Na^+ \rightarrow K^+$, 350 °С.

с ионами серебра. Катионы калия, цезия и таллия замещают только часть натрия; изотермы обмена имеют плато, соответствующее содержанию от 3 до 4 ионов цезия и от 6 до 7 ионов таллия и калия в элементарной ячейке. Общее число окклюдированных нитрат-ионов при обмене на цезий и таллий существенно не изменяется (рис. 7.21). Неполный обмен связан со стерическими затруднениями, вызванными большими размерами катионов (ионные радиусы Cs^+ и Tl^+ равны 1,69 и 1,44 Å соответственно).

Изучение равновесий при обмене натрия в цеолите NaA на ионы лития, калия, цезия, серебра и таллия показало, что полное замещение катионов натрия происходит только при условии, если большие α-полости могут окклюдировать соответствующие нитраты. В противном случае обмен является неполным. При малых концентрациях обменивающихся катионов для системы цеолит — NaA — нитрат установлен следующий ряд селективности:

$$Cs > Tl > Ag > K > Li > Na.$$

Относительное расположение цезия, таллия и калия в этом ряду меняется при увеличении степени обмена.

Согласно расчетам, изменение стандартной свободной энергии ΔG^0 при полном обмене NaA на серебро в расплавленном $NaNO_3$ составляет—3,2 ккал/моль.

Изучение обмена одновалентных катионов в цеолите А на двухвалентные (Ca^{2+} и Sr^{2+}) в расплаве нитрата натрия при

330 °С в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$ до 0,04—0,06 мольных долей показало, что ионная пара $CaNO_3^+$ замещает натрий после того, как 4 иона кальция обменивают 8 ионов натрия. Обмен со стронцием происходит по схеме: 2 иона натрия на 1 ион стронция. Обмен ионов натрия на ионную пару $SrNO_3^+$, очевидно, не происходит [85].

К. ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА НА ЦЕОЛИТАХ

Обработка радиоактивных отходов

В настоящее время серьезной проблемой является захоронение радиоактивных веществ, образующихся при переработке ядерного топлива. Исследования, проведенные в США, показали, что цеолиты могут быть использованы для выделения долгоживущих изотопов цезия и стронция. Указанные изотопы выделяют из жидких отходов радиоактивного производства, превращают в безводные хлориды цезия или фториды стронция и запаивают в металлические канистры для долговременного хранения. В качестве адсорбентов используются клиноптилолит, зеолон (морденит), NaA и AW-500 (см. гл. 9). Применяя зеолон, удалось выделить несколько килокюри изотопа ^{147}Cs со степенью частоты выше 98% [2, 86]. Для извлечения радиоактивных изотопов пригодны цеолиты, обладающие достаточной химической стабильностью, устойчивостью к действию высокого уровня радиации. Другой метод хранения радиоактивных изотопов основан на их селективном извлечении при ионном обмене с последующей сушкой и дегидратацией изотопсодержащих цеолитов. Дегидратированные цеолиты, содержащие радиоактивные изотопы, запаивают в контейнеры, предназначенные для захоронения [87].

Удаление аммиака из сточных вод

В наше время все большую необходимость приобретает удаление аммиака в виде иона аммония из сточных вод [88]. Избыточная концентрация аммиака в воде представляет серьезную опасность для обитателей водоемов и вызывает стремительное размножение водорослей, что приводит к созданию эвтрофических условий в озерах. Бытовые сточные воды обычно содержат аммиак в концентрации 30 мг/л, а чтобы воду можно было вновь использовать, концентрация аммиака не должна превышать 0,5 мг/л. Возможность использования ионообменников для удаления аммиака подробно изучалась на аморфных алюмосиликатах и органических смолах. В США были проведены лабораторные и полупромышленные исследования возможности использования клино-

птилолита, который более селективно обменивает ионы аммония, чем ионы натрия, кальция и магния, обычно содержащиеся в сточных водах. Правда, на калий обмен проходит не менее избирательно, чем на ионы аммония. В лабораторных опытах раствор пропускали через колонку с цеолитом, при этом удалось выделить из раствора более 99% аммиака. Регенерировали цеолит, промывая колонку смесью $NaCl—CaCl_2$, насыщенной $Ca(OH)_2$. После чего аммиак удаляли продувкой воздухом.

Путем последовательного пропускания жидкости, содержащей 16 мг/л азота (в виде NH_4^+) через систему из двух колонок, заполненных клиноптилолитом (емкость каждой колонки $\sim$ 2000 л), на передвижной опытной установке было достигнуто почти полное (97%) удаление аммиака.

Синтетический цеолит F оказался еще более эффективным при выделении аммиака из сточных вод [89]. Селективности различных цеолитов, выраженные коэффициентом $\alpha_B^{NH_4}$ (где B — суммарная концентрация остальных ионов, способных конкурировать с NH_4^+ за обменные центры в цеолите), приведены в табл. 7.23. В 1 л ис-

Таблица 7.23

Коэффициенты селективности[а] к NH_4^+-иону для различных цеолитов [89]

Цеолит	Обменная емкость, мэкв/г	$\alpha_B^{NH_4}$
F (К-форма)	5,3	3,6
Y	4,0	0,95
X[б]	3,9	0,9
Клиноптилолит	1,2	1,7

[а] Коэффициент селективности определяли при содержании в цеолите эквивалентной доли NH_4^+-иона, соответствующей $[NH_4]_Z = 0{,}2$.

[б] Цеолит X использовали в виде таблеток, содержащих 20% связующего вещества.

следованного раствора содержалось 85 мэкв NaCl, 50 мэкв KCl и 5 мэкв $CaCl_2$. Наибольшая обменная емкость и селективность к иону аммония оказалась у цеолита F.

Лабораторные исследования на растворах, моделирующих сточные воды, подтвердили высокую избирательность цеолита F к иону аммония. Приготовленный раствор (pH 7,45) содержал $1{,}4 \cdot 10^{-3}$% азота (в виде NH_4^+), $5{,}8 \cdot 10^{-3}$% натрия, $1{,}2 \cdot 10^{-3}$% калия, $8 \cdot 10^{-4}$ % магния, $3{,}4 \cdot 10^{-3}$% кальция. Результаты опытов, при-

веденные в табл. 7.24, ясно показывают, что цеолит F обладает наибольшей ионообменной емкостью по отношению к иону аммония.

Таблица 7.24

Удаление иона аммония из раствора, моделирующего сточные воды [89]

Цеолит	Количество поглощенного азота, мг/г
F (K-форма), порошок	3,9
X, таблетки	1,2
Клиноптилолит (Гектор, Калифорния)	1,9
Ионообменная смола (амберлит IRC-84)	0,26

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Амфлетт Ч.*, Неорганические иониты, «Мир», М., 1966.
2. *Bray L. A., Fullam H. T.*, Advan. Chem. Ser., **101**, 450 (1971).
3. *Helfferich F.*, Ion Exchange, McGraw-Hill, New York (1962), p. 185.
4. *Barrer R. M., Klinowski J.*, Trans. Faraday Soc., **68**, 73 (1972).
5. *Barrer R. M., Davies J. A., Rees L. V. C.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 3333 (1968).
6. *Barrer R. M., Rees L. V. C., Shamsuzzoha M.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 629 (1966).
7. *Kielland J.*, J. Soc. Chem. Ind., **54**, 232 (1935).
8. *Ames L. L., Jr.*, Amer. Mineral, **49**, 1099 (1964).
9. *Barrer R. M., Meier W. M.*, Trans. Faraday Soc., **55**, 130 (1959).
10. *Vansant E. F., Uytterhoeven J. B.*, Trans. Faraday Soc., **67**, 2961 (1971).
11. *Barrer R. M.*, J. Chem. Soc., **1590**, 2342.
12. *Barrer R. M., Rees L. V. C., Ward D. J.*, Proc. Roy. Soc., **273A**, 180 (1963).
13. *Sherry H. S., Walton H. F.*, J. Phys. Chem., **71**, 1457 (1967).
14. *Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M., Reed T. B., Thomas T. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5963 (1956).
15. *Dizdar Z.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 1069 (1972).
16. *Sherry H. S.*, J. Phys. Chem., **70**, 1332 (1966).
17. *Gal I. J., Jankovic O., Malcic S., Radovanov P., Todorovic M.*, Trans. Faraday Soc., **67**, 999 (1971).
18. *Susic M. V., Radak V. M., Petranovic N. A., Veselinovic D. S.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 3479 (1966).
19. *Sherry H. S.*, J. Phys. Chem., **70**, 1158 (1966).
20. *Barrer R. M., Meier W. M.*, Trans. Faraday Soc., **54**, 1074 (1958).
21. *Ермоленко Н. Ф., Ширинская Л. П.*, ЖФХ, **36**, 2432 (1962).
22. *Федоров В. А., Толмачев А. М., Панченков Г. М.*, ЖФХ, **38**, 1248 (1964).
23. *Ames L. L., Jr.*, Amer. Mineral, **49**, 127 (1964).
24. *Ames L. L., Jr.*, Can. Minerl., **8**, 325 (1965).
25. *Theng B. K. G., Vansant E., Uytterhoeven J. B.*, Trans. Faraday Soc., **64**, 3370 (1968).
26. *Sherry H. S.*, in «Ion Exchange», Marinsky J. A., Ed., Vol. 2, Marcel Dekker, N.Y., 1969, p. 89—133.
27. *Ames L. L., Jr.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 885 (1965).
28. *Sherry H. S.*, J. Phys. Chem., **71**, 780 (1967).

29. *Sherry H. S.*, J. Colloid. Interfac. Sci., **28**, 288 (1968).
30. *Sherry H. S.*, J. Phys. Chem., **72**, 4086 (1968).
31. *Barrer R. M., Hinds L.*, J. Chem. Soc., **1953**, 1879.
32. *Barrer R. M., Munday B. M.*, J. Chem. Soc., A, **1971**, 2904.
33. *Barrer R. M., Munday B. M.*, J. Chem. Soc., A, **1971**, 2909—2916.
34. *Olson D. H., Sherry H. S.*, J. Phys. Chem., **72**, 4095 (1968).
35. *Denny P. J., Roy R.*, Clays and Clay Minerlas, Proc. Nat. Conf. Clays Clay Mineral, 567 (1963).
36. *Barrer R. M., Papadopoulos R., Rees L. V. C.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2047 (1967).
37. *Vansant E. F., Uytterhoeven J. B.*, Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 426.
38. *Barrer R. M., Davies J. A., Rees L. V. C.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 2599 (1969).
39. *Ames L. L., Jr.*, Can. Mineral., 8, 582 (1966).
40. *Ames L. L., Jr.*, Can. Mineral., 8, 572—581 (1966).
41. *Barrer R. M., Sammon D. C.*, J. Chem. Soc., **1955**, 2838.
42. *Barrer R. M., Davies J. A., Rees L. V. C.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 219 (1969).
43. *Barrer R. M., Klinowski J.*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **68**, 1956 (1972).
44. *Ames L. L., Jr.*, Amer. Mineral., **49**, 127 (1964); Amer. Mineral., **51**, 903 (1966).
45. *Howery D. G., Thomas H. C.*, J. Phys. Chem., **69**, 531 (1965).
46. *Frysinger G. R.*, Nature, **194**, 351 (1962).
47. *Sherry H. S.*, Ion Exch. Process Ind., Pap. Conf. (1969), p. 329.
48. *Barrer R. M., Munday B. M.*, J. Chem. Soc. A, **1971**, 2914.
49. *Wolf F., Fuertig H., Knoll H.*, Chem. Tech. (Leipzig), **23**, 273 (1971).
50. *Eisenman G.*, Biophys. J., **2**, 259 (1962).
51. *Barrer R. M., Davies J. A.*, J. Phys. Chem. Solids, **30**, 1921 (1969).
52. *Keough A. H., Sand L. B.*, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 3536 (1961).
53. *Barrer R. M., Makki M. B.*, Can. Jour. Chem., **42**, 1481 (1964).
54. *Barrer R. M., Peterson D. L.*, Proc. Roy. Soc., Ser. A., **280**, 466 (1964).
55. *Barrer R. M., Coughlan B.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 141.
56. *Kibisz J.*, Mineral. Mag. **35**, 1071 (1966).
57. *McConnell D.*, Science, **141**, 171 (1963).
58. *Roelofsen D. P., Wils E.R.J., Van Bekkum H.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 1437 (1972).
59. *Breck D. W.*, J. Chem. Ed., **41**, 678 (1964).
60. *Barrer R. M., Bartholomew R., Rees L. V. C.*, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 51—62 (1963).
61. *Barrer R. M., Bartholomew R., Rees L. V. C.*, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 309—317 (1963).
62. *Rao A. V., Rees L. V.*, Trans. Faraday Soc., **62**, 2505 (1966).
63. *Rees L. V. C., Rao A.*, Trans Faraday Soc., **62**, 2103 (1966).
64. *Dyer A., Fawcett J. M.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 615 (1966).
65. *Dyer A., Gettins R. B.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 319 (1970).
66. *Brown L. M., Sherry H. S., Krambeck F. J.*, J. Phys. Chem., 75, 3846 (1971).
67. *Sherry H. S.*, Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 350.
68. *Brown L. M. Sherry H. S., J.* Phys. Chem., **75**, 3855 (1971).
69. *Dyer A., Gettins R. B., Brown J. G.*, J. Inorg. Chem., **32**, 2389 (1970).
70. *Hoinkis E., Levi H. W.*, Z. Naturforsch, **A24**, 1784 (1969).
71. *Dyer A., Gettins R. B.*, Ion. Exch. Process Ind., Pap. Conf. (1969), p. 357.
72. *Dyer A., Gettins R. B.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 2401 (1970).
73. *Barrer R. M., Buser W., Grutter W. F.*, Helv. Chim. Acta, **29**, 518 (1956).
74. *Ames L. L., Jr.*, Amer. Mineral, **46**, 1120 (1961).

75. *Ames L. L., Jr.*, Amer. Mineral, **45**, 689 (1960).
76. *Hawkins D. B.*, Mat. Res. Bull., **2**, 1021 (1967).
77. *Huang P. C., Mizany A., Pauley J. L.*, J. Phys. Chem., **68**, 2575 (1966).
78. *Barrett R. B., Marinsky J. A.*, J. Phys. Chem., **75**, 85 (1971).
79. *Dizdar W., Popovic P.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **34**, 2633 (1972).
80. *Radak V. M., Susic M. V.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 1927 (1971).
81. *Barrer R. M., Meier W. M.*, J. Chem. Soc., 1958, 299.
82. *Barrer R. M., Walker A. J.*, Trans. Faraday Soc., **60**, 171 (1964).
83. *Liquornik M., Marcus Y.*, Israel Atomic Energy Comm., IA 810 (1963); J. Phys. Chem., **72**, 2885 (1968).
84. *Callahan C. M.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 2743 (1966).
85. *Liquornik M., Marcus Y.*, J. Phys. Chem., **72**, 4704 (1968).
86. *Mercer B. W., Ames L. L.*, U.S.A.E.C. Report, HW 78461 (1963).
87. *Mercer B. W., Schmidt W. C.*, A. E. C. Accession No. 14466, Rept. No. RL-SA-58 (1965).
88. *Mercer B. W., Ames L. L., Tonhill C. J.*, Preprints ACS Division of Water, Air and Waste Chemistry, 155th National Meeting, 1968, p. 97.
89. *Breck D. W.*, пат. США 3723308 (1973).

АДСОРБЦИЯ КРИСТАЛЛАМИ ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ

В гл. 1 уже говорилось о ранних работах по изучению адсорбционных свойств кристаллов дегидратированных цеолитов и объяснялось происхождение термина «молекулярное сито». Этот термин очень удачно описывает способность поверхности кристалла выступать в роли сита, сквозь которое во внутрикристаллические полости и каналы могут проникать молекулы только определенной формы и размера. В качестве примера на рис. 8.1 представлена

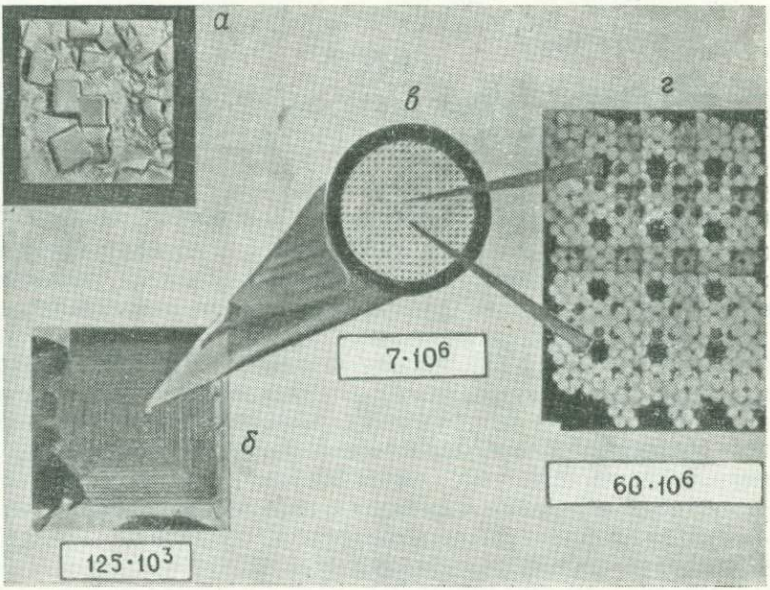


Рис. 8.1. Изображение поверхности кристалла цеолита NaA.

а — электронная микрофотография кристаллов цеолита NaA размером 2 мкм; *б* — кубическая грань кристалла цеолита NaA при увеличении в 125 000 раз; *в* — так выглядела бы та же самая поверхность при увеличении $7 \cdot 10^6$ раз; *г* — при увеличении $60 \cdot 10^6$ на поверхности были бы видны правильные ряды окон диаметром 4,2 Å, ведущих во внутренние полости.

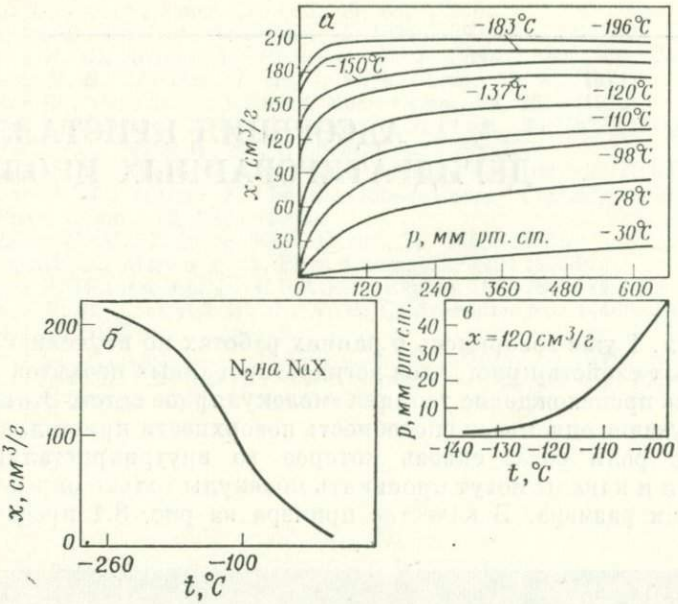


Рис. 8.2.

а — изотермы адсорбции N_2 на цеолите NaX при температурах от —30 до —196 °С; *б* — изобара адсорбции $x = f(t)$, построенная по данным рис. 8.2, *а* при постоянном $p =$ = 120 мм рт. ст.; *в* — изостера адсорбции $p = f(t)$, построенная по данным рис. 8.2, *а* при постоянном $x = 120$ см³/г.

поверхность грани (100) кубического кристалла цеолита NaA с правильными рядами окон диаметром 4,2 Å. Эта упрощенная иллюстрация не показывает поверхностных дефектов, через которые возможна дополнительная диффузия внутрь кристалла.

Основным принципам физической адсорбции на твердых телах посвящен ряд работ [1—6], и их детальное рассмотрение не входит в задачу данной монографии. Поскольку цеолиты обладают упорядоченной системой внутренних пор, адсорбция на них описывается изотермой I типа по классификации Брунауэра [2] или изотермой Ленгмюра (рис. 5.42 и 8.2, *а*). В этом отношении адсорбция газов и паров на цеолитах является более простой, чем на менее упорядоченных аморфных твердых телах.

Объемное заполнение внутрикристаллических полостей и каналов цеолитов рассматривалось в гл. 5. Там было показано, что, хотя во многих случаях заполнение пор подчиняется правилу Гурвича [1], имеются и исключения, вызываемые взаимодействием молекул некоторых адсорбатов с кристаллами цеолитов.

Обычные представления об удельной поверхности твердых тел неприменимы к микропористым кристаллам цеолитов, так как

адсорбция на них происходит с заполнением всего объема полостей. Удельную поверхность цеолита, измеренную экспериментально, можно рассматривать только как величину, характеризующую адсорбцию данного адсорбата в данных условиях. Термин «монослойный эквивалент», иногда применяемый для выражения адсорбционной емкости цеолитов, определяет площадь, которую заняли бы все молекулы, заполняющие внутрикристаллический свободный объем, если бы они расположились в виде плотного монослоя.

Многие ученые пытались сравнить экспериментальные данные по адсорбции с величиной удельной поверхности, вычисленной из геометрических размеров полостей. К сожалению, все эти попытки оказались неудачными [7]. В то же время предельная величина адсорбции, вычисленная с использованием описанного в гл. 5 правила заполнения пор, хорошо согласуется с измеренными значениями.

В цеолитах адсорбционное поле распространяется на весь свободный внутренний объем. Размеры микропор составляют всего несколько молекулярных диаметров, в результате чего потенциальные поля противоположных стенок перекрываются, а изотермы адсорбции приобретают прямоугольную форму. Для такой изотермы характерен длинный горизонтальный участок, пересекающий ось $p/p_0 = 1$ под углом приблизительно 90°.

Изотермы адсорбции на кристаллических цеолитах не имеют гистерезиса, характерного для изотерм адсорбции на аморфных микропористых адсорбентах. Адсорбция и десорбция полностью обратимы, так что десорбционная ветвь изотермы совпадает с адсорбционной.

В промышленных процессах разделения цеолиты используются в виде таблеток, содержащих наряду с основным веществом необходимое количество инертного связующего. В процессе агломерации в таблетках образуются макропоры (см. гл. 9), в которых при больших относительных давлениях адсорбата может происходить капиллярная конденсация.

В промышленных цеолитных адсорбентах диффузия в глубь таблетки происходит по макропорам. Основная часть адсорбционной емкости приходится на внутрикристаллический объем, а на внешней повехности кристаллов цеолита адсорбируется около 1% вещества. Как было показано в гл. 2, большие каналы, по которым происходит диффузия внутри кристалла, образованы полостями одинакового размера, соединяющимися через окна, или в некоторых случаях системой параллельных цилиндрических каналов. Стенки каналов, составляющие внутреннюю поверхность, образованы ионами кислорода каркаса. В определенных местах на этих стенках расположены катионы, заряд которых

зависит от их координации или экранирования ионами кислорода решетки.

Диффузионные каналы могут образовывать трех-, двух- или одномерную систему цилиндрических каналов, параллельных определенному кристаллографическому направлению. Диффузия в цеолитах с трехмерной сетью каналов, естественно, протекает более свободно. Имеется несколько цеолитных структур, в которых теоретически возможна трехмерная или двухмерная диффузия, если не учитывать влияния катионов. Однако при дегидратации вода удаляется из каналов и остающиеся катионы локализуются на стенках или в сечении каналов и сильно затрудняют диффузию большинства молекул. Данные рентгеноструктурного анализа, обсуждавшиеся в гл. 2, получены главным образом для полностью гидратированных цеолитов. Однако для некоторых важных цеолитов имеется информация о структуре дегидратированных образцов.

Высокая селективность цеолитных адсорбентов объясняется главным образом двумя следующими причинами:

1. Цеолиты адсорбируют только те молекулы, которые по размерам и конфигурации соответствуют размерам окон каркаса цеолита. (При таком упрощенном рассмотрении атомы в молекулах и атомы кислорода каркаса цеолита принимаются за твердые сферы.)

2. Большей селективности адсорбции молекул способствуют некоторые определенные свойства молекул, в частности постоянный дипольный момент.

А. РАВНОВЕСНАЯ АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ ДЕГИДРАТИРОВАННЫМИ ЦЕОЛИТАМИ

Количество газа или пара, адсорбированного дегидратированным кристаллическим цеолитом, зависит от равновесного давления p, температуры t, природы газа или пара и характера микропор в кристаллах цеолита. Эта зависимость может быть достаточно сложной, и в общем случае ее нельзя предсказать теоретически. Обычно измеряют количество газа или пара x, адсорбированного при данной температуре и при равновесном давлении p. Зависимость x от p при постоянной температуре называется *изотермой* адсорбции и описывается уравнением (8.1) (рис. 8.2., *а*)

$$x = f(p)_t. \tag{8.1}$$

Повышение температуры системы газ — твердое тело при постоянном давлении приводит к уменьшению адсорбированного количества x. Зависимость x от t при постоянном давлении называется *изобарой* адсорбции (рис. 8.2, *б*)

$$x = f(t)_p. \tag{8.2}$$

Третьим способом изображения экспериментальных данных по адсорбции является *изостера*, представляющая собой зависимость p от t при постоянном x (рис. 8.2, *в*)

$$p = f(t)_x. \tag{8.3}$$

Процесс адсорбции протекает с понижением свободной энергии, изменение энтальпии ΔH также должно быть отрицательным, так как энтропия системы уменьшается. При адсорбции молекулы теряют степени свободы и образуют более упорядоченную конфигурацию внутри цеолита. Следовательно, адсорбция — экзотермический процесс, протекающий с выделением тепла. Теплоту этого процесса можно вычислить по изостерам адсорбции, используя уравнение Клаузиуса — Клапейрона (см. разд. Г).

В этом разделе собраны экспериментальные данные по адсорбции газов и паров на цеолитах нескольких типов. В научных исследованиях и при разработке промышленных процессов наибольшее внимание уделяется синтетическим цеолитам типа A, X, Y, L, природным и синтетическим образцам морденита, эрионита и шабазита. Адсорбционные данные, представленные в гл. 8, получены на особо чистых кристаллических цеолитах. Промышленные цеолитные адсорбенты содержат связующее вещество, которое является инертным разбавителем (см. гл. 9). Следовательно, для промышленных материалов величины адсорбции должны быть уменьшены в соответствии с разбавлением.

Данные об адсорбционных равновесиях сведены в таблицы, а в некоторых случаях для наглядности показаны в виде изотерм. Для каждого адсорбента приведены данные по адсорбции постоянных газов, углеводородов и различных неорганических соединений.

Экспериментальные данные по адсорбционным равновесиям

При построении изотерм адсорбции величину последней обычно измеряют весовым или объемным методом. Если используется объемный метод, измеряют объем, давление и температуру газа в исходной системе и после установления равновесия между газом и активированным адсорбентом. В весовом методе количество адсорбированного газа или пара определяется по увеличению веса образца, помещенного в замкнутом объеме на весы. Как правило, взвешивание проводят на спиральных кварцевых весах, впервые примененных Мак-Бэном и называемых адсорбционными весами Мак-Бэна [1]. В весовом методе следует вводить поправку на плавучесть, для чего требуется определить объем, занимаемый образцом. Методы измерения величины адсорбции описаны в ряде монографий и обзоров [2, 8—10].

Таблица 8.1а

Цеолит NaA [а]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Номер рисунка	Литература [б]
Ar	77	100	$<0{,}01$								*12*
	195 [в]	100	5	300	15	700	30			8.3а	
	273 [в]	100	1	300	1,5	700	3,7				
O_2	90	0,2	0,11	1	0,17	700	0,26			8.3б	*12*
	195	40	0,003	150	0,01	700	0,044				
	195 [в]	100	6	300	18	700	34				
N_2	77	700	$<0{,}01$							8.3б	*12*
	195	100	0,065	300	0,085	700	0,115				*80*
	195 [в]	100	30	300	42	700	49			8.3а	*12*
H_2O	298	0,025	0,16	0,1	0,20	4	0,25	20	0,28	8.3в	*12*
	373	1	0,06	4	0,13	12	0,17	20	0,19	8.3в	*12*
NH_3	298	3	0,090	10	0,11	100	0,15	700	0,175		
CO_2	198	10	0,25	700	0,30						
	298	2	0,070	10	0,12	100	0,165	700	0,20		*12*, 19, 31
	423	100	0,034	700	0,105						
CO	198	15	0,070	100	0,091	700	0,11			8.3в	*12*
	273	150	0,024	700	0,055						
SO_2	298	0,1	0,16	10	0,28	100	0,30	700	0,35		*12*
n-C_4H_{10}	298	НА [г]									*12*
n-C_6H_{14}	298	НА									*12*
Изобутан	298	НА									*1*
Неопентан	298	НА									*12*
C_2H_2	298	10	0,072	50	0,094	100	0,10	700	0,11		*12*
	423	10	0,015	50	0,033	100	0,042	700	0,060		
C_2H_4	298	15	0,073	100	0,095	700	0,11				*12*
C_3H_6	298	10	0,11	100	0,135	700	0,14				*12*
Бензол	298	НА									
CH_3OH	298	0,01	0,066	0,1	0,13		0,16	100	0,19		*12*
H_2S	298	10	0,16	100	0,22	400	0,24				*12*
SF_6	298	НА									
CCl_2F_2	298	НА									
CH_4	198	150	0,023	700	0,058						*80*
	273	150	0,007	700	0,022						
C_2H_6	298	10	0,010	100	0,048	700	0,080				*12*, 81

[а] Перед определением величины адсорбции цеолиты обычно откачивают в вакууме при 350—400 °С. Цеолит NaA не адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром больше 3,6 Å при 77 К и больше 4,0 Å при 300 К.

[б] Курсивом показаны те работы, из которых заимствованы приведенные в таблицах данные. Во всех тех случаях, когда источник не указан, приводятся неопубликованные данные фирмы „Union Carbide Corporation" ("UCC").

[в] Величина адсорбции дана в $см^3/г$.

[г] НА — не адсорбируется.

Цеолит CaA

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Номер рисунка	Литература
Ar	77	0,1	0,28	1	0,33	100	0,35				12, 32
	195 [а]	100	12	300	30	700	55				
	273 [а]	100	0,5	300	1,5	700	3,3				
O_2	77	0,1	0,16	0,2	0,26	100	0,31				12, 32
	195	100	0,035	300	0,065	700	0,095				
N_2	77	3	0,21	10	0,22	700	0,24			8.3б	12, 32
	195	100	0,07	300	0,085	700	0,11				
Kr	273 [а, б]	11 000	90	45 000	120						*37*, 32, 33
H_2O	298	0,025	0,19	0,1	0,22	4	0,27	20	0,30	8.3в	12
	373	1	0,11	4	0,17	12	0,19	20	0,20	8.3в	
NH_3	298	3	0,10	10	0,135	100	0,175	700	0,19		12
CO_2	298	1	0,066	10	0,13	100	0,20	700	0,24		12, 19
	373	15	0,060	100	0,12	700	0,20				
CO	198	15	0,077	100	0,11	700	0,15				12
	273	100	0,038	700	0,070						
SO_2	298	0,1	0,17	10	0,30	100	0,34	700	0,36		12
H_2S	298	10	0,21	100	0,28	700	0,30				12
SF_6	298	НА									
CCl_2F_2 [в]											12
I_2	393	90	0,86								*86*
S	324	50	0,34								*82*
CH_4	195	10	0,013								12
C_2H_6	298	25	0,025	100	0,053	700	0,085				12, 81
н-C_4H_{10}	298	2	0,07	10	0,10	700	0,13				12, 83
н-C_6H_{14}	298	0,2	0,13	10	0,145	100	0,145				83, 84
н-C_7H_{16}	278	0,003	0,085	0,01	0,11	0,1	0,14	10	0,175		84
	423			0,01	0,024	0,1	0,055	10	0,12		84
Изобутан	298	НА								8.3б	12
н-Декан	457	100	0,14								*83*
н-Додекан	488	300	0,15								*83*
Неопентан	298	НА									
C_2H_2	298	5	0,055	50	0,080	100	0,088	700	0,11		
C_2H_4	195	0,01	0,020	0,1	0,085	10	0,12				46
Бензол	298	$<0,006$									12
CH_3OH	298	0,01	0,085	0,1	0,16	1	0,20	10	0,22		12

[а] Величина адсорбции дана в см³/г.

[б] В работе [37] изучена адсорбция Kr и Xe при давлениях до 45 атм и при температурах от 0 до 450 °C.

[в] Цеолит CaA не адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром больше 4,3 Å при 300 K и больше 4,4 Å при 420 K. У CF_2Cl_2 $\sigma = 4{,}4$ Å, и это соединение адсорбируется при 420 K.

Таблица 8.2а

Цеолит NaX [а]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Номер рисунка	Литература
Ar	78	1	0,33	10	0,40	100	0,42			8.4в	32, 85
	90	1	0,23	10	0,34	100	0,40	700	0,41		
	195	50	0,0043	100	0,0083	700	0,0047				32, 85
O_2	90	20	0,30	400	0,31					8.4б	
	195	60	0,005	100	0,0083	700	0,054				32, 85
N_2	77	0,001	0,125	0,1	0,16	10	0,25	700	0,26	8.4б	
	195	40	0,039	100	0,060	700	0,12			8.4в	32, 35, 37, 39
Kr	195	10	0,01	50	0,05	100	0,10	600	0,41	8.4а	
H_2O	298	0,4	0,24	1	0,26	20	0,34			8.4а	
	373	0,5	0,095	1	0,11	10	0,18				*36*
He [б]	4,2	$3 \cdot 10^{-4}$	203		0,44	217	718	247			
NH_3	298	2	0,10	10	0,14	100	0,175	700	0,190		
	373	2	0,059	10	0,175	100	0,115	700	0,155		
CO_2	195	0,1	0,06	1	0,20	6	0,33	100	0,39		19, 31
	298	2	0,06	10	0,10	100	0,20	700	0,26		
CO	198	15	0,062	100	0,11	700	0,165			8.4б	
SO_2	298	0,05	0,14	1	0,31	10	0,39	700	0,44		
H_2S	298	10	0,224	100	0,294	400	0,34				
SF_6	298	10	0,04	100	0,23	300	0,33				34
CCl_2F_2	298	700	0,36								
Hg	596	50	0,002	200	0,010						*38*
I_2	393	90	1,11								86
P	324	60	0,44								82
S	320	60	0,41								82
CH_4	195	20	0,010	100	0,041	700	0,800				85
	273	700	0,020								
C_2H_6	298	50	0,025	200	0,07	700	0,09				85, 87 [в]
C_3H_8	298	15	0,090	100	0,13	700	0,14				
н-C_4H_{10}	298	2	0,12	10	0,15	700	0,18				106
н-C_6H_{14}	298	0,2	0,17	10	0,19	100	0,20				
н-C_7H_{16}	298	0,01	0,175	1	0,21	40	0,21				
	423	0,01	0,015	0,1	0,076	1	0,11	30	0,15		
Изобутан	298	10	0,081	100	0,16	700	0,18				
н-Пентан	298	1	0,16	100	0,19					8.4г	85
Неопентан	298	0,1	0,082	1	0,11	50	0,14	700	0,156	8.4г	40
Изооктан	298	2	0,18	40	0,21						
C_2H_2	298	2	0,062	10	0,093	100	0,128	700	0,147		
C_2H_4	298	10	0,050	100	0,085	700	0,105				87
Бензол	298	0,04	0,16	0,1	0,19	1	0,24	10	0,25	8.4г	88
м-Ксилол	298	0,01	0,035	0,1	0,115	1	0,23	10	0,24		
Толуол	298									8.4г	88
CH_3OH	298	0,01	0,074	0,1	0,15	1	0,20	10	0,23		

[а] Цеолит NaX при 298 К не адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром больше 8 Å.
[б] Цеолит NaX (Si/Al = 1,25) в таблетках, содержащих ~20% инертного связующего. Величина адсорбции дана в см³/г.
[в] В работе [87] приведены результаты определения величины адсорбции для других катионных форм.

Таблица 8.26

Цеолит CaX [а]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Литература
Kr [б]	273	11 0000	90	45 000	120					*37*
O_2	90	20	0,32	700	0,38					
N_2	77	30	0,26	700	0,27					
	238	20	0,016	100	0,031	700	0,056			
H_2O	300	3	0,31	20	0,36					
NH_3	298	2	0,10	10	0,14	100	0,185	700	0,220	
	373	2	0,065	10	0,080	100	0,12	700	0,180	
CO_2	298	20	0,125	100	0,20	700	0,29			19
	373	100	0,072	700	0,16					
CO	273	10	0,026	100	0,044	700	0,070			
SF_6	298	10	0,090	100	0,23	300	0,30			
CH_4	273	20	0,005	100	0,016	700	0,029			
Неопентан	298	1,5	0,07	50	0,138	700	0,153			

[а] $Si/Al \approx 1{,}25$; $Ca/Al_2 \approx 0{,}85$. Цеолит CaX при 300 К не адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром больше 7,8 Å.

[б] Авторы работы [37] изучали адсорбцию Kr и Xe при давлениях до 45 атм и температурах от 0 до 450 К. Величина адсорбции дана в $см^3/г$.

Таблица 8.3а

Цеолит NaY [а]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Номер рисунка	Литература
Ar											89
Kr [б]	273	11 000	105	45 000	150						
O_2	90	20	0,29	100	0,32	700	0,34			8.5а	*37*
	195	100	0,005			700	0,033			8.5а	
N_2	77	10	0,25	100	0,27	700	0,28			8.5а	
	195	50	0,015	100	0,024	700	0,072			8.5а	89
H_2O	298	0,1	0,080	1	0,25	20	0,35				
NH_3	298	2	0,080	10	0,11	100	0,15	700	0,18	8.5а	176
	373	2	0,040	10	0,060	100	0,095	700	0,135		176
CO_2	298	10	0,032	30	0,062	100	0,14	700	0,23	8.5а	19, 89
C_2H_6											89
н-Пентан	298	1	0,145	100	0,180	400	0,180				
	373	1	0,035	10	0,095	100	0,140				
н-Гексан	298	0,3	0,175	10	0,190	100	0,190				
н-Гептан	298	2	0,16	10	0,20	40	0,21			8.5б	
Изооктан	298	2	0,17	40	0,20						
Неопентан	298	10	0,116	100	0,126	700	0,14				
C_2H_4											89
Бензол	298	0,1	0,17	1	0,23	10	0,25	70	0,26	8.5б	
$(C_4F_9)_3N$	323	0,5	0,028								

[а] $Si/Al \approx 2,4-2,5$.

[б] В работе [37] получены изотермы адсорбции Kr и Xe при давлениях до 90 атм и температурах от 0 до 450 °С. Величины адсорбции даны в $см^3/г$.

Таблица 8.36

Цеолит CaY [a]

Адсорбат	T, K	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Номер рисунка	Литература
O_2	90	1	0,085	10	0,25	700	0,37			8.5а	
	195	60	0,010	10	0,016	700	0,040				
N_2	77	3	0,22	10	0,25	700	0,30				
	195	70	0,015	100	0,023	700	0,060				
H_2O	298	0,2	0,12	1	0,24	20	0,34				
	373	0,2	0,07	1	0,09	10	0,16	20	0,20		
NH_3	298	2	0,090	10	0,13	100	0,18	700	0,21	8.5а	
	373	2	0,062	10	0,080	100	0,12	700	0,17		
CO_2	298	10	0,026	30	0,042	100	0,070	700	0,15	8.5а	19
	373	30	0,026	100	0,044	700	0,095				
CO											91
н-C_5H_{12}	298	1	0,135	10	0,160	100	0,175				
	373	3	0,055	10	0,082	100	0,130	400	0,15		
н-C_7H_{16}	298	2	0,16	10	0,20	40	0,20			8.5б	
Изооктан	298	2	0,16	40	0,19						
Бензол	298	0,1	0,16	1	0,22	10	0,23	70	0,25	8.5б	

[a] $Si/Al \approx 2{,}4$—$2{,}5$; степень обмена на $Ca^{2+} \approx 80$ мол.%.

Таблица 8.4

Цеолит (Na, K)L [a]

Адсорбат	T, K	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Номер рисунка	Литература
Ar	88	0,1	0,034	1	0,08	10	0,125	150	0,195		14
Kr	90	0,05	0,175	2	0,265	10	0,300				
O_2	90	10	0,124	100	0,149	500	0,183	750	0,214	8.6,*а*	14
N_2	77	0,1	0,054	1	0,10	100	0,135	700	0,18	8.6,*а*	
H_2O	298	4	0,132	10	0,147	22	0,197				
NH_3	298	10	0,040	100	0,070	500	0,080	700	0,080	8.6,*а*	48
CO_2	298	10	0,024	100	0,071	500	0,105	750	0,111	8.6,*а*	48
SO_2	298	10	0,15	100	0,180	500	0,22	700	0,23	8.6,*а*	
CH_4											14
C_2H_6											14
н-C_4H_{10}	298	10	0,065	100	0,075	300	0,085	700	0,090		14
Изобутан	298	10	0,053	100	0,067	300	0,074	750	0,081		14
Неопентан	298	10	0,052	100	0,066	500	0,079	750	0,086	8.6,*б*	14
Бензол	298	0,2	0,030	1	0,060	10	0,10	80	0,17	8.6,*б*	
$(C_3H_7)_3N$	323	2	0,119								
$(C_4H_9)_3N$	323	0,065	0,05								
$(C_4F_9)_3N$	323	0,5	0,05								

[a] Цеолит L обычно имеет следующий состав: $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5—7\ SiO_2 \cdot 6H_2O$. Он адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром до 8,1 Å. Все данные, приведенные в таблице, получены фирмой „UCC".

Таблица 8.5

Шабазит [а]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, м рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Номер рисунка	Литература
Ar	77	1	0,23	10	0,27	100	0,298				17, 18, 20
Kr [б]	423	7600	26	38 000	50						*42*
Xe [б]	423	7600	41	23 000	50						*42*
O_2	90	0,1	0,116	10	0,202	100	0,217	700	0,22	8.7	18, 41
N_2	77	10	0,134	100	0,206	700	0,206			8.7	*1*, *17*, 18
H_2O	298	0,05	0,156	1	0,22	10	0,266	20	0,271		
NH_3											17
CO_2	298	1	0,037	20	0,14	100	0,218	700	0,24	8.7	19, 41
	195	10	0,26	100	0,29	700	0,31				
C_2H_4	298	50	0,07	200	0,08	700	0,085				
C_3H_8	298	НА									18
C_3H_6	298	2	0,010	50	0,050	200	0,073	700	0,095	8.7	
n-C_4H_8	298	700	$<0,005$								
n-C_4H_{10}	Адсорбируется при температуре выше 373 К										18
I_2	393	90	0,59								*86*

[а] Природный шабазит из Новой Шотландии (Канада); состав $(Ca, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}9SiO_2$; размер эллиптических окон 3,7×4,1 Å. При 400 К не адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром больше 4,3 Å.

[б] Изотермы адсорбции Kr и Xe измерены при давлениях до 50 атм и температурах от 150 до 450 °С. Величина адсорбции дана в $см^3/г$.

Морденит [a]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Литература
Ar	90		НА					
O_2	90	10	0,11	100	0,123	700	0,13	24
	195	700	0,063					
N_2	77	100	НА					24
	195	700	0,061					
H_2O	298	1	0,095	5	0,136	20	0,15	28
CO_2	298	10	0,075	100	0,107	600	0,126	
CO	298	25	0,085	100	0,107	600	0,125	
CH_4		НА						
C_2H_4	298	700	0,034	(Медленно)				
C_2H_6	298	НА						
C_3H_8	298	НА						

[a] Природный морденит из Новой Шотландии (Канада); при 300 К не адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром больше 4,8 Å. Все приведенные данные получены фирмой "UCC".

Таблица 8.7

H-Зеолон (морденит)

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Номер рисунка	Литература
Ar											21
O_2	90	10	0,182	100	0,198	700	0,212			8.8	92
N_2	213	100	0,012	700	0,029						92
CO_2	298	100	0,035	700	0,070						19, 92
SO_2 [а]	273	50	0,083	200	0,18	700	0,24				*92*
HCl [б]	293	40	0,0835	120	0,104	200	0,117				*43*
$н$-C_4H_{10}	298	10	0,045	100	0,053	500	0,058	700	0,060		
Изобутан	298	50	0,040	100	0,043	500	0,048	700	0,049		
Неопентан [а]	298	50	0,044	100	0,046	500	0,052	700	0,054	8.8	
Ar				Na-Зеолон							
Kr [в]	273	11 000	60	45 000	70						23
O_2	90	10	0,154	100	0,165	700	0,171			8.8	*37*
N_2	77	10	0,13	100	0,134	700	0,138				23
	213	100	0,039	700	0,055						
CO_2	298	100	0,10	700	0,12						23
SO_2 [г]	~ 300	10,7	0,17	34,0	0,175	83	0,187				19

[а] H-Зеолон состава $H_8Al_8Si_{40}O_{96}$.

[б] H-Зеолон с отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 13$.

[в] Изотермы адсорбции Kr и Xe измерены при давлениях до 60 атм и температурах от 0 до 450 °C. Величина адсорбции дана в $см^3/г$.

[г] Адсорбция SO_2 на трех образцах синтетического узкопористого морденита.

Таблица 8.8

Na, ТМА-Омега [a]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Литература
O_2	90	10	0,142	100	0,16	700	0,22	
N_2	77	10	0,102	100	0,107	700	0,124	76
н-Бутан	298	10	0,030	100	0,035	700	0,041	
H_2O, CO_2								76
Изобутан	298	10	0,017	100	0,022	700	0,029	
Неопентан	298	10	0,025	100	0,033	700	0,043	
$(C_4F_9)_3N$	323	0,5	0,058					

[a] Перед откачкой при 400 °С цеолит прокаливали на воздухе. Состав перед прокаливанием: $0{,}91Na_2O \cdot 0{,}24(TMA)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7{,}1SiO_2 \cdot 5H_2O$. Все приведенные данные получены фирмой "UCC".

Таблица 8.9

Цеолит Т [a]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Литература
Ar	77	0,1	0,080	10	0,135	100	0,16			*49*
Kr	90	1	0,17	10	0,23	18	0,24			
O_2	77	0,02	0,040	3	0,125	50	0,15	100	0,16	
Xe	195	3,8	0,20	(медленно)						
N_2	77	0,1	0,070	10	0,098	100	0,107	700	0,12	
H_2O	298	0,1	0,075	4	0,16	20	0,186			*49*
	373	16	0,11	22	0,12					
NH_3	298	0,4	0,015	10	0,047	100	0,066	700	0,098	
CO_2	298	20	0,048	100	0,12	300	0,14	700	0,15	
H_2S	298	1	0,049	50	0,085	100	0,043	150	0,10	
CCl_2F_2	298	НА								
$н$-C_3H_8	298	10	0,018	100	0,025	700	0,027			
$н$-C_3H_6	298	10	0,040	100	0,047	700	0,055			
$н$-C_5H_{12}	298	10	0,066	10[illegible]	0,081	700	0,112			
Изобутан	298	НА								
Циклогексан	298	НА								
Бензол	298	НА								

[a] Типичный состав цеолита Т: $0{,}3Na_2O \cdot 0{,}7\ K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\text{—}7SiO_2 \cdot 7\text{—}8H_2O$. Цеолит Т при 400 К не адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром больше 4,3 Å.

Таблица 8.10

Эрионит [а]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Литература
Ar [б]	77	0,1	0,14	10	0,205	100	0,24			
O_2 [б]	77	0,020	0,11	3	0,18	50	0,207	100	0,232	
Xe [г]	195	70	0,27	100	0,32	700	0,35			
N_2	77 [б]	0,1	0,12	10	0,145	100	0,16	700	0,194	27
	273 [в]	100	0,006	700	0,012	1400	0,05			
H_2O	298	0,1	0,10	1	0,13	20	0,22			28
NH_3 [б]	298	0,4	0,058	10	0,084	100	0,114	700	0,121	
CO_2 [б]	298	20	0,095	100	0,115	300	0,135	700	0,147	19
CCl_2F_2	298	НА								
$н$-C_3H_8 [б]	298	10	0,050	100	0,063	700	0,070			
$н$-C_4H_{10} [б]	298	10	0,076	100	0,090	700	0,105			
$н$-C_6H_{14} [г]	371	25	0,018	350	0,026					27, 84
$н$-C_5H_{12} [в]	298	10	0,093	100	0,108	400	0,145			27, 84
Изобутан	298	НА								
Бутен-1 [б]	298	10	0,083	100	0,096	700	0,12			
Неопентан [б]	298	НА								
Бензол [б]	298	НА								

[а] Эрионит при 400 К не адсорбирует молекулы с кинетическим диаметром больше 4,3 Å. Все приведенные данные получены фирмой "UCC".

[б] Природный эрионит из Дурки (Орегон, США).

[в] Эрионит осадочных пород из Пайн Вэлли (Невада, США).

[г] Эрионит осадочных пород из Рима (Орегон, США). Данные для К- и Са-форм. Указанный эрионит не адсорбирует 2-метилпентан.

Таблица 8.11

Цеолит О (синтетический Na, K, ТМА-оффретит) [a]

Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	p, мм рт, ст.	x/m, г/г
Кислород	90	10	0,18	100	0,21	700	0,23
н-Бутан	298	10	0,10	100	0,115	700	0,122
Изобутан	298	10	0,058	100	0,067	700	0,080
Неопентан	298	10	0,055	100	0,058	700	0,069

[a] Перед откачкой при 400 °С образец прокаливали на воздухе при 550 °С. Состав перед прокаливанием: $(Na_2O)_{0,24}(K_2O)_{0,79}[(TMA)_2O]_{0,28}Al_2O_3(SiO_2)_{7,08}\cdot(H_2O)_{5,7}$. Все приведенные данные получены фирмой "UCC".

Таблица 8.12

Равновесная адсорбция на различных синтетических и природных цеолитах

Цеолит	Температура активации, °С	Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Литература
Клиноптилолит [а]	350	H_2O	298	1	0,10	93, 94
(Гектор, Калифорния, США)			298	20	0,16	
		CO_2	298	100	0,063	19, 93, 94
			298	700	0,082	
		O_2	90	700	0,019	
		N_2	77	700	0,014	
Фожазит [б]	350	H_2O	298	22	0,33	*13*
(Кайзерштул, ФРГ)		O_2	90	700	0,29	
		N_2	77	700	0,24	
		Ar	90	730	0,28	
		SF_6	298	710	0,23	
		$(C_2F_5)_3N$	298	40	0,24	
		$(C_4F_9)_3N$	298	0,07	0,009	
Феррьерит	350	O_2 [в]	90	700	0,105	
		C_2H_4 [в]	298	750	0,041	
		$н$-C_4H_{10} [в]	298	НА		
		O_2 [г]	90	700	0,064	
		C_2H_4 [г]	298	700	0,025	
Гмелинит	350	H_2O	298	4	0,23	
(Новая Шотландия, Канада)		NH_3	298	700	0,23	
		CO_2	298	700	0,14	
		SO_2	298	700	0,39	
		O_2	77	85	0,087	
		N_2	77	710	0,062	
		Ar	77	93	0,085	
		C_2H_4	298	760	0,037	24
		C_2H_6	298	700	0,030	24
Гейландит	250	Ne	294	600 атм	15 д	*52*
(Исландия)	130	NH_3	294	400	65 д	17
Ломонтит	350	CO_2	298	700	$<0,01$	"UCC"
	200	NH_3	298	700	15,2 д	*226*
Левинит	350	CO_2	298	700	0,12	
(Ирландия)		O_2, N_2	77	700	НА	
Полингит	150	H_2O	300	0,27	0,14	
(Вашингтон, США)			300	22	0,24	
		Ar	77	120	0,15	
		N_2	77	700	0,15	
		O_2	77	120	0,10	
		Kr	90	19	0,14	
		Xe	195	720	0,03	
Филлипсит	400	Ar	673	816 атм	33 д	*53*
(Пайн Вэлли, Невада, США)						
Стеллерит	250	H_2O	298	25	0,17	
		CO_2	298	707	0,097	
		O_2	77	НА		

Продолжение табл. 8.12

Цеолит	Температура активации, °С	Адсорбат	T, К	p, мм рт. ст.	x/m, г/г	Литература
Стильбит	350	CO_2	298	700	0,077	
(Ирландия)	350	O_2	77	НА		
	180	Ar	453	800 атм	31 д	*52*
	200	Kr	473	300 атм	30 д	*52*
D (структура шабазита) [е]	250	CO_2	298	700	0,16	
	350	O_2	90	700	0,21	
	250	N_2	77	700	0,15	
	250	Kr	90	16	0,32	
	250	C_3H_6	298	650	0,085	
	250	$н$-C_5H_{12}	298	400	0,10	
SrD (структура феррьерита) [ж]	340	Ar	77	700	62 д	*44*
		Kr	90	$p = p_0$	18 д	*44*
		O_2	77	80	66 д	*44*
		CO_2	293	80	36 д	*44*
W(K-M)	400	Ar	673	544 атм	22 д	*53*
	250	NH_3	298	700	0,11	
	250	CO_2	298	700	0,057	
	250	N_2	77	700	НА	
S (структура гмелинита) [з]	350	CO_2	298	700	0,14	
		N_2	77	700	0,06	
		NH_3	298	700	0,099	
		SO_2	298	700	0,21	
		$н$-C_5H_{12}	298	400	0,01	
F [и]	250	CO_2	298	700	0,08	
		NH_3	298	700	0,07	
		SO_2	298	700	0,17	
		CH_3OH	298	120	0,11	
		O_2	77	130	~0,01	
ZK-5 [к]	550	H_2O	298		0,21	*72*
		$н$-C_6H_{14}	298		0,14	*72*
		цикло-C_6H_{12}	298		0,01	*72*

[а] Состав: $0{,}9Na_2O \cdot 0{,}1K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6{,}1H_2O$. Некоторые образцы клиноптилолита адсорбируют до 0,16 г/г O_2 и соответственно больше CO_2.

[б] Состав: $0{,}20Na_2O \cdot 0{,}41\ CaO \cdot 0{,}37MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}5SiO_2 \cdot 7H_2O$.

[в] Феррьерит из Кэмлупс, Британская Колумбия, Канада.

[г] Осадочный феррьерит из штата Невада, США.

[д] Величина адсорбции дана в $см^3/г$.

[е] Состав: $0{,}5Na_2O \cdot 0{,}5K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}8SiO_2 \cdot 6{,}7H_2O$.

[ж] Состав: $0{,}93SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 12{,}3SiO_2 \cdot 5{,}5H_2O$. Получены также Li-, Na-, K- и Ca-формы, на которых измерена адсорбция O_2, N_2, Ne, Ar, Kr, Xe, CH_4 и CO_2.

[з] Состав безводного цеолита S: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4{,}6SiO_2$.

[и] Состав: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2{,}9H_2O$. Na-, Ca- и Ba-формы нестабильны при p 250 °С.

[к] Перед адсорбционными измерениями прокален на воздухе при 550 °С. В работе [72] не указывается, при каком давлении измерялась величина адсорбции.

Для определения адсорбционной емкости можно, кроме того, применять упрощенные методы [11].

В табл. 8.1—8.12 собраны адсорбционные емкости различных цеолитов при разных давлениях и температурах, представленные в единицах веса или объема в зависимости от того, каким методом измерялась адсорбция. В тех случаях, когда ионный обмен сильно изменяет молекулярно-ситовые свойства цеолита, показаны адсорбционные емкости разных катионных форм. Поскольку в литературе опубликовано очень много данных об адсорбционных свойствах цеолитов, в приведенных ниже таблицах собраны лишь наиболее важные характеристики.

Данные табл. 8.1 и рис. 8.3 показывают влияние катионов на молекулярно-ситовые свойства цеолита типа А [12]. Обмен натрия на калий уменьшает, а обмен натрия на кальций — увеличивает размер входных окон, что проявляется в способности цеолита CaA адсорбировать нормальные парафиновые углеводороды. Влияние ионного обмена на радиусы пор обсуждается в разд. В.

В цеолитах X и Y трехмерная система каналов образована полостями, которые соединяются друг с другом через 12-членные кислородные кольца диаметром около 7 Å (см. гл. 2 и 5) [13]. В этих цеолитах почти половина объема кристалла доступна для адсорбции. Как указывалось в гл. 5, молекулы воды могут заполнить весь свободный внутрикристаллический объем в фожазитах, в то время как другие адсорбаты не проникают в ту часть объема,

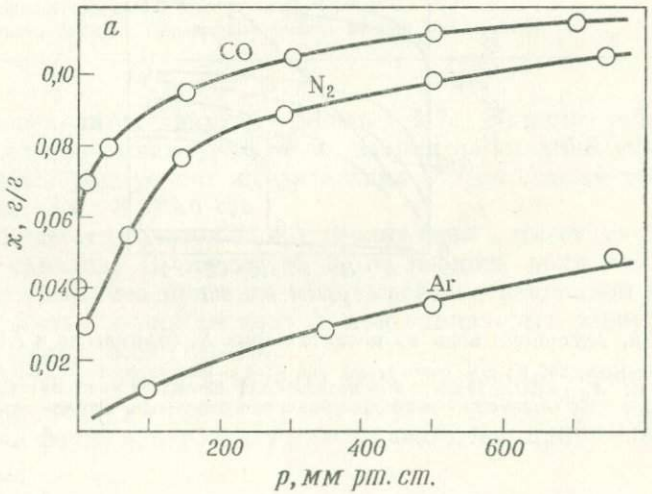


Рис. 8.3а. Изотермы адсорбции газов на цеолите NaA при 195 К [12].

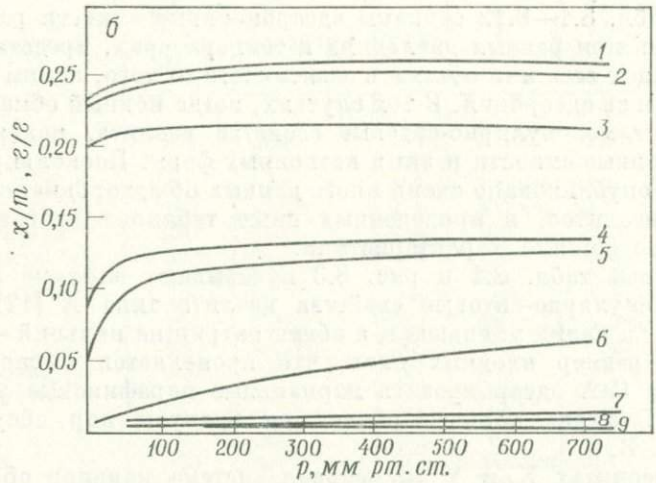


Рис. 8.3б. Изотермы адсорбции на цеолитах типа А, шабазите и силикагеле.

1 — O_2 на цеолите NaA, 90 К; *2* — N_2 на цеолите CaA, 77 К; *3* — N_2 на шабазите, 77 К; *4* — пропилен на цеолите CaA, 298 К; *5* — пропан на цеолите CaA, 298 К; *6* — пропан на силикагеле, 298 К; *7* — пропан на цеолите NaA, 298 К; *8* — N_2 на цеолите NaA, 77 К; *9* — изобутан на шабазите или цеолите CaA при 198 К. Величина адсорбции x/m выражена в граммах в расчете на 1 г активированного адсорбента.

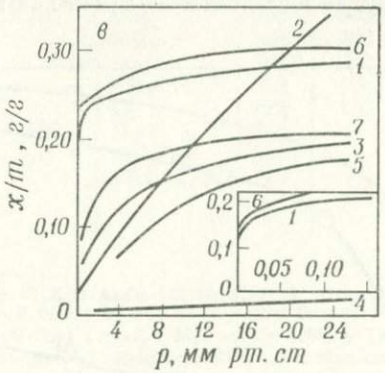


Рис. 8.3в. Адсорбция воды на цеолитах типа А, силикагеле и Al_2O_3 [12].

1 — цеолит NaA, 298 К; *2* — силикагель, 298 К; *3* — цеолит NaA, 373 К; *4* — силикагель, 373 К; *5* — Al_2O_3, 298 К; *6* — цеолит CaA, 298 К; *7* — цеолит CaA, 373 К. На вставке показана адсорбция при низких давлениях.

Таблица 8.13

Адсорбция третичных аминов цеолитами типа X и Y [13]

	Величина адсорбции активированным цеолитом, г/г			
	$(C_2F_5)_2NC_3F_7$	$(C_3H_7)_3N$	$(C_4H_9)_3N$	$(C_4F_9)_3N$ [а]
Критический размер, Å	7,7	8,1	8,1	10,2
Давление, мм рт. ст.	43	3	1	0,55
Температура, °С	25	25	25	25
Цеолиты типа X (Si/Al = = 1,25)				
LiX (59) [б]	0,542	0,236	0,191	—
NaX	0,521	0,229	0,227	0,031
CsX (51)	0,296	0,147	0,153	—
CaX (84)	0,487	0,018	0,012	0,016
BaX (93)	0,296	0,035	0,074	—
Цеолиты типа Y (Si/Al = = 2,4)				
NaY	—	—	0,228	0,018
CaY (85)	0,529	0,216	0,210	0,008
Активированная сажа «Колумбия»	—	—	—	0,64

[а] Величина адсорбции определялась через 4 ч.
[б] Числа в скобках показывают степень обмена Na^+ (мол.%).

которая находится внутри β-полостей *. Данные табл. 8.13 и рис. 2.58 показывают, что обмен натрия на кальций уменьшает эффективный радиус пор цеолита типа X (см. также табл. 8.2, 8.3 и рис. 8.4, 8.5).

В отличие от цеолитов X и Y цеолит типа L имеет одномерную систему каналов. В структуре этого цеолита доля свободного объема меньше, что приводит к меньшей адсорбционной емкости по сравнению с цеолитом типа Y при одинаковых радиусах пор (табл. 8.4, рис. 8.6) [13—15].

В шабазите, как и в цеолите типа A, ионный обмен сильно влияет на молекулярно-ситовые свойства (табл. 8.5, рис. 8.7). Натриевая форма адсорбирует меньше азота, чем природный шаба-

* Молекулы аммиака также проникают в β-полости, см., например, работу [120]. — *Прим. перев.*

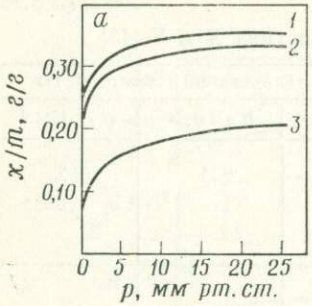


Рис. 8.4а. Изотермы адсорбции воды.

1 — цеолит NaX, 298 К; *2* — фожазит, 298 К; *3* — цеолит NaX, 373 К. Величина адсорбции выражена в г/г активированного цеолита.

зит, а калиевая форма вообще его не адсорбирует. Аналогично изменяется адсорбция углеводородов [15—18].

Природный морденит и его синтетический аналог зеолон имеют систему одномерных каналов и сравнительно небольшие свободный объем и адсорбционную емкость (табл. 8.6 и 8.7, рис. 8.8) [21—24].

Цеолит омега также имеет систему одномерных каналов. После синтеза в этом цеолите остаются большие органические катионы, и его адсорбционная емкость оказывается меньше, чем это следует из строения каркаса. Удаление таких катионов путем прокаливания увеличивает адсорбционную емкость (см. табл. 8.8) [25].

В структуре цеолита типа Т элементы структуры эрионита чередуются с элементами структуры оффретита (см. гл. 2), что приводит к уменьшению эффективного радиуса пор (табл. 8.9—8.11) [49].

Рассмотренные в данном разделе цеолиты составляют группу важных промышленных молекулярно-ситовых адсорбентов. В таблице 8.12 представлены адсорбционные данные и соответствующие литературные ссылки для некоторых других цеолитов, описанных ранее (табл. 2.4).

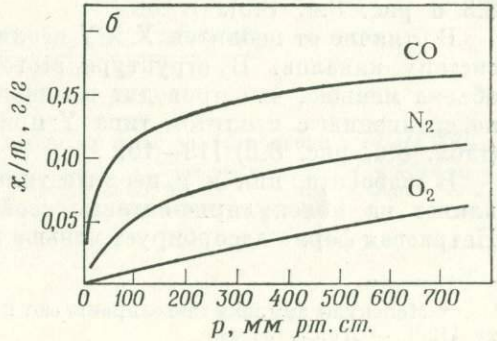


Рис. 8.4б. Адсорбция некоторых газов при 195 К на цеолите NaX.

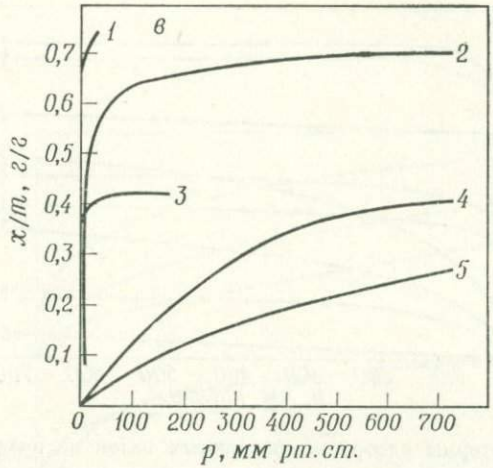


Рис. 8.4в. Адсорбция инертных газов на цеолите NaX.

1 — криптон, 90 К; *2* — ксенон, 195 К; *3* — аргон, 77 К; *4* — криптон, 195 К; *5* — ксенон, 298 К.

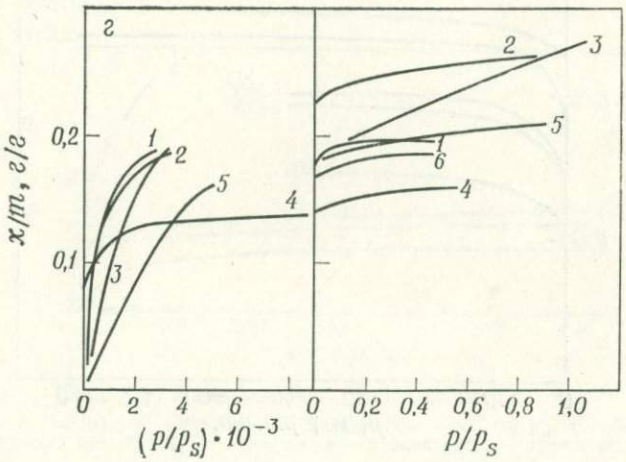


Рис. 8.4г. Адсорбция углеводородов на цеолите NaX при 298 К.

1 — циклогексан, *2* — бензол, *3* — толуол, *4* — неопентан, *5* — метилциклогексан, *6* — *н*-пентан.

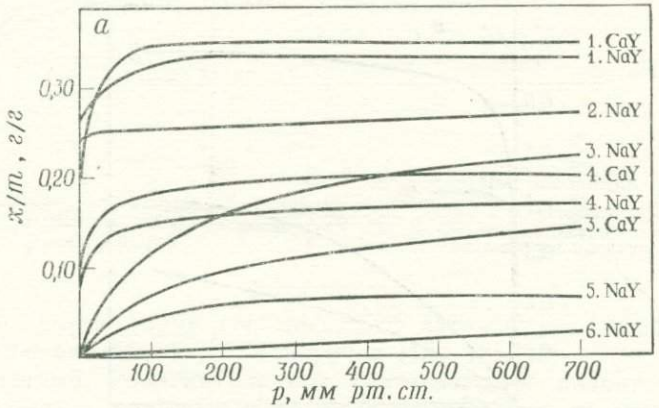


Рис. 8.5а. Изотермы адсорбции различных газов на цеолитах типа Y.
1 — O_2, 90 К; *2* — N_2, 77 К; *3* — CO_2, 298 К; *4* — NH_3, 298 К; *5* — N_2, 195 К; *6* — O_2 195 К.

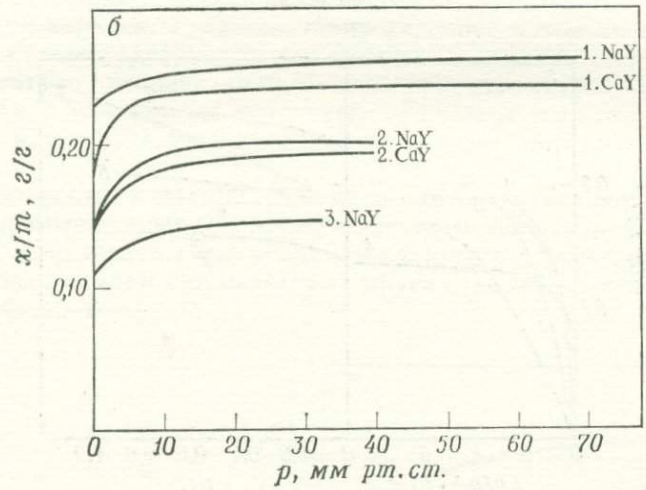


Рис. 8.5б. Адсорбция углеводородов на цеолитах типа Y.
1 — бензол, 298 К; *2* — *н*-гептан, 298 К; *3* — *н*-гептан, 473 К.

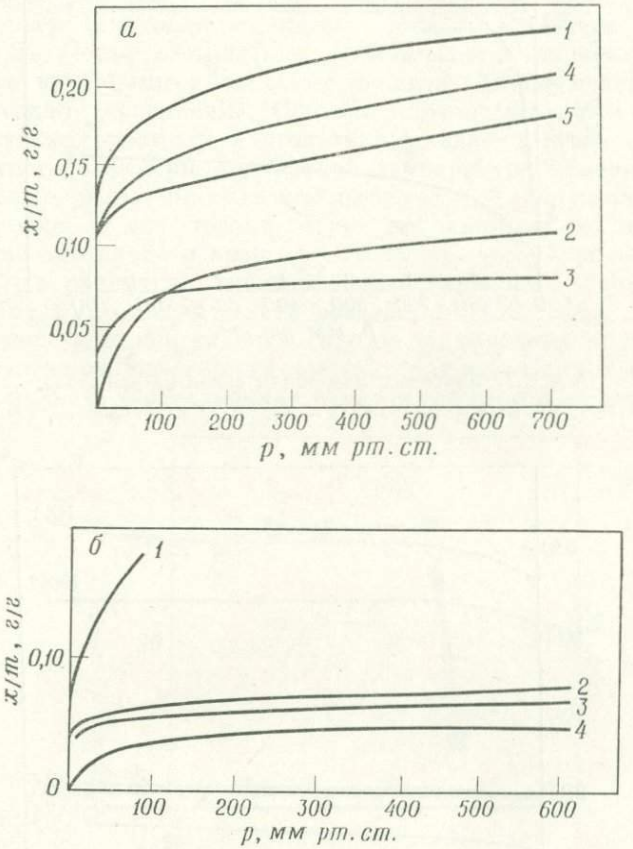


Рис. 8.6. Изотермы адсорбции на цеолите KL.

а) газов: *1* — SO_2, *2* — CO_2, *3* — NH_3 (298 К), *4* — O_2 (90 К), *5* — N_2 (77 К);
б) углеводородов при 298 К: *1* — бензол, *2* — неопентан, *3* — пропилен, *4* — пропан.

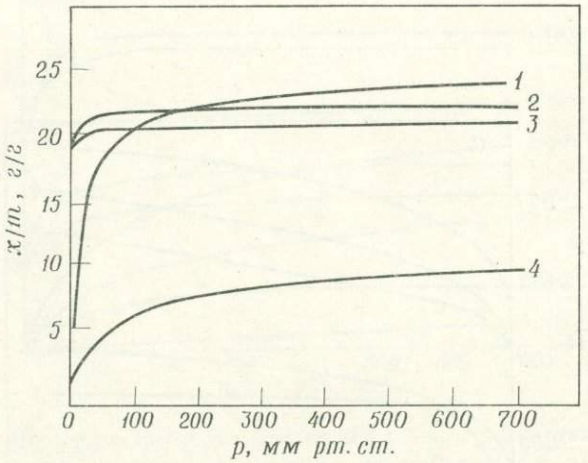


Рис. 8.7. Изотермы адсорбции газов на шабазите.

1 — CO_2, 298 К; *2* — O_2, 90 К; *3* — N_2, 77 К; *4* — пропилен, 298 К.

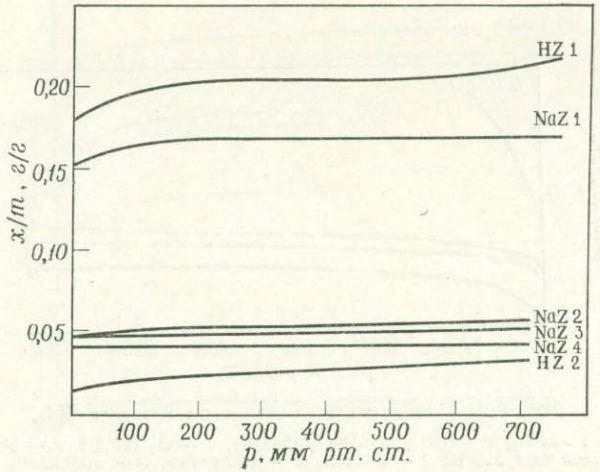


Рис. 8.8. Изотермы адсорбции O_2 при 90 К и углеводородов при 298 К на широкопористом мордените (зеолоне).

1 — кислород, *2* — неопентан, *3* — *н*-бутан, *4* — изобутан.

Адсорбция при высоком давлении и «капсулирование»

При высоком давлении и повышенных температурах некоторые цеолиты могут поглощать такие газы, которые при обычных условиях не адсорбируются из-за большого размера их молекул. Например, при 350 °С и давлении 2000—4000 атм цеолит КА адсорбирует заметные количества метана, аргона и криптона (рис. 8.9). После охлаждения до комнатной температуры газы остаются запертыми в полостях цеолита. Такое явление называется «капсулированием». Средняя плотность аргона или криптона, капсулированных в цеолите КА, вдвое меньше плотности сжиженного газа при нормальной температуре кипения и приблизительно равна критической плотности. Такие цеолиты с заключенными в них газами могут сохраняться без изменений в течение длительного времени. Чтобы газ десорбировался, нужно нагреть цеолит до высокой температуры или разрушить его структуру путем химического воздействия [50, 51].

Изучена адсорбция неона, аргона и криптона на гейландите и стильбите при повышенных температурах и давлениях до 700 атм. Ввиду низкой термостабильности этих минералов температуру

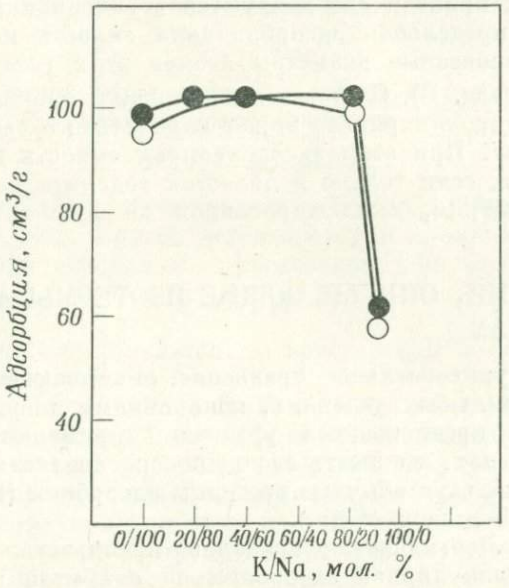


Рис. 8.9. Капсулирование криптона в цеолитах типа А при 350 °С и давлении 4536 атм. Максимальная адсорбционная емкость и стабильность при длительном хранении наблюдаются у цеолита, в котором 40% ионов Na^+ замещены на K^+, этот образец капсулирует также аргон и метан [50].

● величины, полученные сразу после адсорбции; ○ после 30 дней хранения.

их активации пришлось понизить до 250 °С, а изотермы адсорбции измерялись при температурах до 300 °С. Гидратация поверхности кристаллов после адсорбции приводила к более эффективному удерживанию аргона и криптона. Неон вообще не удерживался в кристаллах. Авторы работы [52] изучили зависимость скорости диффузии газов из кристаллов цеолитов от времени, температуры и степени гидратации поверхности. По данным [53], в кристаллах филлипсита и синтетического цеолита К-М * аргон и криптон удерживаются лишь непродолжительное время.

В работе [54] рассматривается «капсулирование» неона, аргона и криптона в синтетических образцах гидросодалита и гидроканкринита при высоких давлениях (700—1000 атм) и высоких температурах (до 440 °С). Структуры этих соединений (см. гл. 2) образованы сочленением 6-членных колец, чередующихся в последовательности ABC и ABAB. При высоких температурах и давлениях гидросодалит адсорбирует аргон и криптон. При давлении 1000 атм величина адсорбции составляет около 45 $см^3/г$. Хотя в гидроканкрините имеется система параллельных каналов, образованных 12-членными кольцами со свободным диаметром 6,3 Å, локализация в этих каналах катионов сильно затрудняет адсорбцию. Аргон и криптон адсорбируются в гидроканкрините очень медленно, и предельная адсорбционная емкость не превышает 14 $см^3/г$. Равновесные диаметры атомов этих газов равны 3,8 и 3,9 Å (см. разд. В). Следовательно, в каждой полости гидросодалита или гидроканкринита может находиться только один атом инертного газа. При этом адсорбционная емкость должна быть равна 53 $см^3/г$, если только в полостях содалита не содержится гидроокиси натрия, окклюдированной во время кристаллизации [54].

Б. УРАВНЕНИЯ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ НА ЦЕОЛИТАХ

Получить универсальное уравнение, описывающее адсорбцию на цеолитах в любых условиях, пока никому не удалось, хотя некоторые из предложенных уравнений применимы в весьма широких пределах, и описать адсорбцию на цеолитах чаще всего пытаются, используя обычные изотермы адсорбции (Генри, Ленгмюра, БЭТ, Фольмера и др.).

Уравнение Ленгмюра первоначально использовалось для описания мономолекулярной адсорбции на открытой поверхности. На такой модели основана классическая интерпретация изотермы I типа по классификации Брунауэра. Поскольку адсорбция на цеолитах отвечает изотерме I типа, для ее описания иногда

* Цеолит К-М аналогичен цеолиту W (см. гл. 4, табл. 4.26).

применимо уравнение Ленгмюра. Однако в случае цеолитов излом на изотерме соответствует заполнению объема микропор, а не завершению образования монослоя, как это предполагается при обычной интерпретации изотерм рассматриваемого типа.

Модель Ленгмюра предполагает постоянство адсорбционного потенциала, т. е. отсутствие энергетической неоднородности. При адсорбции на цеолитах это условие в большинстве случаев не выполняется. Уравнение Ленгмюра записывается в следующем виде:

$$\theta = x/x_m = Bp/(1+Bp), \tag{8.4}$$

где x — величина адсорбции при давлении p, коэффициент B — постоянная величина при данной температуре. Входящая в уравнение (8.4) величина x_m не является емкостью монослоя, а характеризует заполнение полостей. При очень малых давлениях $Bp \ll 1$ и уравнение упрощается:

$$x = x_m Bp. \tag{8.5}$$

Это значит, что адсорбция пропорциональна давлению (закон Генри) и изотерма представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. При больших давлениях $Bp \gg 1$ и уравнение принимает следующий вид:

$$x = x_m,$$

а изотерма переходит в горизонтальную линию.

Уравнение Ленгмюра можно записать так:

$$p/x = 1/x_m B + p/x_m. \tag{8.6}$$

Зависимость p/x от p представляет собой прямую линию с наклоном, равным $1/x_m$. Другой метод проверки применимости уравнения Ленгмюра основан на определении константы

$$B = \theta/p(1-\theta).$$

Если уравнение выполняется, то константа B не зависит от степени заполнения θ.

Классическое уравнение БЭТ, которое в течение многих лет с успехом применяется к различным системам адсорбент — адсорбат для определения удельных поверхностей и теплот адсорбции, оказалось неприменимым для цеолитов. Это уравнение описывает полимолекулярную адсорбцию, но в случае монослойной адсорбции на цеолитах оно упрощается до уравнения Ленгмюра.

Рейкерт [55] показал, что адсорбцию CO_2 на H-зеолоне при —80 °С можно представить как адсорбцию на двух типах центров и описать суммой двух изотерм адсорбции Ленгмюра.

Уравнение Фольмера (8.7) предполагает, что адсорбированная фаза ведет себя как двумерный газ, молекулы которого не взаимо-

действуют друг с другом.

$$K_V = p\frac{1-\theta}{\theta}\exp\left(-\frac{\theta}{1-\theta}\right). \qquad (8.7)$$

Чтобы проверить это уравнение, следует убедиться, что константа K_V не зависит от степени заполнения θ. Уравнение (8.7) в большинстве случаев неприменимо, как, например, при адсорбции CO_2 на цеолите Y [19] и соединений фтора на цеолите X [56].

В ряде работ [19, 57] адсорбцию на цеолитах описывают уравнением с вириальными коэффициентами. Это уравнение основано на осмотическом отношении π/CRT и имеет следующий вид:

$$\pi/CRT = 1 + A_1C + A_2C^2 + \ldots + A_nC^n, \qquad (8.8)$$

где C — концентрация адсорбата в цеолите, π — давление, которое нужно было бы приложить к дегидратированному цеолиту, чтобы понизить его химический потенциал на такую же величину, на какую он понижается при адсорбции *.

Потенциальная теория Поляни была одной из первых эмпирических теорий, предложенных для описания адсорбции [1—3]. Дубинин и Радушкевич развили ее применительно к объемному заполнению микропор [58, 59] (см. гл. 5). В теории объемного заполнения зависимость работы адсорбции A от объема адсорбированной фазы W называется характеристической кривой. Величины A и W определяются как

$$A = RT\ln(p_s/p) \qquad (8.9)$$

и

$$W = av^*, \qquad (8.10)$$

где a — величина адсорбции (ммоль/г) при температуре T и равновесном давлении p, v^* — молярный объем адсорбата (см^3/ммоль), p_s — давление насыщенных паров. Зависимость A от W изображается характеристической кривой (рис. 8.10), которая не изменяется в широком температурном интервале.

Основное уравнение теории объемного заполнения имеет следующий вид:

$$W = W_0\exp\left[-\frac{kA^2}{\beta^2}\right]. \qquad (8.11)$$

Оно применимо для описания адсорбции на таких микропористых адсорбентах, как угли. Применимость этого уравнения для описания адсорбции на цеолитах доказана на многих примерах.

---

* Уравнением с вириальными коэффициентами можно описать зависимость между величиной адсорбции a и равновесным давлением p [57]

$$a = K_1p + K_2p^2 + \ldots + K_np^n.$$

— *Прим. перев.*

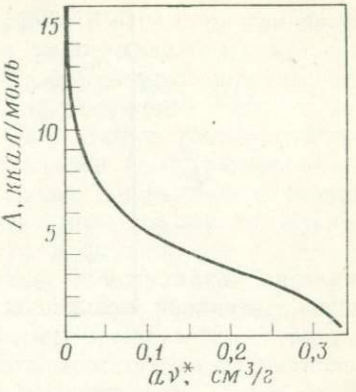


Рис. 8.10. Характеристическая кривая для адсорбции воды на цеолите NaX при температурах от 20 до 280 °С [99].
$A' = RT \ln (p_s/p)$ — работа адсорбции, $av^* = W$ ($см^3/г$), где a — величина адсорбции и v^* — молярный объем воды.

Подставляя значения A и W в уравнение (8.11), получаем

$$W = W_0 \exp\left[-\frac{B}{\beta^2}\left(T \ln \frac{p_s}{p}\right)^2\right] = av^*, \qquad (8.12)$$

W_0 — константа, равная общему объему адсорбционного пространства или объему пор; B — константа, не зависящая от температуры и характеризующая пористую структуру адсорбента; β —«коэффициент аффинности». При температурах ниже точки кипения можно принять, что v^* равен молярному объему жидкой фазы.

Уравнением (8.12) удобнее пользоваться в логарифмической форме [59, 99]:

$$\lg W = \lg W_0 - \frac{B}{2{,}30\beta^2}[T \lg (p_s/p)]^2. \qquad (8.13)$$

Чтобы определить величины W_0 и B, уравнение записывают следующим образом:

$$\lg a = C - D[\lg (p_s/p)]^2, \qquad (8.14а)$$

и если оно выполняется, то зависимость $\lg a$ от $[\lg (p_s/p)]^2$ имеет вид прямой (рис. 8.11).

$$C = \lg \frac{W_0}{v^*} \quad \text{и} \quad D = \frac{0{,}434BT^2}{\beta^2} \qquad (8.14б)$$

Лафлин и Рутвин [60] применили уравнение Дубинина к адсорбции низших парафинов на цеолите CaA и показали, что экспериментальные данные можно описать типичной характеристической кривой. Если использовать приведенный адсорбционный потенциал, то для всех легких углеводородов, включая *н*-бутан, получается единая характеристическая кривая.

Одно из первых уравнений изотермы адсорбции, предложенное Фрейндлихом [3], имеет очень простой вид:

$$v = kp^h \qquad (8.15)$$

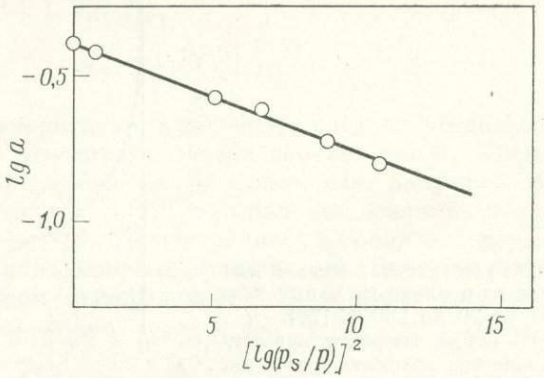


Рис. 8.11. Применение уравнения Дубинина — Радушкевича к адсорбции CO_2 на цеолите NaX при —78 °С. Зависимость lg a от $[\lg (p_s/p)]^2$. Величина адсорбции a измеряется в граммах в расчете на 1 г цеолита, $a_{макс}$ = 0,40 г/г или 204 см³/г.

или

$$\lg v = h \lg p + C. \qquad (8.16)$$

Это уравнение в некоторых случаях применимо к адсорбции на цеолитах [21]. Например, при адсорбции на цеолите NaA таких газов, как N_2, O_2, CO, CO_2, Ar, C_2H_6 и C_2H_4, логарифм адсорбированного количества линейно или почти линейно зависит от логарифма давления. Изотермы адсорбции O_2 и CO_2 описываются двумя линейными отрезками [61].

Для адсорбции инертных газов на цеолите NaA была развита теория, основанная на предположении, что адсорбированные молекулы образуют подвижную жидкость, заполняющую адсорбционное пространство [62]. Вычисленные и экспериментально определенные величины адсорбции гелия, неона, аргона и криптона достаточно хорошо согласуются. Возможность применения этой теории к другим адсорбатам нуждается в проверке.

В более поздней работе Лафлин и Рутвин [63], используя статистическую термодинамику, вывели новое уравнение изотермы адсорбции и применили его к адсорбции метана, этана, пропана и *н*-бутана на цеолитах NaA и CaA. Это уравнение позволяет вычислить константы Генри в области малых заполнений, недоступной для эксперимента. При заполнениях больших, чем θ = = 0,7, уравнение не выполняется.

В. МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВОЕ ДЕЙСТВИЕ

Молекулярно-ситовое действие кристаллов дегидратированных цеолитов связано с тем, что размеры входных окон кристаллов (гл. 2, табл. 2.2) меньше, чем размеры молекул некоторых адсор-

батов. Данные о размерах окон получены в основном при проведении рентгеноструктурного анализа гидратированных кристаллов. Как указывалось в гл. 2, размер и форма окон могут меняться в процессе дегидратации вследствие искажения каркаса или изменения локализации катионов. Окна могут иметь круглую форму (цеолиты A и L) или форму эллипса (дегидратированный шабазит, эрионит). В последнем случае небольшие различия, наблюдаемые при адсорбции некоторых молекул, могут обусловливаться не только их размерами, но и формой.

Для нахождения корреляций между кристаллографическими размерами окон цеолитов и размерами молекул различных адсорбатов, следует составить шкалу размеров молекул. В ранних работах за размер молекулы адсорбата принимался ее равновесный диаметр [12, 64], который можно вычислить, зная форму молекулы, длины связей, углы между ними и вандерваальсовы радиусы атомов [66]. Однако такой подход оказался неудовлетворительным, так как в некоторых случаях наблюдалась быстрая адсорбция цеолитами таких молекул, размер которых превышал диаметр входных окон. Пытаясь преодолеть это противоречие, Кингтон и Мак-Леод [65] предложили использовать кинетический диаметр молекул.

Эффективный диаметр пор цеолита можно определить по размерам тех молекул, которые адсорбируются или не адсорбируются в определенных условиях. Например, при температурах —183 и —196 °C цеолит NaA легко адсорбирует кислород, тогда как адсорбцию азота нельзя обнаружить даже после длительного контакта адсорбента с газом. Диффузия азота при этих температурах протекает так медленно, что равновесия достичь невозможно.

Кинетический диаметр

Для сферических неполярных молекул потенциальная энергия взаимодействия $\varphi(r)$ хорошо описывается уравнением Леннард-Джонса (6—12)

$$\varphi(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}]. \qquad (8.17)$$

Константы σ и ε определяются из вторых вириальных коэффициентов и являются характеристиками данной пары молекул. На больших расстояниях преобладает притяжение между двумя наведенными диполями, это взаимодействие отражает член $(\sigma/r)^6$. На малых расстояниях начинает преобладать отталкивание (рис. 8.12). Потенциал $\varphi(r)$ обращается в нуль, когда расстояние между молекулами r становится равным σ. Таким образом, кинетический диаметр σ равен наименьшему расстоянию между двумя молекулами, сталкивающимися с нулевой начальной кинетической

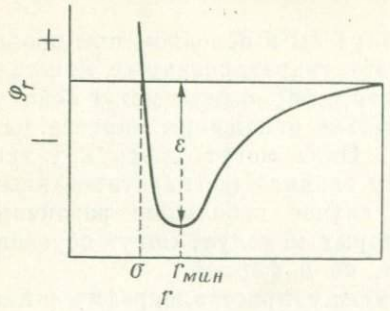


Рис. 8.12. Соотношение между равновесным диаметром $r_{мин}$ и кинетическим диаметром $\sigma_{мин}$.

$r_{мин} = 2^{1/6}\sigma$

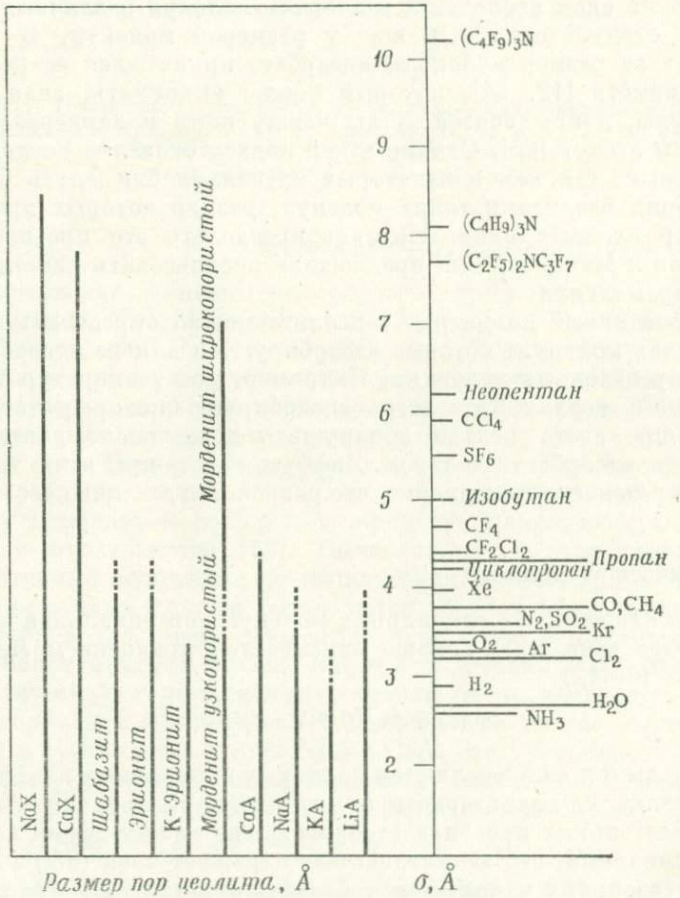


Рис. 8.13. Схема, показывающая соотношение между эффективным размером пор различных цеолитов для адсорбции при температурах от 77 до 420 К (показано пунктиром) и кинетическими диаметрами молекул, определенными на основании потенциала Леннард-Джонса.

энергией. Энергия притяжения принимает максимальное значение ε при $r = r_{мин} = 2^{1/6}\sigma$.

При оценке кажущегося размера пор цеолитов за критический размер сферической молекулы обычно принимают величину $r_{мин}$. Для двухатомных молекул величина $r_{мин}$ определяется вандерваальсовым радиусом и учитывает все ориентации молекул. Для таких длинных молекул, как углеводороды, критический диаметр принимается равным наименьшему поперечному диаметру. Во всех этих случаях величины $r_{мин}$ предпочтительнее заменить на соответствующие величины σ.

Для описания взаимодействия между полярными молекулами в тех случаях, когда диполь-квадрупольным взаимодействием можно пренебречь, широко применяется потенциал Стокмайера. Он, в частности, был использован для определения параметра σ для некоторых полярных молекул.

В табл. 8.14 представлены рассчитанные по Полингу размеры молекул, а также $r_{мин}$ и минимальные кинетические диаметры σ. Для вычисления σ сложных молекул использовался минимальный равновесный диаметр Полинга. Адсорбционные данные показывают, что при вычислении σ следует использовать в качестве $r_{мин}$ минимальный равновесный диаметр. Например, метод Леннард-Джонса дает величину $\sigma = 4{,}05$ для CO_2 и $\sigma = 3{,}64$ для N_2. В идентичных условиях цеолит КА адсорбирует CO_2 и не адсорбирует N_2. Поэтому чтобы получить значение $\sigma = 3{,}3$, приходится принять, что минимальный равновесный диаметр молекулы CO_2 равен 3,7 Å.

Величины σ для H_2O и NH_3 получены с учетом потенциала Стокмайера. Для эллипсоидальных молекул (H_2 и N_2) использованы данные Кихара [67].

На рис. 8.13 минимальные кинетические диаметры молекул сравниваются с кажущимся диаметром пор различных цеолитов. Диаметр окон цеолита CaA, согласно рентгеноструктурным данным, равен 4,2 Å. Это хорошо согласуется с величинами $\sigma = 4{,}3$ Å для нормальных парафинов и 4,4 Å для CCl_2F_2, который адсорбируется при ~150 °С. Следовательно, кажущийся диаметр окон CaA равен 4,2—4,4 Å. Цеолит NaA адсорбирует CH_4 и медленно C_2H_4, $\sigma = 3{,}8$ и 3,9 Å соответственно. При низких температурах он не адсорбирует азот. В зависимости от температуры кажущийся диаметр окон изменяется от 3,6 до 4,0 Å. Изменение диаметра окна с температурой объясняется активационным характером процесса диффузии. Кроме того, в работе [70] указывалось на влияние тепловых колебаний ионов кислорода и катионов, окружающих окно в решетке цеолита.

Таблица 8.14

Размеры различных молекул [66]

	По Полингу		По Леннард-Джонсу (6—12)		
	длина, Å	ширина, Å	$r_{мин}$, Å	σ, Å [a]	Литература
He		~ 3	3,0	2,6	69
H_2	3,1	2,4	3,24	2,89	
Ne		3,2	3,08	2,75	68
Ar		3,84	3,84	3,40	68
O_2	3,9	2,8	4,02	3,46	68
N_2	4,1	3,0	4,09	3,64	67
Kr		3,96	3,96	3,60	68
Xe		4,36	4,45	3,96	68
NO	4,05	3,0	3,58	3,17	69
N_2O	4,2	3,7		3,3	
CO	4,2	3,7	4,25	3,76	68
CO_2	5,1	3,7		3,3	
Cl_2	5,6	3,6		3,2	
Br_2	6,2	3,9		3,5	
H_2O	3,9	3,15		2,65	68
NH_3	4,1	3,8		2,6	68
SO_2	5,28	4,0		3,6	
CH_4		4,2	4,25	3,8	68
C_2H_2	5,7	3,7	3,7	3,3	
C_2H_4	5,0	4,4		3,9	
C_3H_8	6,5	4,9		4,3	
н-C_4H_{10}		4,9		4,3	
HCl	4,29	3,6		3,2	
HBr	4,6	3,9		3,5	
H_2S	4,36	4,0		3,6	
Циклопропан		4,75		4,23	
CS_2		4,0		3,6	
CCl_2F_2		5,0		4,4	
CCl_4			6,65	5,9	69
Пропилен			5,0	4,5	
Изобутан		5,6		5,0	
Бутен-1			5,1	4,5	
CF_4		4,9	5,28	4,7	68
SF_6		5,8	6,18	5,5	68
Неопентан		7,0		6,2	
$(C_4H_9)_3N$			9,1	8,1	
$(C_2F_5)_2NC_3F_7$		8,7		7,7	

Продолжение табл. 8.14

	По Полингу		По Леннард-Джонсу (6—12)		
	длина, Å	ширина, Å	$r_{мин}$, Å	σ, Å [a]	Литература
$(C_4F_9)_3N$		11,5		10,2	
Бензол		6,6		5,85	
$(C_2H_5)_3N$			8,8	7,8	
Циклогексан		6,7		6,0	

[a] Кинетический диаметр σ рассчитан по диаметру минимального равновесного сечения.

Примеры молекулярно-ситового действия

При полном обмене Na^+ на K^+ цеолит типа А адсорбирует некоторое количество CO_2, а при меньших степенях обмена наблюдается также адсорбция C_2H_2. Эти результаты не противоречат утверждению, согласно которому диаметр пор для цеолита КА равен 3,3 Å. По данным Гамлена [71], цеолит NaA при 77 К адсорбирует 160 $см^3/г$ водорода, но после обмена 20% катионов на K^+ адсорбция H_2 прекращается. Таким образом, получается, что кажущийся размер пор цеолита КА зависит от температуры. При 77 К он равен приблизительно 2,9 Å, т. е. на 0,3—0,4 Å меньше, чем при комнатной температуре.

Искажение алюмосиликатной решетки также оказывает важное влияние на молекулярно-ситовые свойства цеолита. Гидратированный Са-шабазит имеет круглые окна с диаметром 3,9 Å *, но при дегидратации они принимают эллиптическую форму с размерами 3,7 × 4,2 Å. Известно, что форма окон может изменяться во время адсорбции полярных молекул. Эрионит, имеющий эллиптические окна размером 3,6 × 4,8 Å, быстро адсорбирует ксенон при —78 °С, в то время как шабазит адсорбирует этот газ медленно. Эрионит адсорбирует нормальный гексан при комнатной температуре, а шабазит в таких условиях этот газ не адсорбирует. На основании этих фактов был сделан вывод, что кажущийся размер пор у эрионита немного больше, чем у шабазита. Несколько странно, однако, то, что эрионит при комнатной температуре плохо адсорбирует *н*-бутан. Следовательно, минимальный равно-

* В табл. 2.46 для шабазита приведены другие размеры окон. — *Прим. перев.*

весный диаметр молекул нормальных парафинов может зависеть от длины цепи, и диаметр минимального сечения у *н*-гексана может быть меньше, чем у *н*-бутана. Размеры молекул простых углеводородов приведены на рис. 8.14.

Диаметр окон цеолита NaX равен 8,4 Å, в соответствии с этим NaX адсорбирует $(C_4H_9)_3N$, у которого $\sigma = 8{,}1$ Å, и не адсорбирует $(C_4F_9)_3N$, у которого $\sigma = 10{,}2$ Å. Адсорбционные свойства цеолита CaX указывают на то, что кажущийся размер его пор равен 7,8 Å. Это небольшое изменение размеров окна скорее всего вызвано искажением алюмосиликатного каркаса при дегидратации, а не стерическим эффектом блокировки окон ионами кальция.

Другим примером сжатия окна под действием катионов служит цеолит LiA. Параметр его элементарной ячейки равен 12,0 Å, т. е. на 0,3 Å меньше, чем у цеолита NaA. Расстояние между центрами противолежащих атомов кислорода в 8-членном кольце цеолита NaA равно 7,0 Å. В результате сжатия кольца при ионном обмене на литий эта величина уменьшается на 0,17 Å, и свободный диаметр окна становится равным 4,0 Å. Этим можно объяснить тот факт, что при —183 °С кислород не адсорбируется на цеолите LiA.

Влияние температуры на молекулярно-ситовое действие очень ярко видно на примере адсорбции кислорода, аргона и азота на цеолите NaA при низких температурах. Изобары адсорбции этих газов представлены на рис. 8.15. Хотя кинетический диаметр молекулы азота всего на 0,2 Å больше, чем у кислорода, этой небольшой разницы достаточно для того, чтобы азот не адсорбировался при низких температурах или адсорбировался крайне медленно. При температурах выше —100 °С азот адсорбируется в больших количествах, чем кислород. Аргон ведет себя так же, как азот, но он начинает адсорбироваться при более низкой температуре. Таким образом, при низких температурах азот и аргон с большим трудом диффундируют в цеолит NaA, и за время опыта адсорбционное равновесие не устанавливается. Изменение молекулярно-ситового действия с температурой объясняется следующими причинами: 1) диффузия как активационный процесс является функцией температуры или 2) повышение температуры усиливает колебания атомов кислорода, окружающих окна в каркасе цеолита. Например, при повышении температуры от 80 до 300 К следует ожидать увеличения амплитуды колебаний на 0,1—0,2 Å. Соответствующее увеличение размера окон будет достаточным для того, чтобы началась диффузия азота и аргона [51].

При комнатной температуре только вода может проникать в малые полости цеолитов типа A, X и Y. Такие же малые и поляр-

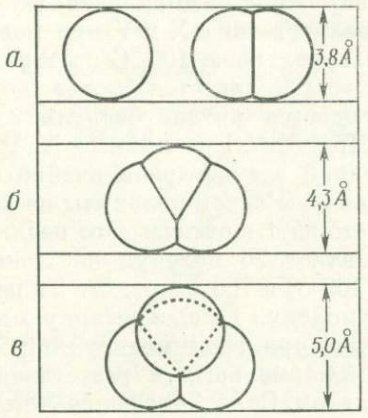


Рис. 8.14. Кинетические диаметры некоторых простых молекул.
а — метан, этан; *б* — пропан; *в* — изобутан.

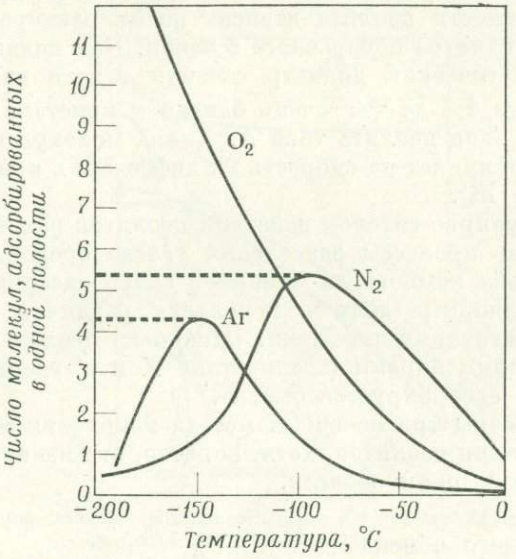


Рис. 8.15. Изобары адсорбции газов на цеолите NaA.

ные молекулы аммиака в эти полости не проходят *. Однако авторы работы [176] обнаружили очень медленную диффузию аммиака в малые полости цеолитов типа X и Y при повышенных температурах. При температурах ниже 100 °С изотермы адсорбции обратимы и равновесие устанавливается быстро, но при температурах выше 200 °С наблюдается активированная адсорбция аммиака в малые полости. При 300 °С на цеолите NaY равновесие достигается за 5 ч, в одной элементарной ячейке при этом адсорбируется 6 молекул (меньше одной молекулы на полость), или около 0,008 г NH_3 в расчете на 1 г откачанного цеолита. Общая адсорбция аммиака составляет 20 молекул на элементарную ячейку, или 0,027 г/г. При 100 °С и 700 мм рт. ст. 1 г цеолита адсорбирует 0,14 г аммиака (98 молекул на элементарную ячейку) (табл. 8.3).

Еще одним ярким примером молекулярно-ситового действия является адсорбция нормальных и разветвленных парафиновых углеводородов цеолитом CaA. Замещение четырех ионов натрия в центрах II типа цеолита NaA на два иона кальция делает возможной быструю диффузию нормальных парафинов в каналы цеолита (рис. 8.16). На таком цеолите нормальные парафины можно отделить от разветвленных. Следовательно, проникновение молекул в полости цеолита зависит не от размеров молекулы, а только от диаметра поперечного сечения. Как показано в таблице 8.14, кинетический диаметр сечения такого парафина, как *н*-бутан, равен 4,3 Å, что очень близко к кристаллографическому диаметру окон цеолита типа A. Длина молекул парафиновых углеводородов влияет на скорость их диффузии в кристалл цеолита (см. разд. Ж).

На молекулярно-ситовом действии цеолитов основаны важные промышленные процессы разделения углеводородов. В тех случаях, когда оба компонента бинарной смеси адсорбируются цеолитом, их можно разделить, используя различия в скоростях и энергиях активации диффузии. Однако на цеолитах со сравнительно широкими порами (цеолит типа X и морденит) большинство молекул адсорбируется быстро.

Ниже описаны три основных метода изменения молекулярно-ситового действия цеолитов, хотя, конечно, эти изменения ограничены размерами окон цеолита.

Влияние ионного обмена

Как показывают приведенные выше примеры, размер входных окон цеолита может заметно увеличиваться в результате ионного обмена, приводящего к уменьшению общего числа катионов или смещению катионов, локализованных вблизи этих окон. При

* См. примечание на стр. 637. — *Прим. перев.*



Рис. 8.16. Влияние степени обмена Na^+ на Ca^{2+} на молекулярно-ситовые свойства цеолита NaA [12].

1 — азот, 15 мм рт. ст., —196 °С; *2* — *н*-гептан, 45 мм рт. ст., 25 °С; *3* — пропан, 250 мм рт. ст., 25 °С; *4* — изобутан, 400 мм рт. ст., 25 °С.

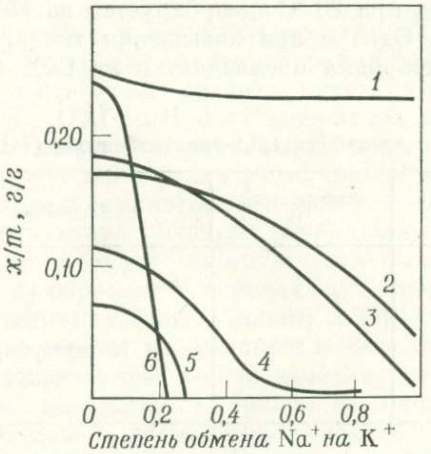


Рис. 8.17. Влияние степени обмена Na^+ на K^+ на молекулярно-ситовые свойства цеолита NaA [12].

1 — вода, 4,5 мм рт. ст., 25 °С; *2* — метанол, 4 мм рт. ст., 25 °С; *3* — CO_2, 700 мм рт. ст., 25 °С; *4* — этилен, 700 мм рт. ст., 25° С; *5* — этан, 700 мм рт. ст., 25 °С; *6* — кислород, 700 мм рт. ст., —183 °С.

помощи ионного обмена можно как увеличивать, так и уменьшать размеры входных окон. Эффективный диаметр пор цеолита NaA увеличивается при обмене ионов натрия на двухвалентные катионы и уменьшается при обмене на более крупные одновалентные катионы. Ионы калия уменьшают радиусы пор цеолита типа А до таких размеров, что на нем адсорбируются только маленькие полярные молекулы (рис. 8.17).

Изменение размеров пор с увеличением содержания калия происходит не постепенно, а скачкообразно: вначале радиусы пор изменяются незначительно, а при степени обмена 25% быстро уменьшаются.

При обмене Na^+ на Ca^{2+} изменение размеров окон также не происходит постепенно. Как показывает рис. 8.16, адсорбция азота и нормальных углеводородов быстро возрастает при степени обмена около 30% [12]. Аналогичный эффект наблюдается на шабазите [73].

Однако обмен Na^+ на Ca^{2+} в цеолите NaX приводит к небольшому уменьшению размеров пор, и в результате адсорбция трибутиламина и трипропиламина почти прекращается (табл. 8.4). Еще одним подтверждением сужения пор цеолита NaX при обмене Na^+ на Ca^{2+} служит адсорбция паров 1,3,5-триэтилбензола. Этот углеводород при 20 °С адсорбируется на NaX и не адсорбируется на CaX. Однако при повышении температуры до 100 °С значительная адсорбция происходит и на CaX (табл. 8.15) [74].

Таблица 8.15

Адсорбция 1,3,5-триэтилбензола [74]

Цеолит	Температура, °С	Адсорбция, $см^3/г$
NaX	20	0,178
	80	0,240
CaX	20	Не адсорбируется
	100	0,284

Ионный обмен изменяет молекулярно-ситовые свойства синтетического и природного морденита. Как показано в табл. 8.16, натриевая форма природного морденита имеет более узкие поры, чем синтетический широкопористый морденит. В обоих случаях обмен натрия на кальций вызывает уменьшение размеров каналов так, что прекращается адсорбция нормальных парафинов с кинетическим диаметром 4,3 Å. Причина этого не ясна, так как при обмене натрия на кальций общее число катионов в каналах уменьшается. После обмена на аммоний и последующего превра-

Таблица 8.16

Влияние катионов на адсорбционные свойства морденита [75]

Адсорбат	Давление, мм рт. ст.	Адсорбция при 25 °С, %					
		синтетический [а]			природный [б]		
		Na	Ca	NH_4	Na	Ca	NH_4
н-Бутан	740	6,9	0,8	7,7	5,5	2,2	7,3
Изобутан	750	6,5	0,6	7,9	1,5	0,5	7,9
Бензол	68	6,8	1,1	7,8	2,2	0,3	7,2

[а] Синтетический широкопористый морденит.

[б] Природный морденит из осадочных пород с небольшими примесями кварца и монтмориллонита, содержащий катионы Na, Ca, Mg и K.

щения в водородную форму обе модификации морденита адсорбируют изобутан и бензол. Следовательно, как и в случае цеолита CaX, ионы кальция в мордените занимают такие положения, в которых они влияют на внутрикристаллическую диффузию крупных молекул.

Тип катиона оказывает значительное влияние на ситовое действие синтетического цеолита со структурой оффретита (гл. 4) [76]. Элементарная ячейка этого цеолита имеет следующий состав: $K_2(TMA)_{1,9}[Al_{3,9}Si_{14,1}O_{36}]\cdot 6{,}9H_2O$ и содержит два иона калия и два иона тетраметиламмония. Эти катионы, по-видимому, так распределены в решетке, что ионы калия расположены в двойных шестичленных кольцах и канкринитовых ячейках, а ионы тетраметиламмония — в гмелинитовых ячейках и в больших каналах, параллельных оси *c*. Из цеолита такого состава были получены три модифицированных образца: 1) окислением на воздухе при 650 °С ионы тетраметиламмония были удалены и заменены на водород; 2) после ионного обмена на аммоний и окисления на воздухе при 550 °С в элементарной ячейке цеолита остались один ион калия и три иона водорода; 3) обменом на ионы калия получен образец, содержащий в элементарной ячейке три иона калия и один ион тетраметиламмония. Изучение адсорбции различных веществ на описанных выше цеолитах различного катионного состава привело к следующим результатам:

1. $K_2(TMA)_2$. Большие ионы TMA уменьшают свободный объем больших каналов и гмелинитовых ячеек, и образец адсорбирует только H_2O и CO_2.

2. $K_3(TMA)$. Адсорбирует некоторое количество *н*-гексана, следовательно, ионы калия заменили ионы TMA в больших каналах.

3. K_2H_2. Адсорбция на этом цеолите циклогексана свидетельствует, что ионы калия уменьшают эффективный диаметр больших каналов.

4. KH_3. Адсорбирует циклогексан и *м*-ксилол (кинетический диаметр 6,8 Å) и не адсорбирует 1,3,5-триметилбензол (кинетический диаметр 7,6 Å).

Уменьшение размеров катионов путем обмена на натрий и литий увеличивает скорость адсорбции *н*-гексана. Согласно рентгеноструктурным данным, свободный диаметр больших каналов оффретита, параллельных оси *c*, равен 6,3 Å.

Предварительная адсорбция

Предварительная адсорбция полярных молекул также может использоваться как метод изменения молекулярно-ситовых свойств цеолитов. Если на дегидратированном цеолите адсорбировано небольшое количество воды или аммиака, то адсорбция второго вещества может сильно уменьшаться, как это имеет место в случае адсорбции кислорода на цеолите NaA (см. рис. 8.18) [12, 77]. Аналогичные результаты получены с шабазитом и морденитом [78]. Возможно, полярные молекулы прочно связываются с катионами в каналах цеолитов и препятствуют диффузии других молекул.

В случае такого широкопористого цеолита, как цеолит типа X, эффективный диаметр пор можно регулировать, образуя стабильные металлоорганические комплексы. Если обработать пиридином медную форму цеолита, образуется весьма прочный комплекс пиридин — катион. Адсорбция газов и паров на таком цеолите указывает на значительное уменьшение размеров пор вследствие их блокирования катионными комплексами (рис. 8.19) [79].

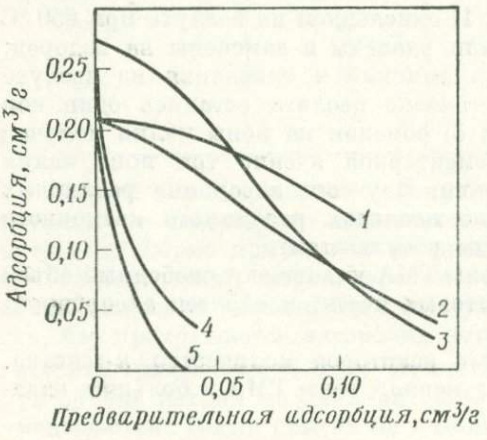


Рис. 8.18. Влияние предварительной адсорбции на адсорбционные свойства цеолитов типа А [12].

1, *2* — *н*-бутан на CaA с предварительной адсорбцией воды и CH_3NH_2 соответственно; *3* — N_2 на CaA с предварительной адсорбцией CH_3NH_2; *4*, *5* — O_2 на NaA с предварительной адсорбцией воды и аммиака соответственно. Количества адсорбированных и предварительно адсорбированных веществ выражены в кубических сантиметрах жидкости с нормальной плотностью в расчете на 1 г активированного адсорбента.

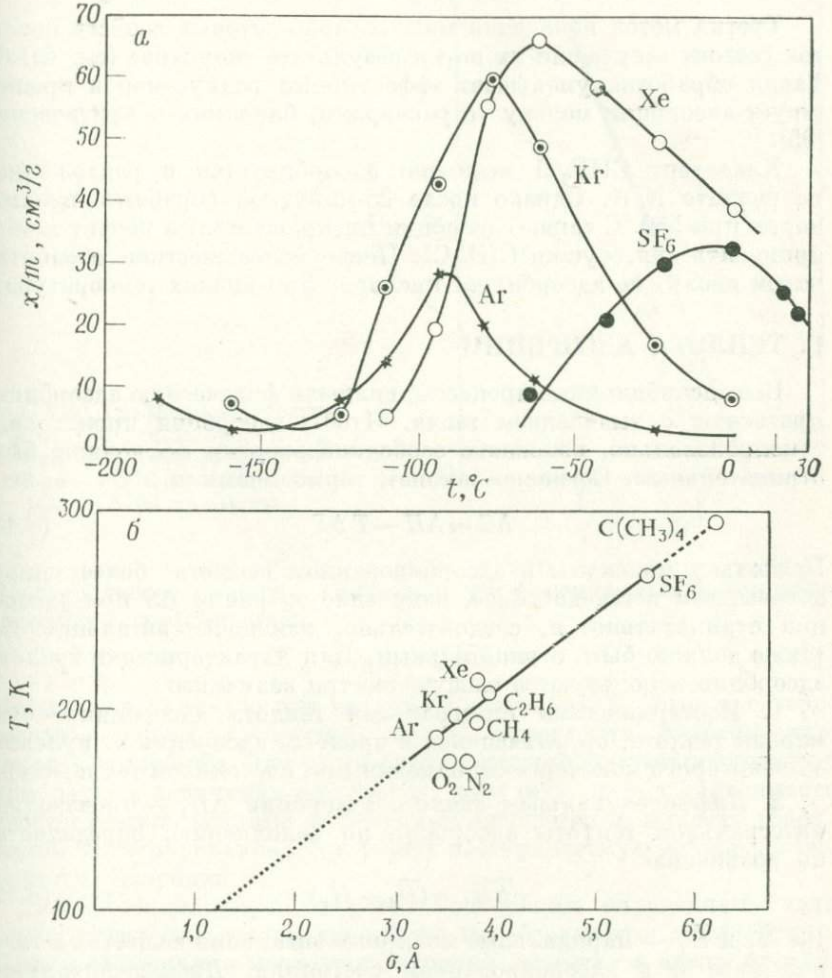


Рис. 8.19. Влияние адсорбции пиридина на молекулярно-ситовые свойства цеолита CuY со степенью обмена 80%, активированного в вакууме при 350 °С.

После добавления пиридина при комнатной температуре цеолит был повторно активирован в вакууме при 250 °С. Полученный сбразец содержал 13% пиридина, что соответствует 22 ионам Cu^{2+} и 21 молекуле пиридина на 1 элементарную ячейку. а) Изобары адсорбции (p = 300 мм рт. ст.). б) Корреляция между положением максимумов на изобарах и кинетическими диаметрами молекул. Линейная зависимость описывается уравнением $T = m\sigma + b$, где T — температура максимума, К; m = 39 К/Å, b = 52,5 К.

Сужение пор

Третий метод изменения молекулярно-ситовых свойств цеолитов состоит в сужении их пор в результате гидролиза (см. гл. 6). Такая обработка уменьшает эффективный радиус пор и препятствует адсорбции молекул с размерами, близкими к критическим [95].

Хладагент CHF_2Cl медленно адсорбируется с разложением на цеолите NaA. Однако после 25-минутной обработки цеолита паром при 550 °С такая адсорбция прекращается, и цеолит можно применять для осушки CHF_2Cl. После более жесткой обработки паром цеолит не адсорбирует кислород при низких температурах.

Г. ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ

Все адсорбционные процессы, включая физическую адсорбцию, протекают с выделением тепла. Чтобы адсорбция происходила самопроизвольно, изменение свободной энергии ΔG должно быть отрицательным. Согласно законам термодинамики,

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S. \qquad (8.18)$$

Поскольку молекулы в адсорбированном веществе более упорядочены, чем в газовой фазе, изменение энтропии ΔS при адсорбции отрицательно, и, следовательно, изменение энтальпии ΔH также должно быть отрицательным. Для характеристики теплоты адсорбции используются следующие три величины:

1. Изотермическая интегральная теплота адсорбции — суммарная теплота, выделяющаяся в процессе адсорбции от нулевого до некоторого конечного заполнения при постоянной температуре.

2. Дифференциальная теплота адсорбции $\overline{\Delta H_1}$ — производная интегральной теплоты адсорбции по заполнению; определяется по уравнению

$$\overline{\Delta H}_1 = (\overline{H}_1 - \widetilde{H}_g), \qquad (8.19)$$

где $\widetilde{H}_g$ и $\overline{H}_1$ — парциальные молярные энтальпии вещества в газовой фазе и в адсорбированном состоянии. Дифференциальная теплота адсорбции зависит от давления, температуры и величины адсорбции.

3. Изостерическая теплота адсорбции ($q_{\text{изо}}$) определяется по изостерам адсорбции.

Используя уравнение Клаузиуса — Клапейрона, ее можно вычислить из зависимости логарифма давления от обратной абсолютной температуры при постоянной величине адсорбции (рис. 8.20). Если измерены две изотермы адсорбции, то $q_{\text{изо}}$ можно вычислить по формуле

$$q_{\text{изо}} = 4{,}58 \lg (p_1/p_2)/[1/T_2 - 1/T_1]. \qquad (8.20)$$

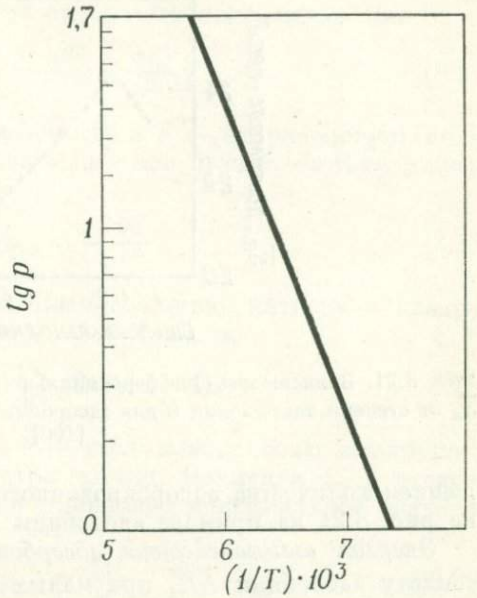


Рис. 8.20. График зависимости lg p от $1/T$ для адсорбции N_2 на CaX при температурах от —98 до —137 °C ($x = 120$ см³/г, $q_{изо} = 4700$ кал/моль).

Изостерическая теплота связана с дифференциальной теплотой адсорбции соотношением

$$-q_{изо} = \overline{\Delta H}_1. \qquad (8.21)$$

Можно показать, что эти величины идентичны *. Зная изостерическую теплоту адсорбции, можно определить интегральную теплоту адсорбции. Для этого следует построить семейство изостер при разных величинах адсорбции, получить график зависимости изостерической теплоты от величины адсорбции и, проведя графическое интегрирование, определить изотермическую интегральную теплоту адсорбции.

Дифференциальную энтропию адсорбции определяют, деля изостерическую теплоту адсорбции на абсолютную температуру. Дифференциальная молярная энтропия вещества в адсорбированном состоянии равна

$$\overline{S}_a = \widetilde{S}^\circ_g + R \ln (p^\circ/p) + \overline{\Delta H}/T, \qquad (8.22)$$

где $\widetilde{S}^\circ_g$ — молярная энтропия идеального газа при стандартном давлении p° и температуре T. Зная $\widetilde{S}^\circ_g$ и измерив $\overline{\Delta H}$, можно вычислить $\overline{S}_a$. Молярная энтропия меняется с увеличением или умень-

* Изостерическая теплота адсорбции отличается от дифференциальной теплоты на величину RT. Поскольку RT обычно не превышает ошибки опыта, этой разницей в большинстве случаев можно пренебречь. — *Прим. перев.*

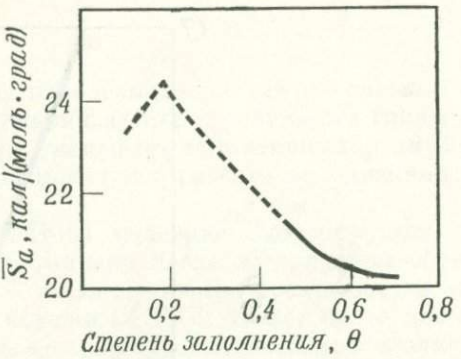


Рис. 8.21. Зависимость дифференциальной молярной энтропии адсорбции $\overline{S}_a$ от степени заполнения θ для адсорбции NH_3 на цеолите NaX при 100 °C [100].

шением количества адсорбированного вещества, как это показано на рис. 8.21 на примере адсорбции NH_3 на цеолите NaX.

Энергия взаимодействия адсорбата с цеолитом. Начальную теплоту адсорбции $\overline{\Delta H_1}$ при малых степенях заполнения можно представить в виде суммы энергий нескольких видов взаимодействий: энергии дисперсионного притяжения, энергии отталкивания на малых расстояниях, поляризационной энергии и компонент, связанных с электростатическим взаимодействием. Последние обусловлены взаимодействием электростатического поля цеолита с молекулами, обладающими постоянными дипольными или квадрупольными моментами. Можно определить вклад каждого взаимодействия в суммарную величину. При 0 К эта сумма определяется следующим выражением:

$$\overline{\Delta H_1} = \varphi_D + \varphi_R + \varphi_P + \varphi_{F\text{-}Q}. \tag{8.23}$$

Дисперсионное притяжение и отталкивание на коротких расстояниях осуществляются во всех случаях, а наличие электростатических взаимодействий зависит от характеристик адсорбата и адсорбента. Члены, связанные с энергией дисперсионного притяжения и отталкивания, определяются как

$$\varphi_D = A/r^6 \tag{8.24}$$

и

$$\varphi_R = B/r^{12}, \tag{8.25}$$

где A и B — константы и r — расстояние между взаимодействующими частицами. Методы определения величин A и B даны в работах Баррера и Гиббонса [96, 97].

Поляризационная энергия определяется из выражения

$$\varphi_P = -\frac{\alpha C^2}{2r^4} - \frac{\alpha F^2}{2}, \tag{8.26}$$

где C — заряд, α — поляризуемость и F — напряженность поля. Следующая формула описывает энергию взаимодействия диполя с электростатическим полем:

$$\varphi_{F-\mu} = -\frac{C\mu}{r^2} \tag{8.27}$$

где μ — дипольный момент. Взаимодействие катиона с квадрупольной молекулой описывается уравнением

$$\varphi_{F-Q} = \frac{CQ}{4r^3}(3\cos^2\theta - 1), \tag{8.28}$$

где C — заряд катиона и θ — угол между осью квадруполя и линией, соединяющей центры частиц. Величина φ_{F-Q} зависит от ориентации квадруполя и принимает максимальное значение при $\theta = 0$

$$\varphi_{F-Q} = \frac{CQ}{2r^3}. \tag{8.29}$$

Физические константы различных газов, необходимые для нахождения разных видов энергии взаимодействия, приведены в табл. 8.17. В работе [98] анализируется вклад разных видов энергии в начальную теплоту адсорбции азота и аргона на разных катионных формах цеолита типа X.

Теплоты адсорбции азота выше, и по отношению к нему цеолиты оказались энергетически более неоднородными. Для аргона основной вклад в энергию взаимодействия вносят дисперсионная и поляризационная энергии, в то время как для азота следует учитывать также энергию квадрупольного взаимодействия, которая составляет 2,5 и 1,5 ккал/моль на цеолитах LiX и NaX.

В теплоты адсорбции аммиака на различных катионных формах цеолита типа X (Li, Na, K, Rb и Cs) значительный вклад должна вносить электростатическая энергия, обусловленная взаимодействием диполя с полем цеолита. Вычисленные величины энергии взаимодействия изменяются в том же порядке, что и измеренные начальные теплоты адсорбции, однако количественного совпадения получить не удалось [100]. В случае адсорбции CO_2 на цеолитах типа X самой важной компонентой энергии взаимодействия оказалась энергия квадрупольного взаимодействия [96].

Экспериментально показано, что изостерическая теплота адсорбции данного вещества зависит от типа обменного катиона (рис. 8.22а). Значительное различие в теплотах адсорбции азота при 178 K на Li-, Na- и K-формах цеолита типа X показано на

Таблица 8.17

Физические константы некоторых газообразных адсорбатов

Газ	Температура кипения, °С	Критическая температура, °С	Дипольный момент, СГСЭ · 10^{18}	Квадрупольный момент, Å3	Поляризуемость, Å3		Потенциал ионизации, эВ	Кинетический диаметр σ, Å
					∥	⊥		
Ar	—185,7	—122,4			1,6		15,7	3,4
Kr	—152,9	—62,6			2,1		13,9	3,6
Xe	—107,1	16,5			3,9		12,1	3,96
O_2	—183,0	—118,8		0,10	1,2	2,35	12,5	3,46
N_2	—195,8	—147,1		0,31	1,4	2,38	15,5	3,64
CH_4	—161,4	—82,5			2,6		14,5	3,8
CO	—192,0	—139	0,12	0,33	1,6	2,6	14,3	3,76
C_2H_4	—103,7	9,7		0,48	3,5		12,2	3,9
C_2H_6	—88,6	32,1		0,27	3,9		12,8	3,8
CO_2	—78,5	31,1		0,64	1,9	4,10	14,4	3,3
C_3H_6	—47,6	92,0	0,35	0,10	3,5		12,2	—
C_3H_8	—42,3	96,8			5,0		12,8	4,3

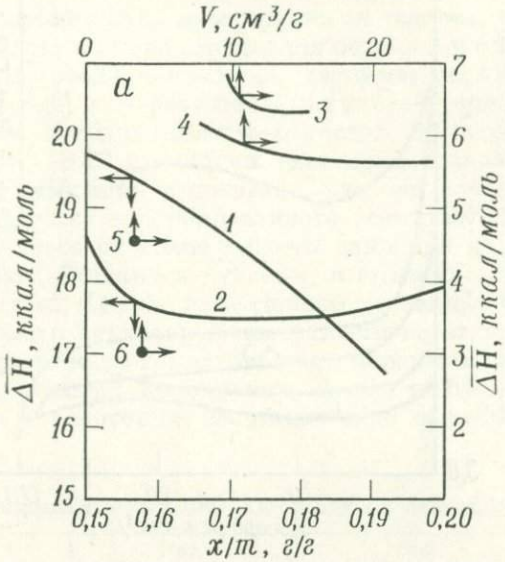


Рис. 8.22а. Изостерические теплоты адсорбции на цеолитах типа А [12].
1 — вода на NaA; *2* — вода на CaA; *3* — азот на NaA; *4* — азот на CaA; *5* — аргон на CaA; *6* — аргон на NaA.

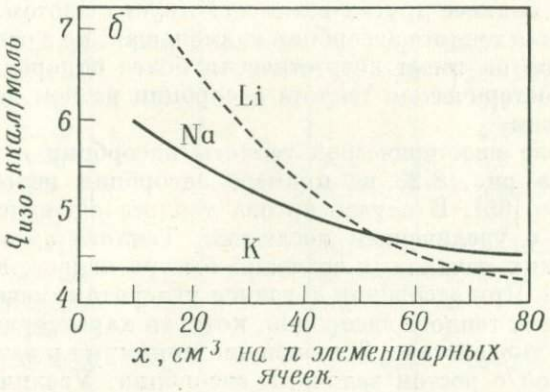


Рис. 8.22б. Зависимость изостерических теплот адсорбции азота при 178 К на Li-, Na- и K-формах цеолита X от величины адсорбции (n — число элементарных ячеек в 1 г гидратированного цеолита NaX) [97].

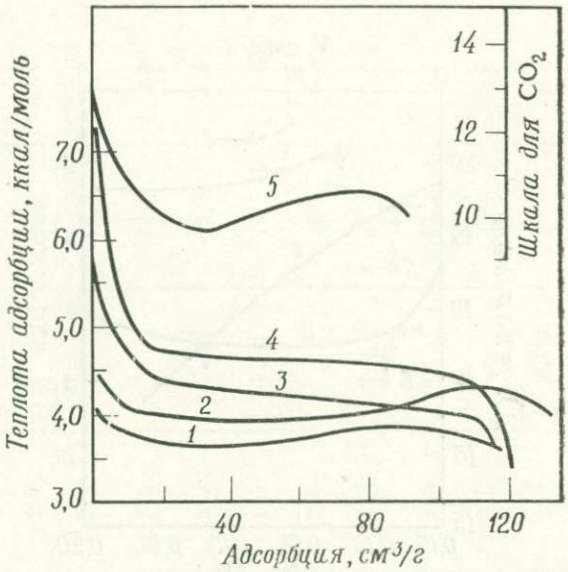


Рис. 8.23. Теплоты адсорбции на природном шабазите [65].
1 — аргон; *2* — кислород; *3* — азот; *4* — окись углерода; *5* — двуокись углерода.

рис. 8.22б [97]. На цеолите LiX получена самая высокая начальная теплота адсорбции. Следовательно, при малых заполнениях этот цеолит сильнее других взаимодействует с азотом. На цеолите KX начальная теплота адсорбции наименьшая, но в отличие от других цеолитов он имеет энергетически более однородную поверхность, и изостерическая теплота адсорбции на нем не изменяется с заполнением.

Изменение изостерической теплоты адсорбции с заполнением показано на рис. 8.23 на примере адсорбции некоторых газов на шабазите [65]. В случае аргона теплота адсорбции почти не изменяется с увеличением последней. Теплота адсорбции азота после высоких начальных значений быстро падает, а затем изменяется мало. При адсорбции двуокиси углерода отмечены: 1) высокая начальная теплота адсорбции, которая характеризует квадрупольное взаимодействие; 2) появление минимума и затем максимума на кривой с ростом величины адсорбции. Увеличение изостерической теплоты с заполнением обычно связано с взаимодействием между адсорбированными молекулами. В данном случае увеличение изостерической теплоты объясняется сильным направленным взаимодействием между четырьмя молекулами CO_2 в каждой полости цеолита, причем некоторые молекулы ориентируются Т-образно. Подобные максимумы изостерических теплот наблюдаются при адсорбции на цеолитах и некоторых других веществах.

Примером тому может служить адсорбция аргона на шабазите. Как и при адсорбции CO_2, изостерическая теплота, вначале высокая, быстро падает по мере заполнения объема полостей, проходит через минимум, после чего вновь достигает максимума. Здесь максимум появляется в результате взаимодействия между молекулами аргона, находящимися в полостях структуры [20, 102].

В табл. 8.18—8.23 приведены некоторые величины изостерических теплот адсорбции и показано, как они изменяются с увеличением количества адсорбированного вещества. Для большинства цеолитов изостерические теплоты даны для двух катионных форм при малых, близких к нулевым, и высоких степенях заполнения адсорбатом. Приведенные данные позволяют судить о степени однородности внутренней поверхности по отношению к данному адсорбату. В качестве адсорбатов выбраны постоянные газы, вещества с полярными молекулами, такие, как вода и аммиак, углеводороды и некоторые неорганические вещества, например иод.

Таблица 8.18

Дифференциальные теплоты адсорбции на цеолитах типа А

Адсорбат	t, °С	NaA		CaA		Литература [а]
		θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	
H_2O [б]		0,1—0,8	30—17,7	0,8	18	*12*, *133*, 125—128
CO_2	30—190	0,1—0,4	11—9,5	0,1—0,6	12,5—8	*134*, 61, 140
NH_3	23			0,1—0,9	22—14	*135*, 130
N_2 [в]	—78—0	15	6,5	15	5,7	*12*, 61, 131
Ar [в]	—78—0	4	3	4	4,5	*12*, 61, 131
CH_4	—90—0			0,1	5,2	*136*, 61, 132
C_2H_6	—40—+72			0,1—0,8	6,6—9,5	*136*, 61, 81, 132
C_3H_8	0—125			0,1—0,8	8,2—10,5	*136*
n-C_4H_{10}	50—225			0,1—0,8	10,2—13	*136*, 83
n-C_{12} [г]	317—390			0,1	21	*83*
n-C_{14} [г]	317—390			0,8	28	*83*
I_2	120—300			0,1—0,8	16—17	*86*

[а] В табл. 8.18—8.23 курсивом показаны те работы, из которых взяты данные, приведенные в таблицах.

[б] В работе [133] приводятся теплоты смачивания Li-, K-, Rb-, Cs- и Mg- форм цеолита типа А.

[в] Величины θ даны в см³/г.

[г] Для нормальных алканов $-\overline{\Delta H} = 5{,}44 + 1{,}55\ n$, где n — число атомов углерода в молекуле.

Таблица 8.19

Дифференциальные теплоты адсорбции на цеолитах типа X

Адсорбат	t, °C	NaX		CaX		Литература
		θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	
H_2O		0,1—0,8	22,7—16,9	0,4—0,8	13—14	*133*, *137*, 127, 129, 138, 139
NH_3 [а]	100	0,1—0,7	16—12	0,2—0,6	20—13	*100*, 137, 138
CO_2	30—150	0,1—0,5	11—8,5	20—50 [б]	11,5—8	*96*, *140*, 134
O_2	0—90		3,3			*101*
Ar		0,1	2,8	0,1—0,8	4,4—2,8	*85*, *97*
N_2	0—90	0	4,47			*101*, 85
Kr	0—90	0	3,54			*101*, 39
CO	0—90	0	5,63			*101*
CH_4	0—90	0	4,21			*101*
C_2H_6	0—60	40 [б]	7,3			*85*, 39, 81, 87
C_3H_8	0—60	40 [б]	11,0			*85*, 145
$н$-C_4H_{10}	0—60	40 [б]	14,5			*85*
$н$-C_5H_{12}	0—60	40 [б]	17,2			*85*, 144
$н$-C_6H_{14} [в]	0—60	37 [б]	20,9	0	10,8	*85*, 142, 143
Бензол [в]	0—60	50 [б]	17,5			*88*, 142
	30			0—0,8	28—20	*141*
Толуол	0—60	45 [б]	18,4			*88*
Циклопентан	0—60	49 [б]	18,5			*88*
C_2H_4		0	9,2			*87*
I_2	120—300	0,1—0,8	29—18			*86*
P	250—325	→ 1	29,6			*82*
S	250—325	→ 1	31,5			*82*

[а] В работе [100] приведены также теплоты адсорбции на цеолитах Li, K, Rb, Cs, Sr и BaX.

[б] Величины θ даны в $см^3/г$.

[в] В работе [30] импульсным методом измерены теплоты адсорбции на ионообменных формах цеолитов типа X.

Таблица 8.20

Дифференциальные теплоты адсорбции на цеолитах типа Y

Адсорбат	NaY		CaY		LaY		Литература
	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	
H_2O [а]	0,03—0,3	19,5—16	0,03—0,3	21—16	0,03	22	*146*
NH_3 [а, б]	0,03	13,9	0,03	15,7	0,03	14,5	*147*
Ar [в]	~ 0	1,9	~ 0	2,6			*89*
N_2 [г]	~ 0	4,24	~ 0	6,0			*89*, *101*
CO [в]	~ 0	5,4	~ 0	9,3			*89*, *91*
Kr [г]	~ 0	3,64	—	—			*101*, 89
CO_2 [в]	~ 0	7,3	~ 0	11,0			*89*
C_2H_4 [в]	~ 0	7,6	~ 0	9,4			*89*
C_2H_6 [в]	—	—	~ 0	7,3			*89*
n-Гексан [д]	~ 0	11,0	~ 0	9,5	~ 0	9,0	*143*
Пропилен [д]	~ 0	9,0	~ 0	13,3	~ 0	15,0	*143*
Бензол [д]	~ 0	17,0	~ 0	22,0	~ 0	26,0	*143*, 148
Циклогексан [е]	0,1—0,8	13—16	0,1—0,8	14—14			*148*

[а] Данные микрокалориметрических измерений, проводившихся при 20 °С. $Si_2O/Al_2O_3 = 5,1$; степень обмена на $Ca^{2+} = 84\%$, на $La^{3+} = 70\%$.

[б] Степень обмена на $Ca^{2+} = 68\%$. Имеются данные для цеолитов HY.

[в] $SiO_2/Al_2O_3 = 4,9$; степень обмена на $Ca^{2+} = 87\%$. Имеются данные для цеолитов ZnY.

[г] $Si_2O/Al_2O_3 = 5,27$; имеются данные для образцов с SiO_2/Al_2O_3 от 2,36 до 4,13.

[д] $SiO_2/Al_2O_3 = 4,2$; степень обмена на $Ca^{2+} = 90\%$. Имеются данные для цеолитов MgY, SrY, BaY, CdY и NdY.

[е] Калориметрические измерения проводились при 30 °С. $SiO_2/Al_2O_3 = 4,2$; степень обмена на $Ca^{2+} = 90\%$.

Таблица 8.21

Дифференциальные теплоты адсорбции на шабазите [а]

Адсорбат	Природный шабазит		Н-Шабазит		Литература
	θ, см³/г	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ, см³/г	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	
H_2	~0	4	~0—80	2—1,5	*16*, *17*, 65
Ar	~0	6	0—80	3,5—3,5	*16*, *17*, 65
	~0—80	4,1—3,8	0—80	3,8—4	*16*, 65
N_2	~0—80	6,1—4,6	0	5	*16*, *17*, 65
O_2	~0—80	4,5—4,0	0—80	3,8—3,4	*16*, *65*, 149
NH_3	3	28,6			*17*
CO_2	0—80	8,2—6,5	0—80	9—8	*16*, *65*, 134
H_2O [б]	0,1—0,8	30—18,9			*133*
CH_4			0—80	4,5—5	*15*
C_2H_6			0—80	7,0—6,2	*15*
C_3H_8			0—50	8,8—9,4	*15*
н-C_4H_{10}			0—40	10,7—9,0	*15*
CO	0—80	7,1—4,5			*65*

[а] Измерения проводились на природном шабазите из Новой Шотландии (Канада). Для получения Н-шабазита катионы в природном минерале обменивались на NH_4^+, после чего образец прокаливался 2 дня в кислороде при 633 К. Полученный в результате цеолит имел следующий состав:
$H_{3,35}Al_{3,35}Si_{8,65}O_{24} \cdot 9{,}26\ H_2O$. Получены также изотермы и теплоты адсорбции Kr и Ne.
[б] Теплота смачивания. θ — степень заполнения.

Таблица 8.22

Дифференциальные теплоты адсорбции на цеолитах типа L

Адсорбат	Na, KL		HL		KL		Литература
	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	
CH_4 [а]	~0→1	4,8	0—40	4,4—3,8			*14*, *15*, 150
C_2H_6	~0→1	7,2—7,4	0—30	6,9—6,3			
C_3H_8	~0→1	9,3—9,8	0—20	8,75—8,5			
н-C_4H_{10}	~0→1	11,3—12,3	0—15	10,7—9,5			
изо-C_4H_{10}	~0→1	11,7—11,9					
нео-C_5H_{12}	~0→1	12,0—13,3					

Продолжение табл. 8.22

Адсорбат	Na, KL		HL		KL		Литература
	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	
CO_2 [б]	1 → 5	10,5—11	0	8,1—9	5	8,7	*151*
NH_3 [б]	1 → 7	16—10			7	10	*151*

[а] В работах [14, 15] использовались образцы цеолита KL состава $K_2O \times$ $\times 0{,}09\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6{,}2SiO_2 \cdot 5{,}0H_2O$. Цеолит HL получен в результате 24-часового прокаливания при 633 К образца, в котором катионы были предварительно обменены на HN_4^+ на 84%. В работах приведены также изотермы адсорбции. Начальные теплоты адсорбции описываются следующими уравнениями:

и $-\overline{\Delta H} = 2{,}5 + 2{,}0n$ (на HL), где n — число атомов углерода.
$-\overline{\Delta H} = 2{,}6 + 2{,}2n$ (на KL)

[б] В работе [151] образцы цеолитов имели следующий состав: Na, KL = $= Na_{3,8}K_{5,2}Al_9Si_{27}O_{72}$; HL = $K_5H_{2,7}Al_{7,7}Si_{27}O_{69,4}$; KL = $K_9Al_9Si_{27}O_{72}$. Величина θ определяет число молекул, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Таблица 8.23

Дифференциальные теплоты адсорбции на широкопористом мордените

Адсорбат	Na-Зеолон		H-Зеолон [а]		Литература
	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	θ	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль	
N_2	0,1—0,8	6,5—4,2	0,1—0,8	5,2—3,0	*21*
O_2	0,1—0,8	4,6—3,5	0,1—0,8	4,3—3,2	*21*
Ar	0,1	4,5	0,1—0,8	4,3—2,5	*21*
H_2	0,3—0,8	2,0—1,6	0,1—0,5	2,0—1,5	*21*
Kr	0	5,8	0	5,8	*21*
Xe	—	—	0	8,4	*93*
CO_2 [б]	0—40	14,7—10,7	0—40	10,6—7,6	*93*
H_2O [в]	100	15	100	12	*93*

[а] H-Зеолон имеет следующий состав: $(H_3O)_{7-n}Na_nAl_7Si_{40}O_{92}(OH)_4 \cdot 15H_2O$, где $0{,}5 < n < 1$. Группа $(OH)_4$ замещает один тетраэдр AlO_4 в результате деалюминирования.

[б] Величины θ даны в $см^3/г$.

[в] Величины θ даны в мг/г.

В литературе имеется подробная информация об энтропии и свободной энергии адсорбции. Однако в качестве иллюстрации полезнее привести данные об изостерических или дифференциальных и соответственно интегральных теплотах.

Д. СВОЙСТВА ФАЗЫ, АДСОРБИРОВАННОЙ В ЦЕОЛИТАХ

Для изучения молекул, адсорбированных цеолитами, применяются следующие методы:

1) спектральный анализ: ИК- и КР-спектры, спектры отражения в видимой и УФ-областях, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР);

2) рентгеноструктурный анализ (для определения локализации адсорбированных молекул и их взаимодействия с катионами и атомами внутренней поверхности цеолита);

3) термохимические исследования. (Теплоты и энтропии адсорбции рассмотрены в разд. Г.)

Спектральный анализ

Результаты изучения ИК-спектров молекул, адсорбированных цеолитами, суммированы в обзоре * [103], где приведены данные по адсорбции CO, CO_2, NH_3 и различных органических молекул. Спектральные характеристики воды и гидроксильных групп были рассмотрены в гл. 5 и 6.

На цеолитах X и Y, содержащих различные катионы, наблюдаются два типа адсорбции окиси углерода. Адсорбция на цеолитах с двухвалентными катионами характеризуется появлением полосы поглощения с более высокой, чем в газовой фазе, частотой в интервале от 2217 до 2178 $см^{-1}$. Эта полоса возникает в результате поляризации молекулы CO электрическим полем цеолита при взаимодействии CO с двухвалентными катионами, локализованными в доступных для адсорбата центрах S_{II} и S_{III}. Появление указанной высокочастотной полосы используется для обнаружения двухвалентных катионов [104].

ИК-спектры бензола и толуола, адсорбированных на цеолите CoY, использованы для объяснения природы взаимодействия цеолит — адсорбат. В результате сравнения этих спектров и спектров жидкой фазы был сделан вывод, что катионы и поверхностные атомы кислорода в цеолите взаимодействуют с π-орбиталями бензольного кольца, ориентированного параллельно внутренней поверхности [105].

---

* См. также *Киселев А. В., Лыгин В. И.*, Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ, «Наука», М., 1972. — *Прим. перев.*

Авторы работы [106] подробно изучили взаимодействие этилена с различными катионными формами цеолита типа X. В этой работе ИК-спектры сопоставляются с калориметрически измеренной теплотой адсорбции этилена на Ag-, Cd-, Ba-, Ca- и Na-формах цеолита X. Теплота адсорбции изменяется от 8,6 ккал/моль на NaX до 18,1 ккал/моль на AgX. С цеолита AgX этилен не десорбируется при вакуумировании при 200 °С, тогда как с NaX он удаляется уже при комнатной температуре. Так же прочно, как и на AgX, этилен адсорбируется и на CdX. Изучение спектров позволило сделать вывод, что на всех цеолитах, кроме AgX, адсорбированные молекулы этилена сохраняют вращательную степень свободы. Чтобы объяснить такую различную адсорбцию, авторы [106] предложили схему, согласно которой при адсорбции этилена на AgX образуется дативная связь с переходом *d*-электронов серебра на π^*-орбитали этилена. Дальнейшее изучение показало, что прочно связанные молекулы этилена (4,4 молекулы на полость) взаимодействуют с ионами серебра, локализованными на стенках больших полостей (места S_{III}) [107]. Менее прочно связанные молекулы (3,6 молекулы на полость) взаимодействуют с ионами серебра в местах S_{II}. Расположение катионов в цеолите AgX неизвестно, однако имеются данные, согласно которым в цеолите типа Y ионы серебра занимают все места S_{II}.

В связи с тем что цеолиты применяются для поглощения окислов азота из газообразных отходов заводов, выпускающих азотную кислоту (см. разд. И), адсорбция окислов азота на цеолитах интенсивно изучалась методами ЭПР и ИК-спектроскопии.

Изучение ИК-спектров закиси азота, адсорбированной на цеолите NaA, позволило сделать вывод, что при 40 °С молекулы N_2O подвижны в больших полостях, а при низкой температуре (—50 °С) молекулы удерживаются вблизи катионов, локализованных в местах S_I [108].

При адсорбции на цеолитах окиси азота происходит ее диспропорционирование [109]:

$$4NO = N_2O + N_2O_3.$$

Спектроскопическое изучение этой реакции в случае адсорбции NO на цеолитах типа Y проведено в работе [110]. При комнатной температуре на Na-, Ca-, H-формах, а также декатионированной форме цеолита типа Y идентифицированы адсорбированные N_2O, NO_2^+, N_2O_3, NO_3^-, NO_2^- и нитритный комплекс. Конечными продуктами реакции являются N_2O и NO_2.

При низких температурах образуются NO, N_2O_3 и продукты реакции диспропорционирования. При —190 °С реакция не происходит и главным промежуточным продуктом является адсорбированная N_2O_2.

Адсорбция окиси азота на цеолитах NaY, BaY и ZnY изучалась методом ЭПР. Спектры, полученные сразу после напуска адсорбата, были широкими и размытыми, однако через несколько дней они становились четкими. Был сделан вывод, что сначала в результате реакции диспропорционирования образуется N_2O_3, которая затем ионизуется внутренним полем цеолита [111]:

$$N_2O_3 \longrightarrow NO^- + NO_2^+.$$

Подвижность молекул двуокиси азота в цеолите CaX сильно ограничена. Почти все адсорбированные молекулы (около 11 на полость) димеризованы. Каждая одиночная молекула окружена несколькими молекулами N_2O_4 и экранируется от взаимодействия с катионами цеолита [112].

Метод ЭПР позволил наблюдать поляризацию парамагнитных частиц внутренним электростатическим полем цеолита. Изучение этим методом ClO_2 и Cl_2^-, адсорбированных цеолитом NaX, показало, что адсорбция происходит на катионах в местах S_{II} и S_{III}. В водородной форме зеолона обнаружен только один тип адсорбционных центров и электростатическое поле в нем слабее, чем в цеолите NaX [113].

Методом ЭПР изучено взаимодействие различных адсорбатов с ионами Cu^{2+} в цеолите NaX с частичным обменом Na^+ на Cu^{2+}. В процессе дегидратации ионы меди мигрируют в места S_I' и S_{II}' внутри β-полостей. При адсорбции наблюдается сильное взаимодействие молекул аммиака и пиридина (в последнем случае при 473 К) с ионами меди, находящимися в местах S_{II}'. Поскольку молекулы пиридина слишком велики, чтобы проникать в β-полости, ионы меди смещаются в большие полости. Нагревание цеолита CuX с окисью углерода при 623 К приводит к восстановлению Cu^{2+} до Cu^+. При адсорбции CO после повторного окисления образуется карбонильный комплекс Cu^{2+} [114, 115].

Рентгеноструктурный анализ

Миграция ионов Cu^{2+} из малых полостей в большие в результате взаимодействия с молекулами адсорбированного пиридина или нафталина подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. Адсорбированный аммиак, способный проникать в малые полости, не смещает ионы Cu^{2+} из мест S_I'. Адсорбция пиридина на цеолите типа Y состава $Cu_{16}Na_{24}Al_{56}Si_{136}O_{384}$ приводит к миграции 10 ионов меди из малых полостей. Молекулы пиридина образуют с этими ионами комплексы, взаимодействуя с ними через атом азота или через систему π-электронов [116].

В обзоре Смита [117] описаны работы по изучению структуры цеолита типа A, содержащего адсорбированные газы SO_2, Kr, Xe, Br_2, I_2, и шабазита с адсорбированными Cl_2 и Br_2. Эти иссле-

дования показали, что большинство адсорбированных молекул занимает фиксированные положения в полостях, хотя полностью объяснить полученные результаты не удалось. При изучении цеолита NaA с адсорбированным бромом определены положения 12 атомов (6 молекул брома), однако выбор между двумя возможными конфигурациями этих молекул не сделан [118]. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае хлора, адсорбированного на шабазите. При адсорбции криптона и ксенона на цеолите 5A все катионы (4Na и 4Ca на элементарную ячейку) занимают положения S_I. Адсорбция полярных молекул SO_2 и H_2O смещает катионы в большие полости вдоль осей 3-го порядка. Как уже говорилось в гл. 2, при удалении воды из шабазита катионы перемещаются из больших полостей на места внутри гексагональных призм.

Для молекул ацетилена, адсорбированных на цеолите NaA, обнаружены по крайней мере два неэквивалентных положения. Эти молекулы присоединяются к ионам натрия в местах S_I, S_{II} и S_{III}. Между катионом и π-электронной системой ацетилена, по-видимому, осуществляется ион-дипольное взаимодействие. Каждый ион натрия в положении S_{II} связан с молекулой ацетилена [119].

Молекулы аммиака, адсорбированные цеолитом NaA, занимают четыре различных положения, причем в каждом положении находятся 8, 4, 8 и 12 молекул [120]. Кристаллическая структура цеолита NaA, содержащего адсорбированную серу, изучена на монокристалле состава $Na_{11}Al_{11}Si_{13}O_{48}$, содержащем только 11 катионов в расчете на элементарную ячейку. Показано, что в каждой α-полости расположены два параллельных кольца S_8, каждое в конфигурации короны [121].

Ядерный магнитный резонанс

Применение ядерного магнитного резонанса при изучении адсорбции сероводорода на цеолитах NaX и NaY показало, что молекулы H_2S прочнее удерживаются в NaX. При малых заполнениях сероводород, по-видимому, диссоциирует на протоны и ионы HS^- [122].

Метод ЯМР использовался также при изучении адсорбции этилена на цеолитах NaY и CaY. При малых величинах адсорбции ($\sim$3 см^3/г) в спектре наблюдается широкая линия, появляющаяся в результате специфической адсорбции этилена на ионах кальция. С увеличением количества адсорбированного этилена ширина линий уменьшается. При очень больших величинах адсорбции появление характеристических линий метильных групп и полиэтилена свидетельствует о протекании полимеризации [123].

Е. СПЕЦИФИЧНОСТЬ, ИЛИ СЕЛЕКТИВНОСТЬ, АДСОРБЦИИ

В зависимости от природы адсорбированных молекул между ними и цеолитом могут возникать различные типы взаимодействий, энергия которых описывается формулами (8.23) — (8.29). Физические свойства легких газов, необходимые для расчета энергий взаимодействия, приведены в табл. 8.17. Специфичность цеолитных адсорбентов по отношению к молекулам данного адсорбата определяется величинами энергий взаимодействия разных типов. Отталкивание на малых расстояниях и дисперсионное притяжение осуществляются во всех случаях. Поляризация молекул происходит только в случае гетерополярного адсорбента; именно такими адсорбентами и являются цеолиты, так как их каркас построен

Таблица 8.24

Теплоты адсорбции аргона на некоторых адсорбентах и теплоты образования соединений включения [98]

Адсорбент	$N \cdot 10^{-22}$ атомов адсорбента/см³	Изостерическая теплота, ккал/моль	
		$v/v_m \to 0$	$v/v_m = 0{,}5$ (или при указанных в скобках величинах v см³/г)
β-Гидрохинон	2,27 C 0,76 O 2,27 H	4,8 [а]	4,8
Гидратированный газ	2,66 H_2O	3,4 7,5 } сред. 5,5 [б]	
Шабазит (активированный при 480 °C)	3,0 O	6,0	3,0 (50)
Шабазит (активированный при 300 °C)	3,0 O	4,6	3,6 (40)
H-Морденит (активированный при 350 °C)	3,36 O	4,6	3,0
NaX	2,47 O	2,7	2,7 (25)
Рутил	10,6 O	3,5	2,5
Сажи			
а) сферон, прогретый при 2700 °C	11,5 C (как в графите)	2,70	2,80
б) графон		2,60	2,75
в) саран S84		3,50	2,63
г) саран S600H		3,90	3,63

[а] Расчетная величина.

[б] Два значения вычислены с использованием для константы дисперсионного притяжения формул Лондона и Кирквуда — Мюллера. Поскольку первая формула обычно дает заниженную, а вторая завышенную величину, взято среднее значение.

из положительных и отрицательных ионов. Молекулы адсорбата поляризуются локальным электростатическим полем в цеолите. Электрическое поле ионной поверхности цеолита может также взаимодействовать с молекулами, имеющими квадрупольный момент, например с молекулами азота или окиси углерода.

Очень сильно взаимодействуют с электростатическим полем ионной структуры цеолитов молекулы воды и аммиака, обладающие постоянными дипольными моментами. Начальная теплота адсорбции этих веществ на цеолитах лежит в пределах 20—30 ккал/моль.

Если дипольный и квадрупольный моменты отсутствуют, определяющий вклад в специфичность адсорбции может вносить энергия дисперсионного притяжения. Эта энергия возрастает с увеличением числа атомов адсорбента, с которыми взаимодействует молекула адсорбата. В цеолитах молекулы адсорбата могут находиться в плотном окружении атомов кислорода каркаса, и соответственно дисперсионная энергия может быть достаточно большой.

В зависимости от плотности ближайшего окружения в полости или канале величина дисперсионной энергии может изменяться

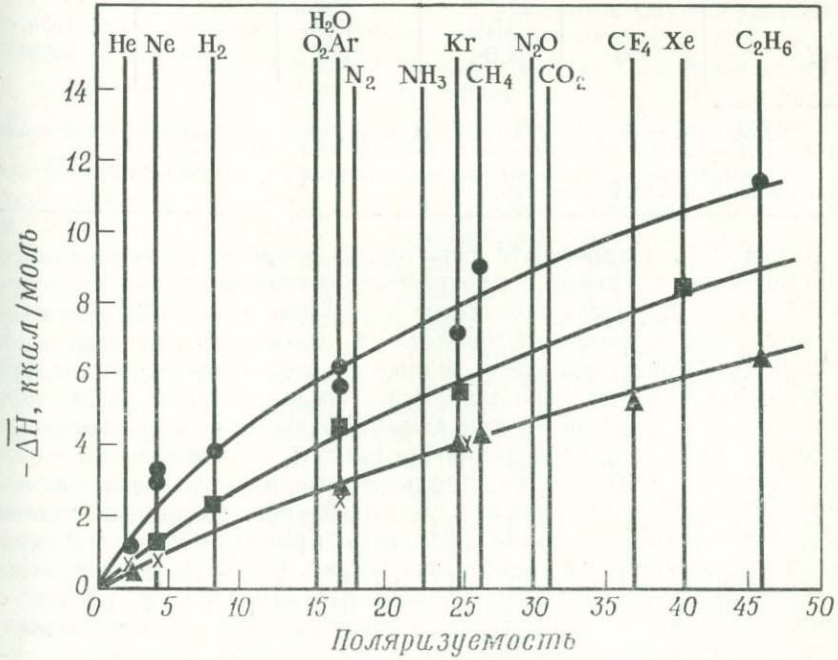


Рис. 8.24. Зависимость начальных теплот адсорбции $-\overline{\Delta H}$ от поляризуемости молекул адсорбата [98].

● Са-шабазит, ■ Н-зеолон, ▲цеолит NaX, × графитированная сажа.

Таблица 8.25

Вклад различных видов взаимодействия в начальную теплоту адсорбции на цеолитах [98]

Цеолит	Температура откачки, °С	Адсорбат	$-\overline{\Delta H}$, ккал/моль		
			суммарная	дисперсионная + отталкивания + + поляризационная	дипольная + + квадрупольная
Шабазит	480	N_2	9,0	6,45	2,55
	450	N_2O	15,3	9,1	6,2
	480	NH_3	31,5	7,5	24,0
H-Морденит	350	N_2	6,2	4,5	1,7
		CO_2	11,1	6,75	4,35
Na-Морденит	350	N_2	7,0	4,5 [а]	2,5
		CO_2	15,7	6,75 [а]	8,95
NaX	350	N_2	6,5	3,1	3,4
		CO_2	12,2	4,2	8,0
		NH_3	18,0	3,75	14,25
		H_2O	~ 34,0	2,65	~ 31,35
NaY	350	CO_2	8,2	4,85 [б]	3,35

[а] Предполагается, что суммы энергий дисперсия + отталкивание + поляризация на Na- и H-мордените одинаковы.

[б] Предполагается, что суммы энергий дисперсия + отталкивание + поляризация на цеолитах NaX и NaY одинаковы.

в 8 раз [98]. Баррер [98] сопоставил энергию дисперсионного взаимодействия аргона с плотностью упаковки атомов в адсорбенте и с изостерической теплотой адсорбции (табл. 8.24). Он подчеркнул, что в пористых кристаллах цеолитов малая плотность атомов адсорбента, непосредственно окружающих молекулу адсорбата, связана с наличием полостей. Общую энергию взаимодействия можно представить как сумму: 1) энергии, обусловленной дисперсионным и поляризационным взаимодействием, а также сил отталкивания, и 2) энергии дипольного и квадрупольного взаимодействия. Баррер построил кривую зависимости начальных изостерических теплот адсорбции ряда неполярных простых молекул от их молекулярной поляризуемости (рис. 8.24). По этой кривой методом интерполяции можно определить для молекул, имеющих дипольный или квадрупольный момент, вклад, который вносят дисперсионное, поляризационное и отталкивательное взаимодействия в изостерическую теплоту адсорбции. Затем по разности можно вычислить величину энергии дипольного или квадрупольного взаимодействия (табл. 8.25).

Изменение селективности

Специфичность, или селективность, цеолита по отношению к молекулам данного адсорбата можно регулировать в определенных пределах, изменяя соотношение между разными видами энергии взаимодействия. В основном применяются следующие три метода:

1. Введение небольших количеств полярного адсорбата (например, воды) или других добавок, которые занимают самые активные места, достаточно прочно адсорбируются и не вытесняются другими, менее селективно адсорбирующимися молекулами.

2. Ионный обмен, который изменяет не только размер пор, о чем говорилось в разд. В, но и теплоту адсорбции, так как тип, размер и порядок размещения катионов влияют на локальные электрические поля и на поляризацию адсорбатов.

3. Декатионирование. Полное удаление катионов из каркаса цеолита изменяет локальные электрические поля и их градиенты, в результате чего уменьшается взаимодействие с молекулами, имеющими электрический момент. Для удаления катионов применяются два метода: термическое разложение аммонийной формы цеолита или обработка кислотой. В последнем случае удаляется часть алюминия из тетраэдрических положений [93] (см. гл. 6). При удалении алюминия уменьшается теплота адсорбции молекул с постоянным электрическим моментом (например, CO_2), а теплота адсорбции молекул, не имеющих такого момента (например, Kr), практически не изменяется [94].

Изучение ИК-спектров показало, что при адсорбции на цеолите CaY молекулы CO специфически взаимодействуют с катионами и локализуются в местах с сильным электростатическим полем вблизи двухвалентных ионов кальция [124]. Такая специфическая адсорбция описывается уравнением Ленгмюра. Согласно Эгертону и Стоуну [91], модель Ленгмюра дает самосогласующееся описание специфической адсорбции CO на цеолите CaY. Каждая молекула CO взаимодействует с одним доступным ионом кальция, и каждый ион кальция, кроме первых 15, занимает место в большой полости, доступное для адсорбции окиси углерода (места S_{II}). Первые 15 ионов кальция занимают места S_I, недоступные для молекул окиси углерода. Таким образом, из-за различного положения катионов в некоторых цеолитных структурах (например, в цеолите типа Y) сам факт ионного обмена еще не обязательно должен изменять специфичность адсорбции. Во многих случаях обменные катионы могут располагаться в недоступных местах структуры и не оказывать заметного влияния на селективность адсорбции.

Для изучения влияния типа обменного катиона на специфичность адсорбции используется несколько методов. Можно, например, сопоставить теплоты адсорбции при малых заполнениях или интегральные теплоты адсорбции (см. разд. Г).

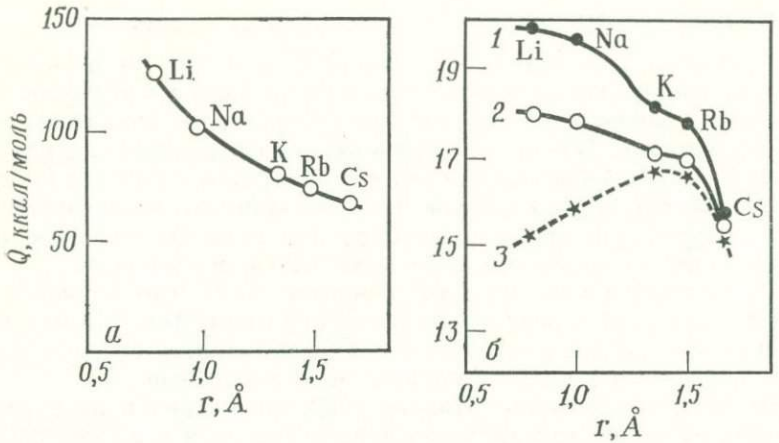


Рис. 8.25. Влияние радиусов ионов щелочных металлов на (*а*) теплоту гидратации и (*б*) теплоту адсорбции воды [129].

Число молекул воды, приходящееся на большую полость цеолита типа X: *1*—0,5; *2*—2; *3*—6.

Среди веществ с полярными молекулами лучше других, за исключением аммиака, изучена адсорбция воды. Начальная изостерическая теплота адсорбции очень высокая, но уменьшается с увеличением заполнения. Опубликовано несколько работ, в которых тип обменного катиона в цеолитах X сопоставляется с теплотой адсорбции, служащей мерой специфичности. В работе Джигит и Киселева [129] показано, что калориметрически измеренные дифференциальные теплоты адсорбции воды зависят от энергии взаимодействия молекул как с обменными катионами, так и с отрицательными ионами кислорода каркаса. На рис. 8.25 представлена зависимость теплоты адсорбции воды от радиуса катиона при разных степенях заполнения полостей. Благодаря большому радиусу ионов калия, рубидия и цезия, взаимодействие молекул воды с катионами и ионами кислорода каркаса уменьшается. При больших величинах адсорбции молекулы воды взаимодействуют между собой с образованием водородных связей. Кроме того, с увеличением содержания в структуре воды катионы изменяют свои положения: они гидратируются и смещаются в большие полости.

Влияние катионной плотности на селективность адсорбции

С увеличением отношения SiO_2/Al_2O_3 в цеолитах типа X и Y уменьшается число одновалентных катионов, т. е. уменьшается катионная плотность, что приводит к изменению селективности

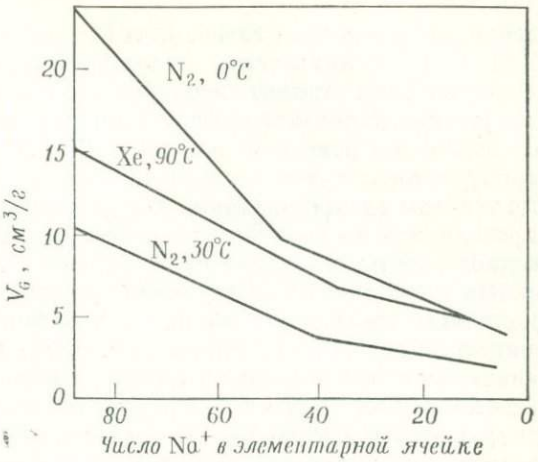


Рис. 8.26. Зависимость удерживаемых объемов газов от количества ионов натрия в синтетических цеолитах со структурой фожазита [101].

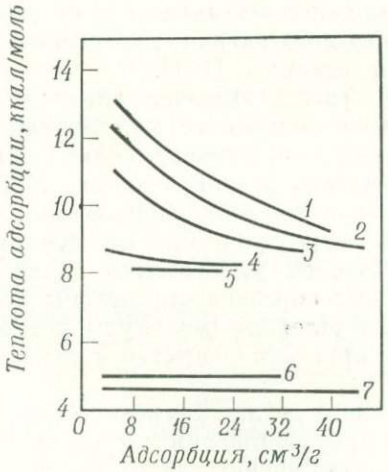


Рис. 8.27. Изостерические теплоты адсорбции CO_2 (*1—5*) и криптона (*6,7*) на клиноптилолите, обработанном HCl различной концентрации [94].

№ кривой	Концентрация HCl, н.	SiO_2/Al_2O_3
1	Исходный минерал	9,3 : 1
2, 6	0,25	9,3 : 0,58
3	0,5	9,3 : 0,33
4	1	9,3 : 0,07
5, 7	2	9,3 : 0,0

адсорбции различных газов. Для изучения этого вопроса в работе [101] было использовано газохроматографическое определение изостерических теплот адсорбции при нулевом заполнении. Содержание ионов натрия изменялось двумя способами: 1) синтезом цеолитов с разным отношением SiO_2/Al_2O_3 и 2) частичным декатионированием путем ионного обмена на ионы аммония. Начальные теплоты адсорбции таких газов, как O_2, N_2, CO, CH_4, Xe и Kr, определялись по временам удерживания. Показано, что изостерические теплоты адсорбции не зависят от содержания натрия в изученных цеолитах. В то же время удерживаемые объемы пропорциональны числу ионов натрия и линейно уменьшаются с уменьшением содержания катионов (рис. 8.26). Полученные результаты показывают, что в больших полостях имеются два типа катионов, расположенных в местах S_{II} и S_{III}, и что энергия адсорбции на этих центрах почти одинакова. С увеличением отношения SiO_2/Al_2O_3 уменьшается число катионов в местах S_{III}.

Используя измеренные теплоты адсорбции, удалось вычислить вклад поляризационной составляющей в энергию взаимодействия и эффективный заряд иона натрия, который оказался равным 0,66 электростатической единицы [101].

В работе [94] рассматривается влияние декатионирования и деалюминирования природного клиноптилолита на селективность адсорбции. Образцы клиноптилолита обрабатывались растворами соляной кислоты разной концентрации. При этом происходил обмен катионов на ионы гидроксония H_3O^+ и гидролиз ионов алюминия в тетраэдрических положениях. При удалении алюминия соответственно уменьшается заряд каркаса цеолита. На серии полученных образцов определены изотермы и теплоты адсорбции двуокиси углерода (молекулы которой имеют квадрупольный момент) и криптона (вещества с неполярными молекулами) [94].

Декатионирование и деалюминирование не влияют на адсорбционную емкость при насыщении по обоим газам в пересчете на одну элементарную ячейку. В то же время энергетическая характеристика поверхности изменяется. По мере удаления катионов и уменьшения заряда каркаса наблюдается понижение изостерических теплот адсорбции двуокиси углерода, определенных по изотермам адсорбции при различных температурах (рис. 8.27). Одновременно уменьшается изменение теплоты адсорбции в зависимости от заполнения. Из наиболее глубоко деалюминированного образца были полностью удалены катионы и алюминий каркаса, однако, по данным рентгенографического анализа, определенная кристалличность при этом сохранилась. Поверхность такого образца энергетически однородна. Изостерические теплоты адсорбции неполярного газа криптона практически не зависят от степени декатионирования. Исходный клиноптилолит не адсорбирует крип-

тон, однако на всех образцах, обработанных кислотой, он хорошо адсорбируется.

Все изотермы адсорбции хорошо описываются уравнением Ленгмюра, и константа этого уравнения B (или K) не зависит от степени заполнения θ.

Ж. ДИФФУЗИЯ И КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

Диффузионные процессы в кристаллических цеолитах подробно описаны в прекрасных обзорах Баррера [156] и Уокера и сотр. [154]. В этих обзорах приводятся константы и энергии активации диффузии для адсорбции газов и углеводородов с не слишком большой длиной цепи на природных и синтетических цеолитах, модифицированных различными способами. Для модифицирования цеолитов применяли ионный обмен, декатионирование и предварительную адсорбцию таких полярных веществ, как аммиак. Полученные результаты согласуются с моделью движения диффундирующей молекулы в периодическом потенциальном поле внутри цеолита. Разработан ряд методов, позволяющих рассчитать эти потенциальные поля.

В тех случаях, когда скорость адсорбции газа на цеолите определяется скоростью активированной диффузии молекул адсорбата во внутрикристаллических каналах, процесс можно описать следующим уравнением:

$$Q_t - Q_0 = Bt^{1/2} + C, \tag{8.30}$$

где Q_t и Q_0 — количество газа, адсорбированного за время t и при $t = 0$, B и C — константы.

Характерной особенностью процесса активированной диффузии, позволяющей отличить его от конкурирующих процессов, является увеличение скорости адсорбции с повышением температуры*. В случае адсорбции азота на цеолите NaA в одной температурной области наблюдается активированная диффузия, а в другой — преобладает процесс с отрицательным температурным коэффициентом, протекающий по другому механизму. Это приводит к появлению максимума на изобаре адсорбции (рис. 8.15), положение которого зависит от длительности протекания адсорбции и от размера кристаллических частиц цеолита. Если уравнение (8.30) выполняется, то зависимость величины адсорбции от $\sqrt{t}$ должна иметь вид прямой и только на начальном участке в результате быстрой адсорбции на внешней поверхности возможны отклонения.

---

* С повышением температуры увеличивается не только скорость диффузионного процесса. Падающая ветвь на изобаре адсорбции азота (рис. 8.15) объясняется уменьшением не скорости, а равновесной величины адсорбции. — *Прим. перев.*

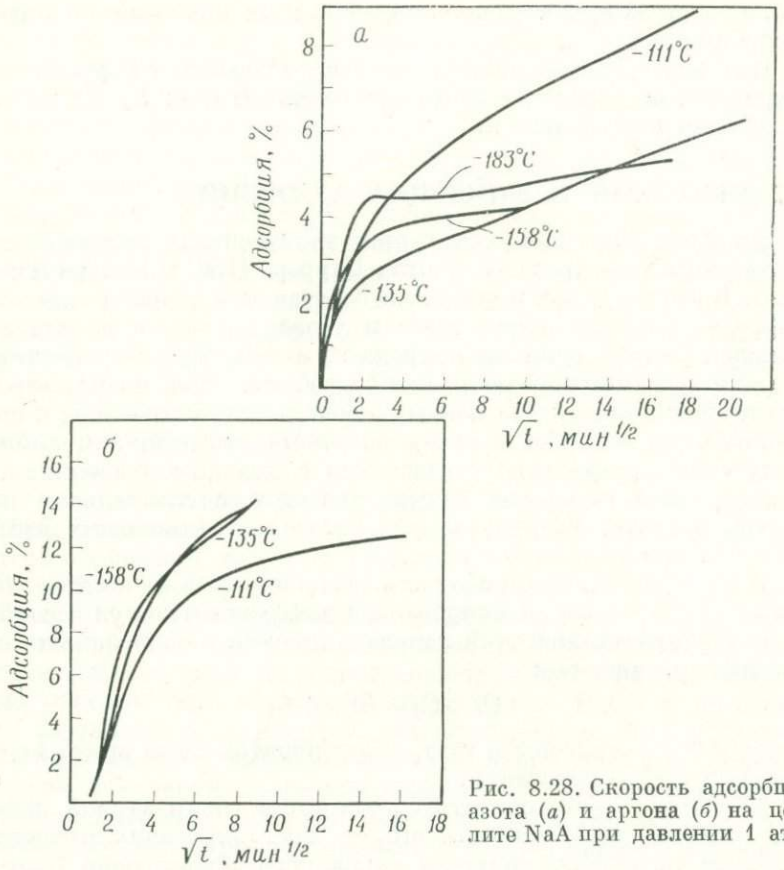


Рис. 8.28. Скорость адсорбции азота (*а*) и аргона (*б*) на цеолите NaA при давлении 1 атм.

Диффузионные характеристики цеолита типа А легко изменить, если произвести обмен ионов натрия на катионы большего или меньшего размера. При обмене натрия на калий эффективный диаметр пор уменьшается, в то время как в кальциевой форме размер пор увеличивается до полного диаметра кольца каркаса. Диффузия различных молекул на цеолитах типа А интенсивно изучалась именно из-за возможности контролируемого изменения диаметров пор. Изучена кинетика диффузии и адсорбции постоянных газов и углеводородов на разных катионных формах этого цеолита. В качестве примера на рис. 8.28 показана адсорбция азота и аргона на порошке цеолита NaA [153]. Скорость адсорбции обоих газов быстро уменьшается с понижением температуры. На начальном участке кривой, соответствующем нескольким первым минутам, имеется прямолинейный участок, на котором выполняется диффузионный закон.

Для непродолжительного начального периода адсорбции на образце, состоящем из кубических или сферических частиц, скорость диффузии при постоянном давлении определяется следующим выражением:

$$\frac{Q_t - Q_0}{Q_\infty - Q_0} = \frac{2A}{V}\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} = \frac{6}{r_0}\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}, \qquad (8.31)$$

где Q_∞ — величина адсорбции после установления равновесия, A — внешняя поверхность частиц, см^2/г, V — объем кристаллов, см^3/г и D — коэффициент диффузии. Это уравнение применимо при небольших величинах адсорбции, когда изотерма описывается законом Генри. В более широком интервале концентраций адсорбата коэффициент D зависит от концентрации и линейная зависимость величины адсорбции от $\sqrt{t}$ перестает выполняться. Величину $1/r_0$, где r_0 — радиус сферических частиц, можно заменить на $A/3V$. Поверхность частиц A определяется различными методами, например измерением адсорбции N_2 или Kr на внешней поверхности гидратированных кристаллов цеолита. Для замкнутого постоянного объема

$$\frac{Q_t - Q_0}{Q_\infty - Q_0} = \frac{2A}{V}\cdot\frac{1+K}{K}\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}, \qquad (8.32)$$

где K — отношение количества адсорбата в газовой фазе и в кристаллах после установления равновесия. При этом также должен выполняться закон Генри.

В первый момент после впуска газа на кривой зависимости $(Q_t - Q_0)/(Q_\infty - Q_0)$ от $\sqrt{t}$ иногда наблюдается скачок, особенно в случае адсорбции при низких температурах (рис. 8.29). Этот скачок связан с адсорбцией на внешней поверхности кристаллов и может использоваться для определения величины указанной поверхности. Для этого следует экстраполировать кривую зависимости $Q_t - Q_0$ от $\sqrt{t}$ до $\sqrt{t} = 0$ [152].

Зная величины A и V, по наклону кривой зависимости $(Q_t - Q_0)/(Q_\infty - Q_0)$ от $\sqrt{t}$ можно определить коэффициент диф-

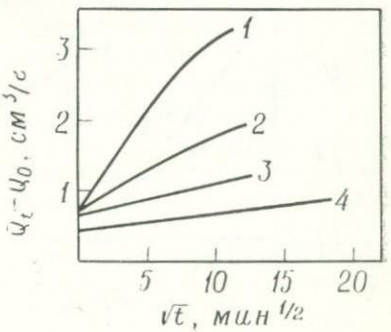


Рис. 8.29. Кинетика адсорбции $н$-C_4H_{10} на шабазите при 200 °С [152].

Q_0, см^3/г: *1*—0; *2*—6,27; *3*—11,59; *4*—14,97.

фузии. Величина D, полученная таким способом, является средней для некоторого интервала величин адсорбции и изменяется с увеличением количества адсорбата в цеолите (табл. 8.26).

Таблица 8.26

Средние коэффициенты диффузии в шабазите [152]

Адсорбат	t, °С	Q_0, см³/г	$D \cdot 10^{13}$, см²/с	E_a, кал/моль
C_3H_8	150	0,00	17,6	3100
		15,1	1,5	
	200	0,00	26,1	
		10,2	3,4	
$н$-C_4H_{10}	150	0,00	9,5	7300
		9,50	1,42	
	200	0,00	23,6	
		8,00	2,89	

Для активированной диффузии изменение D с температурой описывается уравнением [157]

$$D = D_0 e^{-E_a/RT}, \qquad (8.33)$$

где E_a — энергия активации диффузионного процесса.

На рис. 8.30 показана зависимость коэффициентов диффузии аргона и азота на цеолите NaA от обратной температуры. По на-

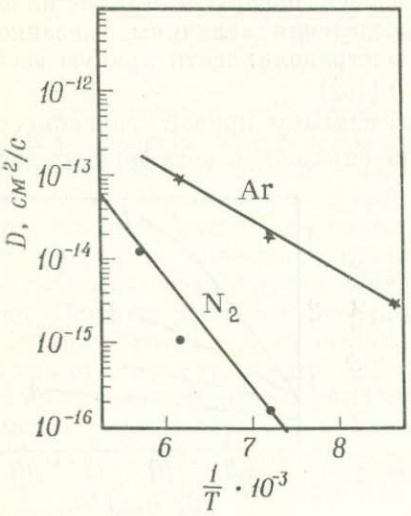


Рис. 8.30. Константы диффузии аргона и азота в цеолите NaA ($V = 0{,}63$ см³/г, $A = 3{,}4$ м²/г, $r_{\text{сред}} = 0{,}7$ мкм) [153].

клону прямых на этом графике можно определить энергии активации, равные 2,7 ккал/моль для аргона и 5,8 ккал/моль для азота.

При низких температурах адсорбция кислорода из воздуха на цеолите NaA обычно тормозится медленно адсорбирующимся азотом, который блокирует входные окна кристалла. Хотя в данном случае замедление процесса не такое сильное, как при предварительной адсорбции аммиака, механизм торможения в обоих случаях, вероятно, аналогичен. При — 183 °С адсорбированная цеолитом фаза содержит около 98% кислорода (табл. 8.27).

Таблица 8.27

Адсорбция кислорода из воздуха на порошке цеолита NaA [153]

Температура, °С	Время, мин	Величина адсорбции, вес.%		O_2 в адсорбате, об.%
		O_2	N_2	
—183	60	17,0	0,2	99
—183	30	12,2	0,2	98
—158	30	8,9	0,9	90

Однако скорость адсорбции кислорода при таких температурах настолько мала, что этот процесс нельзя использовать для разделения газов.

Диффузия газов из цеолита КА при температурах 300 °С и выше изучалась дифференциальным методом [154]. Оказалось, что при низких температурах большинство газов не адсорбируется цеолитом КА, а при высоких температурах их адсорбция очень мала. Величина D_0 растет с увеличением кинетического диаметра, однако в случае азота эта зависимость нарушается (табл. 8.28) *.

Рассчитаны энергии взаимодействия диффундирующих молекул с ионами калия и с 8-членными окнами. Полученные результаты позволили сделать вывод, что положение иона калия вблизи 8-членного кольца изменяется в зависимости от размера диффундирующей молекулы. Так, при переходе от ксенона к неону, когда кинетический диаметр уменьшается, перекрывание кольца ионом калия в положении S_{II} увеличивается от 1,8 до 2,5 Å.

При изучении диффузии этана в цеолите КА обнаружено взаимодействие между ионами калия и молекулами этана [158]. Измеренная энергия активации оказалась много больше, чем можно было ожидать, экстраполируя результаты, полученные на литиевой и натриевой формах. Предварительная адсорбция небольших

* Как следует из приведенных в табл. 8.28 данных, указанная зависимость плохо выполняется даже для четырех инертных газов, а остальные три газа в нее совсем не укладываются. — *Прим. перев.*

Таблица 8.28

Коэффициенты диффузии газов в цеолите КА [154]

Адсорбат	Интервал температур, °С	Кинетический диаметр, Å	D_0 [а], см²/с	E [б], ккал/моль
Ne	50—200	2,8	$4{,}5\cdot10^{-8}$	7,0
Ar	300—500	3,42	$3{,}7\cdot10^{-8}$	12,6
Kr	350—500	3,61	$60{,}3\cdot10^{-8}$	16,4
Xe	400—600	4,06	$124\cdot10^{-8}$	19,2
H_2	25—200	2,92	$4{,}5\cdot10^{-6}$	9,9
CO_2	200—600	3,99	$4{,}0\cdot10^{-11}$	4,3
N_2	—	3,68	$1{,}0\cdot10^{-5}$	16 2

[а] При условии, что $r_0 = 2{,}0\cdot10^{-4}$ см.
[б] Определено по уравнению $D = D_0 e^{-E/RT}$.

количеств воды увеличивает скорость диффузии этана в цеолите LiA. Это связано с адсорбцией воды на ионах лития, в результате которой потенциальное поле становится более однородным, а энергия активации диффузии уменьшается [158].

В работе Кондиса и Дранова [159] сравниваются диффузия этана и кинетика его адсорбции из потока гелия на кристаллическом порошке цеолита NaA и на том же цеолите, спрессованном в таблетки (без связующего). Скорость адсорбции и равновесная величина адсорбции на порошке и на таблетках оказались одинаковыми. Был сделан вывод, что скорости адсорбции и десорбции этана определяются скоростью внутрикристаллической диффузии.

Эти же авторы [160] определили скорость адсорбции этана на цеолите NaA, таблетированном со связующим (25%). Равновесные изотермы адсорбции, полученные для этого цеолита, согласуются с изотермами, полученными на чистом кристаллическом образце, если ввести поправку на содержание связующего. Хотя скорость процессов адсорбции и десорбции определяется скоростью диффузии в микропорах, оказалось, что диффузия этана в таблетках протекает медленнее, чем в чистых кристаллических образцах [160]. Получены следующие характеристики диффузии:

Для таблеток NaA: $D_c/r^2 = 0{,}293 \exp(-5230/RT)$.
Для кристаллов NaA: $D_c/r^2 = 3{,}22 \exp(-5660/RT)$.

Энергии активации оказались практически одинаковыми.

Изучена скорость адсорбции нормальных парафиновых углеводородов до C_8 на природном эрионите и цеолите CaA в интервале температур от 93 до 207 °С [84]. Порошок чистого цеолита CaA прессовали в таблетки, которые затем измельчали до частиц

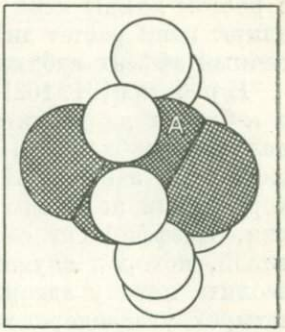


Рис. 8.31. Молекула *н*-бутана, проходящая сквозь 8-членное кольцо эрионита. Метиленовая группа А находится в плоскости кольца [155].

размером 420—840 мкм. Адсорбция изучалась весовым методом. Скорость адсорбции на цеолите CaA оказалась значительно выше, чем на эрионите, что связано с различием их кристаллических структур. В цеолите CaA молекулы нормального парафина могут диффундировать из полости в полость, перемещаясь в одном направлении, в то время как в эрионите их движение должно быть зигзагообразным. Кроме того, эллиптические окна эрионита размером 3,6 × 5,2 Å сильнее ограничивают движение молекул углеводородов с кинетическими диаметрами 3,8—4,3 Å, чем практически круглые окна диаметром 4,2 Å в цеолите CaA (см. гл. 2 и табл. 8.14).

В случае эрионита наблюдается заметное влияние размера частиц. Кажущийся коэффициент диффузии на таблетках размером 3,2 мм и на образце с размером частиц 20—35 меш различался в 5 раз. Эта разница меньше, чем предсказывает теория. В данном случае также был сделан вывод, что диффузионное торможение создается в основном системой внутрикристаллических микропор, а не системой макропор между отдельными кристаллами [84].

Баррер и Петерсон [155] рассмотрели влияние размеров окон на диффузию в трех цеолитах — шабазите, эрионите и CaA. Они рассчитали энергию взаимодействия между восьмичленными кольцами этих цеолитов и углеводородной цепью нормальных парафинов (рис. 8.31). При пересечении метиленовой группой углеводородной цепи плоскости кольца энергия взаимодействия проходит через максимум. В указанном положении самая высокая энергия взаимодействия оказалась у эрионита и самая низкая — у CaA. Величина потенциальной энергии может несколько изменяться при отклонении атомов кислорода кольца от их равновесного положения. Следовательно, скорость диффузии может зависеть от легкости деформации 8-членного кольца.

В одной из первых работ по изучению кинетики диффузии углеводородов в цеолитах Баррер и Иббитсон [161] нашли, что кажущаяся энергия активации диффузии в шабазите увеличивается

с ростом длины цепи углеводорода. Кроме того, с увеличением длины цепи растет дифференциальная теплота адсорбции. Аналогичный эффект наблюдается для цеолита типа А.

В работах [81, 162] кинетика адсорбции метана, этана, пропана и *н*-бутана на цеолите CaA изучена весовым методом. Согласно полученным данным, скорость диффузии и кажущаяся энергия активации зависят от концентрации. Более удовлетворительные корреляции получены после введения коэффициента сопротивления. Коэффициент сопротивления является эмпирической величиной, которая служит мерой общего сопротивления структуры цеолита потоку адсорбата. Данные по кинетике адсорбции всех четырех углеводородов в широком интервале температур описываются уравнением

$$k = k_0 \exp(-\beta T), \tag{8.34}$$

где k — коэффициент сопротивления. На рис. 8.32 показана зависимость k от приведенной температуры $T_R = T/T_c$.

При расчете коэффициентов диффузии по экспериментальным кинетическим кривым обычно принимают, что частицы имеют сферическую форму, и используют средний эквивалентный радиус. Однако имеются данные, показывающие, что при проведении расчетов необходимо учитывать форму кристаллов цеолита и их распределение по размерам. Сравнение экспериментальных данных с кривыми скорости адсорбции, рассчитанными исходя из предположения, что частицы имеют сферическую или кубическую форму, показало, что основное уравнение скорости диффузии лучше описывает экспериментальные данные, если учитываются форма и размер частиц (рис. 8.33) [163].

В результате изучения кинетики адсорбции *н*-бутана на таблетированном и порошкообразном цеолите CaA сделан вывод, что

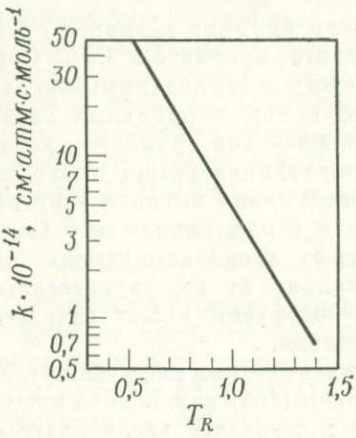


Рис. 8.32. Температурная зависимость коэффициентов торможения для легких углеводородов в цеолите CaA [162].

Для углеводородов CH_4, C_2H_6, C_3H_8 и *н*-C_4H_{10} зависимость описывается уравнением $k = 7{,}1 \cdot 10^{16} \exp(-4{,}97 T_R)$, где $T_R = T/T_c$.

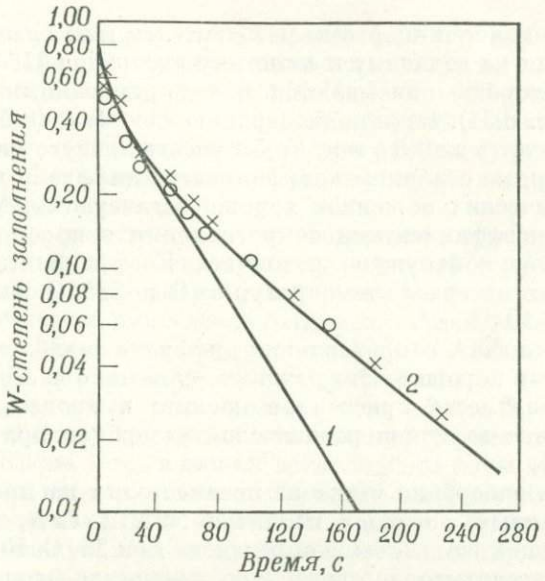


Рис. 8.33. Экспериментальная и расчетные кривые для адсорбции *н*-бутана на кристаллах цеолита CaA [163].

Десорбция проводилась при давлении 60,4 мм рт ст., адсорбция — при 68 мм рт. ст. $S = \mu/\sigma$, где μ — среднее отклонение характеристического размера кристаллов, равное 1,8 мкм, σ — стандартное отклонение. $D = 7{,}7 \cdot 10^{11}$ см²/с. Расчетные кривые вычислены в предположении, что кристаллы имеют сферическую (*1*) или кубическую (*2*) форму.

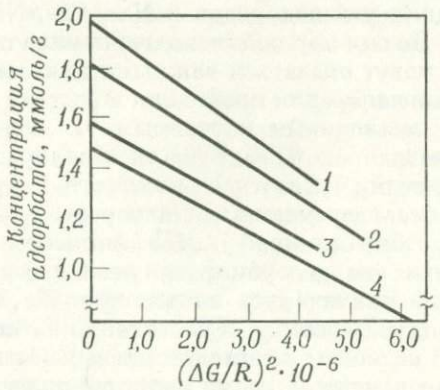


Рис. 8.34. Изотермы адсорбции *н*-бутана на кристаллах (*1*, *2*) и таблетках (*3*, *4*) цеолита CaA при температурах 85 (*1*, *3*) и 125 °С (*2*, *4*).

Изотерма дана в координатах уравнения [164]: $c/c_S = 1 - (\alpha' \Delta G)^2$, где c/c_S — степень заполнения цеолита адсорбатом, α' — константа, не зависящая от температуры, $\Delta G = RT \ln (f/f_S)$, где f — летучесть адсорбата при равновесном давлении p и f_S — летучесть насыщенных паров адсорбата.

связующее является инертным разбавителем и не оказывает заметного влияния на величину и кинетику адсорбции [164]. Изотермы адсорбции хорошо описываются модифицированным уравнением Поляни (рис. 8.34). Если концентрацию адсорбата (*н*-бутана) в таблетках разделить на 0,8 с тем, чтобы учесть присутствие связующего, вычисленные величины коэффициентов диффузии для таблеток и кристаллических порошков хорошо согласуются. Между эмпирическими коэффициентами сопротивления в порошке и таблетках также не обнаружено различия. Коэффициенты диффузии, измеренные в интервале температур от 0 до 225 °С, лежат в пределах $10^{-9} - 10^{-10}$ $с^{-1}$.

У цеолита NaA сопротивление диффузии в таблетках в 6 раз больше, чем в порошке. Это различие связано с частичным разрушением поверхности кристаллов цеолита в процессе таблетирования. Однако величина равновесной адсорбции при этом не меняется [81].

Скорость адсорбции этана из потока гелия на промышленных таблетированных образцах цеолитов NaA и CaA, содержащих 20% связующей глины, была определена при 25 °С. Коэффициенты диффузии рассчитывались раздельно для микро- и для макропор. В случае таблеток NaA скорость лимитируется диффузией в микропорах, но в таблетках CaA, по-видимому, играет роль диффузия как в микро-, так и в макропорах. Энергия активации диффузии этана в CaA (4,45 ккал/моль) оказалась меньше, чем в таблетках NaA (6,40 ккал/моль). Это согласуется с меньшим размером пор цеолита NaA [165, 166].

В работе [167] измерены характеристики встречной диффузии нескольких жидких углеводородов в Na-, Ca-, NH_4- и Ce-формах цеолита типа Y. До сих пор получено очень мало подобных результатов, хотя они могут оказаться важными для понимания катализа. Диффузионные измерения проводили в жидкой фазе с цеолитом, предварительно насыщенным изучаемым углеводородом. Цеолит, насыщенный углеводородом, загружали в колбу, в которую предварительно помещали известное количество другого жидкого углеводорода, смесь перемешивали и через определенные промежутки времени отбирали пробы. Коэффициенты диффузии 1-метилнафталина при его десорбции в кумол с разных ионообменных форм цеолита различались на два порядка, что объясняется различием в зарядах, размерах и расселении катионов. Например, редкоземельные катионы занимают преимущественно недоступные для адсорбированных молекул места в β-полостях и не мешают диффузии больших молекул углеводородов. Напротив, ионы натрия занимают места S_{II} на стенках больших полостей и поэтому, очевидно, взаимодействуют с диффундирующими молекулами углеводорода. Из коэффициентов диффузии, полученных из начальных скоростей, вычислены начальные энергии активации. Эти величи-

ны различаются для разных углеводородов и разных катионных форм. Самая высокая энергия активации получена для диффузии кумола в среду бензола с цеолита NaY (47,4 ккал/моль). Она была даже больше, чем энергия активации диффузии 1-метилнафталина в среду кумола (13,8 ккал/моль). Встречная диффузия в цеолитах типа Y протекает значительно легче, чем в цеолитах других типов, например в мордените.

Поведение ароматических углеводородов при их встречной диффузии в мордените согласуется с пористой структурой этого цеолита, содержащего систему непересекающихся параллельных каналов с диаметром, лишь немного превышающим размеры диффундирующих молекул углеводородов [168]. К главным каналам (7,0 × 6,7 Å), параллельным оси *c*, примыкают ниши (диаметр 3,9 Å), направленные параллельно оси *в* *, которые слишком малы, чтобы в них могли проникать молекулы ароматических углеводородов. Кроме того, в нишах расположены ионы натрия, замена которых на протоны должна улучшить диффузионные характеристики морденита. При встречной диффузии бензола и кумола движение молекул должно происходить в цилиндрических каналах. Измеренные энергии активации оказались значительно больше, чем при диффузии углеводородов в жидкой фазе и в цеолитах других типов. Энергия активации диффузии бензола равна 17,5 ккал/моль, т. е. много больше теплоты адсорбции бензола на H-зеолоне, равной 5,2 ккал/моль**. Это объясняется блокировкой цилиндрических каналов небольшим числом молекул углеводорода, прочно адсорбированных в определенных местах. Коэффициенты диффузии для десорбции кумола в бензол уменьшаются при увеличении времени насыщения цеолита перед десорбцией. Это уменьшение связано с медленным образованием ион-радикалов и диизопропилбензола.

Величина и скорость адсорбции газообразных углеводородов C_1—C_4 на синтетическом Na-зеолоне (широкопористый морденит) рассматриваются в работах [169, 170]. Для измерения скорости адсорбции CH_4, *н*-C_4H_{10}, *изо*-C_4H_{10} и *н*-C_4F_{10} при 25 и 100 °C и малых временах контакта использовалась малоинерционная система с постоянным объемом. Полученные данные (табл. 8.29) показывают, что коэффициенты диффузии падают с увеличением молекулярного веса. Коэффициенты диффузии изобутана и *н*-C_4F_{10} равны и вдвое меньше, чем у *н*-C_4H_{10}. Молекулы *н*-C_4F_{10} значительно больше, чем *н*-C_4H_{10} (кинетические диаметры 5,6 и 4,3 Å соответственно), поэтому для них можно ожидать меньших величин

---

* См. примечание на стр. 158.

** Теплота адсорбции бензола на водородной форме морденита с увеличением заполнения уменьшается от 18,5 до 16 ккал/моль (см. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1017). — *Прим. перев.*

Таблица 8.29

Диффузия углеводородов в мордените [а] [170]

Соединение	Температура, °С	Начальное давление, мм рт. ст.	F [б]	$D \cdot 10^{10}$ [в], см²/с
CH_4	25	25—1,7	0,03—0,24	184—123
	100	22—12	0,01—0,02	294—304
н-C_4H_{10}	25	78—10	0,1—0,9	26,8—5,2
изо-C_4H_{10}	25	45—10	0,15—0,63	12,6—2,5
н-C_4F_{10}	25	176—9	0,01—0,14	11—2,7

[а] Na-Зеолон, $Na_{6,72}H_{0,65}Al_{7,37}Si_{40,63}O_{96} \cdot x\ H_2O$, средний размер кристаллов 21×21×33 мкм.

[б] F — доля адсорбата, поглощенного из газовой фазы.

[в] Величины D вычислены для относительной адсорбции $Q_t/Q_\infty = 0,5$.

коэффициентов диффузии. Вычисленные энергии активации зависят от начального давления и скорости диффузии.

Кинетика адсорбции и десорбции этана, *н*-бутана и *н*-пентана изучалась на водородных формах синтетических цеолитов T, Y и зеолона, полученных разложением соответствующих аммонийных форм [171]. Кроме того, изучалась встречная диффузия двуокиси углерода и этана. Для сопоставления скоростей диффузии использовалась константа времени τ (табл. 8.30). Эта константа для цеолита Y оказалась значительно большей, чем для зеолона. Следовательно, вопреки ожиданиям, скорость диффузии этана в H-зеолон выше, чем в цеолит HY.

Таблица 8.30

Диффузия углеводородов в цеолитах HY и H-зеолоне [171]

Цеолит	θ	τ [в] (с) при $\Delta S/\Delta S_f$		
		0,7	0,9	1
HY [а]	0 → 0,29	300	365	530
H-Зеолон [б]	0,22 → 0,54	12	43	150

[а] Цеолит HY получен разложением на воздухе при 400 °С аммонийной формы NH_4Y состава $(NH_4)_{0,94}Na_{0,06}[(AlO_2)\ (SiO_2)_{2,86}]$.

[б] H-Зеолон: $H_{0,94}Na_{0,06}[(AlO_2)(SiO_2)_{6,4}]$.

[в] Константа времени τ, с для адсорбции этана при —80 °С и различных степенях заполнения цеолита адсорбатом $\Delta S/\Delta S_f$; $\tau = R^2/D$, где R — характеристический размер кристаллов.

Таблица 8.31

Встречная диффузия CO_2 и C_2H_6 в цеолите НТ [а] при —80 °С [171]

Исходный адсорбат	θ	Замещающий газ	θ	R^2/D_{AB} [б]
C_2H_6	0,87 → 0,72	CO_2	0 → 0,15	6000
CO_2	0,85 → 0,67	C_2H_6	0 → 0,72	8000

[а] Цеолит НТ получен разложением на воздухе при 400 °С исходной аммониевой формы NH_4T состава $(NH_4)_{0,75}K_{0,25}[(AlO_2)(SiO_2)_{3,67}]$.

[б] Для чистых адсорбатов $R^2/D_{CO_2} = 500$ с±20% и $R^2/D_{C_2H_6} = 800$ с±30%.

Для определения энергии активации использовалась температурная зависимость константы времени. Энергия активации диффузии обычно меньше, чем теплота адсорбции. Так, например, для диффузии $н$-C_5H_{12} в цеолите НТ энергия активации равна 5,9 ккал/моль, а теплота адсорбции составляет 16,6 ккал/моль. Результаты, полученные при изучении встречной диффузии CO_2 и C_2H_6 в цеолите НТ при —80 °С, представлены в табл. 8.31. Коэффициенты взаимной диффузии значительно больше коэффициентов диффузии индивидуальных веществ (τ равно 6000—8000 и 500—800 с соответственно).

Для некоторых цеолитов изучалась самодиффузия воды, однако соответствующих данных для других адсорбентов очень мало [156]. Некоторые из полученных коэффициентов диффузии и энергий активации представлены в табл. 8.32. Благодаря малым раз-

Таблица 8.32

Самодиффузия воды в цеолитах [156]

Цеолит	t, °С	D_A^*, см²/с	D_0, см²/с	E, ккал/моль
Анальцим	46	$1,97 \cdot 10^{-13}$	0,152	17,0±0,3
Натролит	—	—	—	15,0
Гейландит	45	$2,07 \cdot 10^{-8}$	0,76	11,0±0,3
Шабазит	45	$1,26 \cdot 10^{-7}$	0,12	8,7±0,3
Гмелинит	45	$5,8 \cdot 10^{-8}$	0,02	8,1±0,3
NaX	40	$2,11 \cdot 10^{-5}$	—	6,9
CaX	40	$2,41 \cdot 10^{-5}$	—	6,8
CaY	—	—	—	5,6
Лед	—2	$1 \cdot 10^{-10}$	—	13,5±1,1
Жидкая вода	45	$3,87 \cdot 10^{-5}$	0,056	4,6

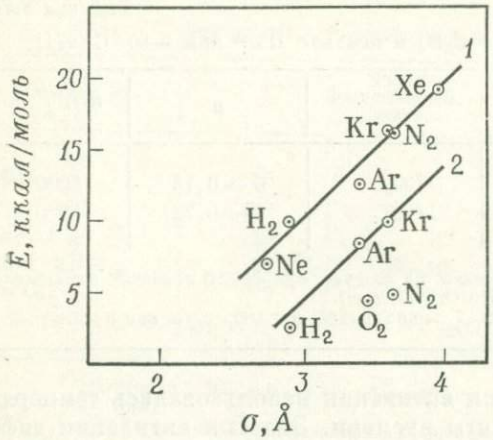


Рис. 8.35. Зависимость энергии активации диффузии газов в цеолитах КА (*1*) и калиевой форме узкопористого морденита (*2*) от кинетического диаметра молекул [154, 156].

мерам (около 2,8 Å) молекула воды должна была бы беспрепятственно диффундировать в каналах большинства цеолитов. Однако в некоторых цеолитах (например, в анальциме) обнаруживаются высокие энергетические барьеры, более высокие, чем при диффузии в жидкой воде. При диффузии в каналах цеолитов молекулы воды и другие небольшие полярные молекулы вследствие катион-дипольного взаимодействия прочно связываются с катионами, локализованными в каналах, и образуют вокруг них кластеры [172].

Энергия активации самодиффузии воды в цеолитах, по-видимому, изменяется антибатно размеру внутрикристаллических каналов. Это свидетельствует, что в таких открытых структурах, как цеолиты типа X и Y, цеолитная вода подобна жидкой воде. В более плотных структурах, таких, как гейландит или анальцим, отдельные молекулы воды координируются с катионами и ионами кислорода каркаса. В этом случае механизм диффузии предполагает движение отдельных молекул воды, а не кластеров. Обычно величина энергии активации лежит в пределах значений, полученных для диффузии в жидкой воде и во льду. В более открытых структурах величины ближе к жидкой воде, в то время как более плотные цеолиты по подвижности молекул воды более похожи на лед.

Изучение диффузии ряда газов в мордените и цеолите типа А показало, что энергия активации увеличивается с ростом диаметра молекул. Полученная зависимость представлена на рис. 8.35. Для цеолита типа А все точки хорошо ложатся на прямую, а при диффузии из морденита обнаруживается аномальное поведение азота и кислорода, что может быть связано с характером пористой структуры и положением катионов. Эффект соединения катионов с молекулами адсорбата, который предполагается

в цеолите А, может не действовать в одномерных каналах морденита.

Скорость диффузии относительно больших органических молекул из жидкой фазы в цеолиты NaY и HY зависит от размеров молекул и от их взаимодействия с цеолитом [173]. В табл. 8.33

Таблица 8.33

Коэффициенты диффузии углеводородов в цеолите NaY [a] при 30 °С [173]

Соединение	Диаметр молекулы, Å		$D_E \cdot 10^{13}$, см²/с ($Q_t/Q_\infty = 0{,}3$)
	$r_{мин}$	σ	
1,3,5-Триметилбензол	8,4	7,5	~ 68
2,4,6-Триметиланилин	8,4	7,5	6,9
1,3,5-Триэтилбензол	9,2	8,2	0,65
1,3,5-Триизопропилбензол	9,4	8,4	0,028
Кумол	6,8	5,9	> 700

[a] $SiO_2/Al_2O_3 = 4{,}86$.

приведены коэффициенты диффузии ряда углеводородов с равновесным критическим диаметром от 6,8 до 9,4 Å в цеолите NaY при 30 °С. Коэффициенты диффузии 1,3,5-триметилбензола (мезитилена) и 2,4,6-триметиланилина (мезидина) различаются в 10 раз. Размеры и форма молекул этих двух соединений практически одинаковы. Скорость диффузии мезидина уменьшается, вероятно, вследствие взаимодействия полярной аминогруппы с электростатическим полем цеолита. Энергия активации диффузии равна 9 ккал/моль для мезитилена и 17 ккал/моль для мезидина.

Некоторые сведения по кинетике адсорбции и диффузии различных газов и паров в цеолитах собраны в табл. 8.34. Большинство представленных в ней данных относится к цеолитам типа А, морденитам и шабазиту.

3. РАВНОВЕСНАЯ АДСОРБЦИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НА ЦЕОЛИТАХ

До последнего времени адсорбции газовых смесей на цеолитах уделялось сравнительно мало внимания. Первое сообщение об адсорбции газовых смесей на цеолитах опубликовано Баррером и Роббинсом в 1953 г. [183]. Они изучили адсорбцию смесей $H_2 + Ne$, $H_2 + N_2$ и $Ne + N_2$ на мордените и $Ar + O_2$ и $Ar + N_2$ на природном шабазите при —183 °С. В этих смесях оба компонен-

Таблица 8.34

Некоторые данные по кинетике адсорбции

Цеолит	Форма	Адсорбат	Температура, °С	E, ккал/моль	D, см²/с	D_0, см²/с	Примечания	Литература
LiA	Порошок	C_2H_6	22—100	9,9		$4,5\cdot10^{-5}$	Измерено при постоянном объеме	158
NaA	»			7,4		$1,3\cdot10^{-6}$		
KA	»			9,0		$2,2\cdot10^{-6}$		
MgA	»			7,0		$1,1\cdot10^{-6}$	Изучено влияние предварительной адсорбции H_2O	
CaA	»			7,5		$1,4\cdot10^{-6}$		
NaA	»	N_2	−78	5,5			Изучено влияние температуры	180
CaA	»	C_3H_8		3,0				
CaA	»	$н$-C_5 — $н$-C_8	93—207		$D/R^2 \approx 20\cdot10^{-4}$		Измерена также равновесная адсорбция	84
KA	Таблетки	Ar, Kr	27—160	Ar = 3,5; Kr = 5,9			Хроматографический метод	174
CaA	»							
NaA	Порошок	N_2	−79	4,07		$2,3\cdot10^{-9}$	Измерена также равновесная адсорбция	80
		CH_4		7,42		$5,8\cdot10^{-8}$		
NaA	»	C_2H_6	25—117	5,66				159
NaA	Таблетки			5,23				160
LiA, NaA, KA	Порошок	C_2H_6	24,78				Влияние адсорбции воды	181
CaA	»	CH_4 — $н$-C_4H_{10}	−88— +225	Зависит от концентрации				162
CaA	Таблетки							
CaA	»	CO_2	−25— +25		$\sim10^{-11}$		Равновесная адсорбция и диффузия	182
KA	Порошок	Ne	50—200	7,0		$4,5\cdot10^{-8}$	См. табл. 8.28	154
		Ar	300—500	12,6		$3,7\cdot10^{-8}$		
		Kr	350—500	16,4		$60,3\cdot10^{-8}$		
		Xe	400—600	19,2		$124\cdot10^{-8}$		
		H_2	25—200	9,9		$4,5\cdot10^{-6}$		
		CO_2	200—600	4,3		$4,0\cdot10^{-11}$		
		N_2		16,2		$1,0\cdot10^{-5}$		
NaA	Таблетки	C_2H_6	25—150	6,4	$(2,5—5,7)\cdot10^{-13}$		Уравнение Ленгмюра	166
CaA	»			4,45	$(5—50)\cdot10^{-12}$			
CaA	»	C_2 — $н$-C_4 C_2H_2, C_3H_6	25—75		$(0,3—9)\cdot10^{-6}$		Изотермы Ленгмюра	177
CaA	Порошок	$н$-Алканы	200—300	16,1	$(0,6—17)\cdot10^{-13}$		Измерены теплоты адсорбции	178
Шабазит	Минерал	C_3H_8, $н$-C_4H_{10}	150—200	См. табл. 8.26			См. рис. 8.29	152
Шабазит		H_2, N_2, Ar, C_2H_6	−78, −183	Зависят от содержания NH_3			Изучено влияние NH_3	179
Шабазит	Минерал	CH_4	50		$1,62—2,6\cdot10^{-5}$		Низкая температура откачки, влияние размера частиц	175

Продолжение табл. 8.34

Цеолит	Форма	Адсорбат	Температура, °С	E, ккал/моль	D, см²/с	D_0, см²/с	Примечания	Литература
Шабазит	Минерал	H_2O	4,5	6,7	$4{,}8\cdot10^{-6}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	См. табл. 8.32	156
Li-Морденит	»	Ar, Kr	−78	7,3—7,6			Влияние обмена на относительные скорости	152, 157
K-Морденит	»	Ar, Kr, N_2, O_2	−78	4,4—10,0				
Na-Морденит		Ar, Kr	20	9,3—11,0				152, 157
Ba-Морденит		Ar, N_2,	−78	6,6—9,8				
Ca-Морденит		Ar, N_2, O_2	−78	8,1—11,5				
H-Зеолон	Порошок	C_2H_6	−80				См. табл. 8.30	171
Na-Зеолон	»	$CH_4-n\text{-}C_4H_{10}$	25—100				См. табл. 8.29	169, 170
NaX	Таблетки	Ar	154	2,9	$180\cdot10^{-3}$		Хроматографический метод	174
		Kr		4,5	$59\cdot10^{-3}$			
		SF_6		7,5	$1\cdot10^{-3}$			

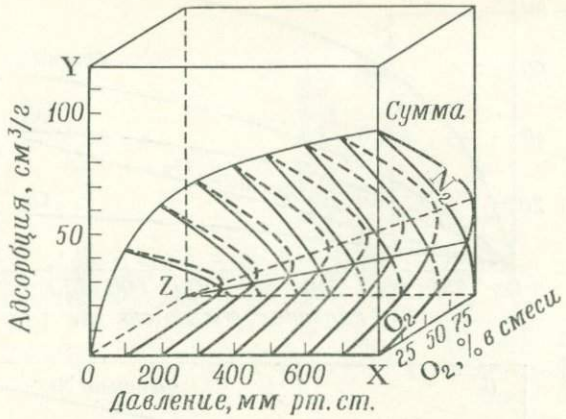


Рис. 8.36. Трехмерная диаграмма, показывающая адсорбцию смеси кислород — азот на цеолите NaX при постоянной температуре —78 °С.
На осях откладываются величина адсорбции, давление и состав смеси. Сечение этой диаграммы плоскостями, параллельными X — Y, дает изотермы адсорбции смеси, показанные на рис. 8.37 [153].

та способны проникать во внутрикристаллические каналы цеолитов. Если в результате ситового действия адсорбируется только один компонент, то происходит простое разделение. В некоторых случаях один компонент может замедлить или предотвратить адсорбцию второго. Например, при —183 °С на цеолите NaA хорошо адсорбируется чистый кислород и не адсорбируется азот [12]. В смеси $O_2 + N_2$ азот при —183 °С замедляет адсорбцию кислорода, и суммарная адсорбция смеси очень мала.

Для определения величины адсорбции смесей обычно используют установку типа описанной Басмаджаном [184]. В этой установке смесь газов циркулирует через небольшой слой адсорбента. После установления равновесия состав циркулирующей смеси становится постоянным. Тогда трубку с образцом перекрывают, газ из него десорбируют в калиброванную бюретку и анализируют. Результаты обычно представляют в виде изотермы адсорбции смеси и состава адсорбированной фазы.

В качестве примера поведения бинарной смеси на рис. 8.36 и 8.37 представлены данные по адсорбции смеси кислорода и азота на цеолите NaX [153].

Чтобы определить относительную селективность или коэффициент разделения для двухкомпонентной смеси, строят кривую зависимости состава адсорбированной фазы от состава равновесной газовой фазы (рис. 8.38). Если адсорбированная фаза имеет такой же состав, что и газовая фаза, следовательно, адсорбент не проявляет селективности по отношению к компонентам смеси,

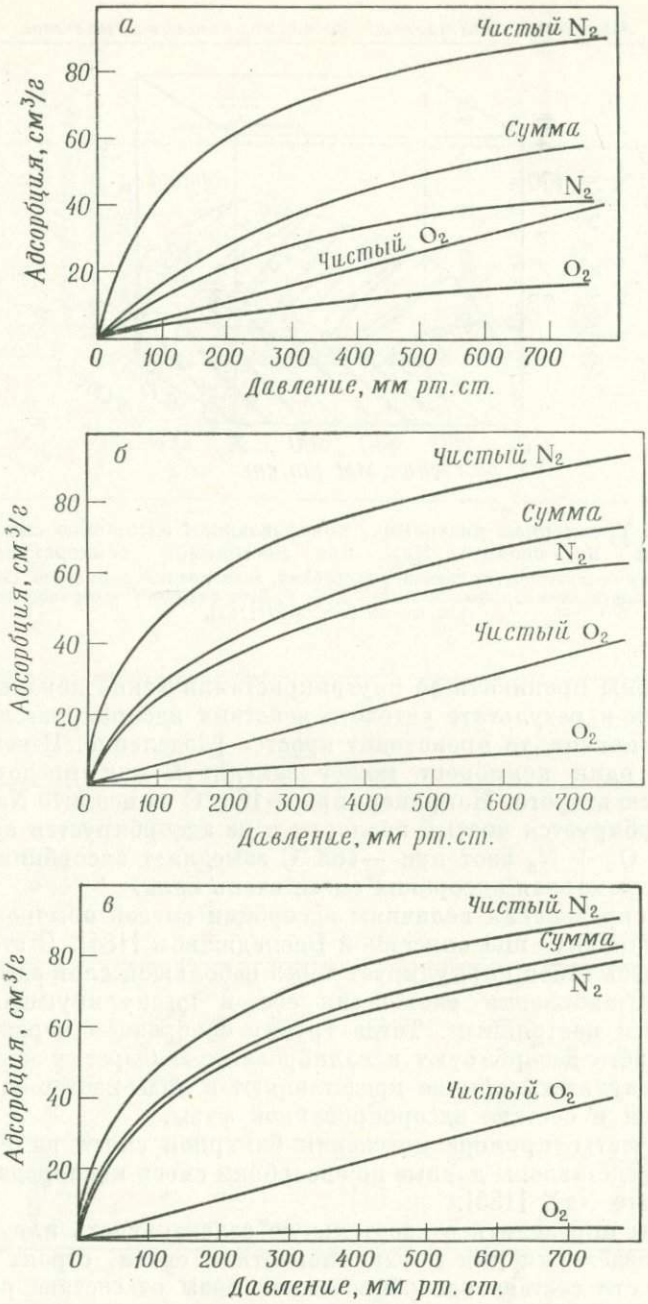


Рис. 8.37. Изотермы адсорбции смеси кислород — азот на цеолите NaX при —78 °С [153].

а — 77,4% O_2; *б* — 55% O_2; *в* — 21% O_2 [153].

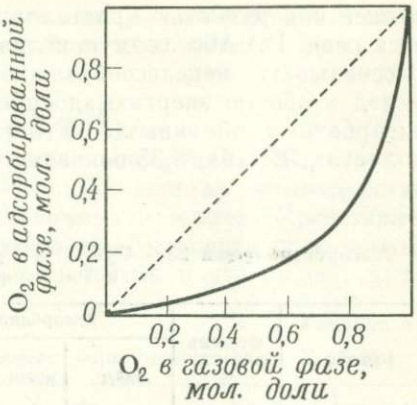


Рис. 8.38. Адсорбция смеси кислород — азот на цеолите NaX при —78 °С и 1 атм.

и коэффициент разделения α, определяемый формулой (8.35), равен единице.

$$\alpha = Y_a X_g / Y_g X_a, \tag{8.35}$$

где X_a, Y_a — мольные доли двух адсорбатов X и Y в адсорбированной фазе, X_g, Y_g — их мольные доли в газовой фазе.

Попытки предсказать поведение смеси, основываясь на изотермах адсорбции чистых компонентов, пока оказались не вполне удачными. Один из таких простейших методов основан на использовании уравнения Ленгмюра и может применяться в тех случаях, когда изотермы адсорбции компонентов описываются этим уравнением:

$$\alpha = V_m^x b^x / V_m^y b^y, \tag{8.36}$$

где V_m^x и V_m^y — емкости монослоя, b^x и b^y — константы уравнения Ленгмюра (см. разд. Б).

Это уравнение можно использовать в тех случаях, когда коэффициент разделения не зависит от давления и состава газа. При адсорбции смеси азота и кислорода на цеолите NaX состав адсорбированной фазы изменяется с давлением и наибольшая селективность по отношению к азоту наблюдается при низком давлении и низкой концентрации азота.

В двухкомпонентной системе в условиях равновесия имеются три степени свободы, и такую смесь характеризуют трехмерной изотермической (T постоянная) или изобарической (p постоянное) диаграммой (рис. 8.36). Область применения уравнения Ленгмюра весьма ограничена, так как это уравнение предполагает энергетическую однородность поверхности.

Более подходящим методом анализа адсорбции смесей цеолитами является сопоставление относительного вклада разных составляющих в энергию взаимодействия молекул компонентов с внут-

ренней поверхностью кристалла цеолита. (Этот вопрос обсуждается в разд. Е.) Абсолютную величину энергии адсорбции в цеолите рассчитывать нецелесообразно. Можно принять, что основной вклад в общую энергию адсорбции дает взаимодействие молекул адсорбата с обменными катионами, находящимися в больших полостях. В табл. 8.35 показано число молекул кислорода и азота,

Таблица 8.35

Адсорбция смеси 25% O_2+75% N_2 на цеолитах типа X при — 78 °C и 760 мм рт. ст. [153]

Катион	Степень обмена, %	Адсорбция N_2		Адсорбция O_2	
		см³/г	молекулы/э. я.[а]	см³/г	молекулы/элементарная ячейка
Li^+	86	106	57,8	4,7	2,6
Na^+	100	67	39,9	5,6	3,3
K^+	80	56	36,0	5,3	3,4
Rb^+	63	41	30,0	5,1	3,7
Cs^+	50	21,8	17,3	4,6	3,6
Ag^+	100	39,3	35,8	4,7	4,3

[а] Э. я. — элементарная ячейка.

адсорбированных в каждой элементарной ячейке разных катионных форм цеолита типа X. Число молекул азота уменьшается от от LiX к CsX, в то время как число молекул кислорода остается почти постоянным. Поскольку в каждой полости имеется около 11 одновалентных катионов, то, согласно приведенным в таблице данным, катионов в полости больше, чем адсорбированных молекул. Если пренебречь взаимодействием между адсорбированными молекулами и возмущающим влиянием соседних катионов, можно предположить, что состав адсорбированного газа в равновесных условиях зависит от соотношения между теплотами адсорбции молекул двух газов. Чтобы проверить это предположение, состав адсорбата на разных катионных формах следует сравнить с энергией взаимодействия катионов с адсорбируемыми газами. Для неполярных молекул основной вклад в потенциал притяжения вносят индукционная и дисперсионная составляющие. Кроме того, для азота следует учесть энергию катион-квадрупольного взаимодействия. Взаимодействие квадруполя адсорбата с градиентом электростатического поля вносит вклад в изостерическую теплоту адсорбции и, следовательно, влияет на зависимость теплоты адсорбции от степени заполнения микропор.

Соотношение между коэффициентом разделения для газовой смеси и разностью в теплотах адсорбции составляющих смесь газов описывается следующим уравнением:

$$\alpha = K \exp(\Delta q_{изо}/RT), \qquad (8.37)$$

где $\Delta q_{изо}$ — разность между теплотами адсорбции [184].

В табл. 8.36 приведены максимальные энергии взаимодействия квадруполя азота с катионами щелочных металлов. Представленная на рис. 8.39 кривая зависимости коэффициента разделения α от энергии квадрупольного взаимодействия подтверждает вывод

Таблица 8.36

Селективность щелочных катионных форм цеолита типа X [153]

Катион	r, Å [а]	Степень обмена, %	φ_{F-Q} [б]		Адсорбционная емкость, см³/г [в]	Коэффициент разделения α
			эрг·10^{14}	(эрг/э. я.)·10^{12}		
Li^+	0,60	86	45,6	37,6	111	7,5
Na^+	0,95	100	31,2	27,0	72,4	4,9
K^+	1,33	80	22,3	19,6	61,4	3,0
Rb^+	1,48	63	19,4	20,4	46,0	2,2
Cs^+	1,69	50	16,1	20,3	26,3	1,5
Ag^+	1,26	100	23,8	20,5	44,1	2,6

[а] Радиусы ионов по Полингу.
[б] Рассчитанные величины квадрупольного взаимодействия азота с катионом.
[в] Суммарная адсорбция смеси 25% O_2 + 75% N_2 при — 78 °С и давлении 1 атм.

о важном значении квадрупольного момента адсорбируемых молекул для определения поведения цеолитного адсорбента по отношению к газовой смеси.

Избирательная адсорбция азота цеолитом используется в адсорбционном процессе обогащения воздуха, т. е. в выделении кислорода из воздуха [187—189].

Изотермы адсорбции H_2 и D_2 на цеолитах CaA и NaX, содержащих около 20% инертного связующего, показывают, что дейтерий адсорбируется сильнее водорода и начальная теплота адсорбции дейтерия выше. Разность между изостерическими теплотами адсорбции дейтерия и водорода на цеолитных адсорбентах значительно больше, чем на силикагеле или угле [184].

Данные по равновесной адсорбции смеси $H_2 + D_2$ на цеолитах (рис. 8.40) свидетельствуют, что коэффициенты разделения в этих системах значительно больше, чем на угле или силикагеле. Следует отметить, что это разделение основано не на молекулярно-си-

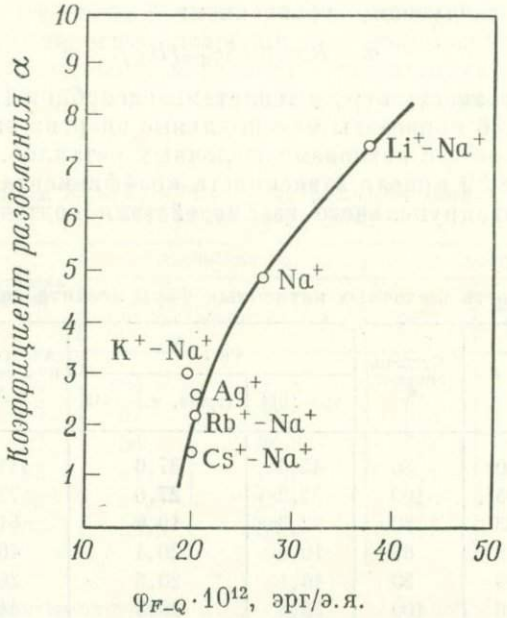


Рис. 8.39. Зависимость селективности цеолитов типа X с одновалентными катионами по отношению к азоту от энергии катион-квадрупольного взаимодействия φ_{F-Q}. Адсорбция смеси 25% O_2+75%N_2 при —78 °С (см. табл. 8.36) [153].



Рис. 8.40. Адсорбционное равновесие для смесей водород — дейтерий на цеолитах (*а*) NaA при 90 К (*б*) CaA и NaX при 75 К [184].

товом действии цеолитов. Оба газа адсорбируются на цеолитах NaA и CaA, в то время как на цеолите KA их адсорбция пренебрежимо мала, что вполне согласуется с размерами молекул этих газов.

Адсорбционное равновесие смеси неоднократно пытались связать с характером изотерм адсорбции компонентов. В случае системы $H_2 + D_2$ попытки использовать для этого уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха или БЭТ оказались неудачными.

Для нахождения корреляции между адсорбцией смесей углеводородов и изотермами адсорбции отдельных компонентов на силикагеле и угле предложено эмпирическое соотношение [10]

$$N_1/N_1' + N_2/N_2' = 1, \qquad (8.38)$$

где N_1 и N_2 — число молей каждого компонента, адсорбированного из смеси; N_1' и N_2' — адсорбционные емкости отдельных компонентов. Это соотношение позволяет рассчитать адсорбцию смеси с отклонением от экспериментальной величины не более 6%. Зависимость N_1/N_1' от N_2/N_2' имеет вид прямой. Такое соотношение было также использовано для расчета адсорбции смесей $O_2 + N_2$, $CO + N_2$ и $CO + O_2$ на цеолитах CaA (5A) и CaX (10X) при низких температурах (—129 °C) [178].

Изотермы адсорбции двухкомпонентных смесей $CO_2 + N_2$ и $SO_2 + N_2$ получены для водородной формы морденита для температур от 0 до 100 °C. На изотерме адсорбции чистой SO_2 имеется широкая петля гистерезиса, в то время как адсорбция других газов полностью обратима. В бинарной системе $SO_2 + N_2$ присутствие азота лишь незначительно влияет на адсорбцию очень сильно адсорбирующейся SO_2. Изотермы адсорбции азота и двуокиси углерода описываются уравнением Фрейндлиха, а изотерма адсорбции SO_2 — уравнением Ленгмюра. Применив эти уравнения, удалось найти корреляцию между изотермами адсорбции смесей и отдельных компонентов.

Бинарная система $SO_2 + CO_2$ интересна в том отношении, что с повышением температуры относительная селективность цеолита по отношению к SO_2 растет. При температуре ниже 30 °C адсорбируется больше CO_2, чем SO_2, а при более высокой температуре происходит преимущественная адсорбция SO_2 [92].

Адсорбция смесей *н*-бутан — этан и CO_2 — этан на цеолите CaA (5A) описана на основе теории растворов [190]. Для смесей *н*-бутан — этан наблюдается небольшое отрицательное отклонение от закона Рауля. Анализ адсорбционных данных; основанный на предположении, что адсорбированная смесь образует идеальный раствор при постоянном давлении, получил название теории идеальных адсорбированных растворов. На рис. 8.41 сопоставляются экспериментальные данные по адсорбции смесей этан — *н*-бутан и этан — CO_2 и величины, рассчитанные с использованием теории идеальных растворов. Для системы *н*-бутан — этан полу-

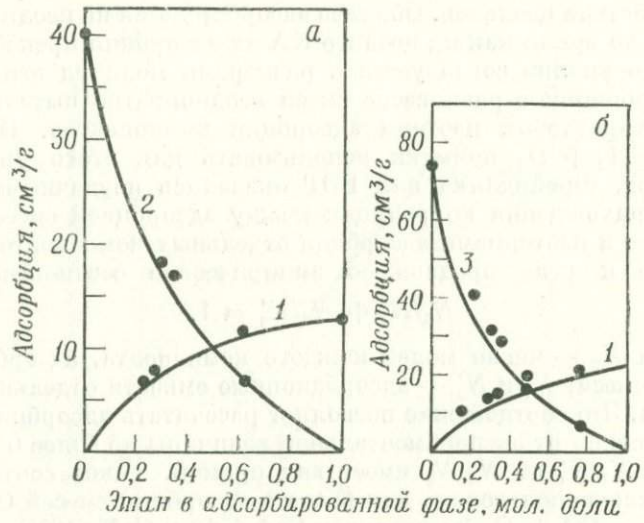


Рис. 8.41. Адсорбция смесей (*а*) этан—*н*-бутан при 35 °С и 48 мм рт. ст. и (*б*) этан—CO_2 при 35 °С и 95,9 мм рт. ст. на цеолите CaA (5A) [73].

Кривые рассчитаны с использованием теории идеальных адсорбированных растворов: *1* – этан, *2* – *н*-бутан, *3* – CO_2; точками показаны экспериментальные данные.

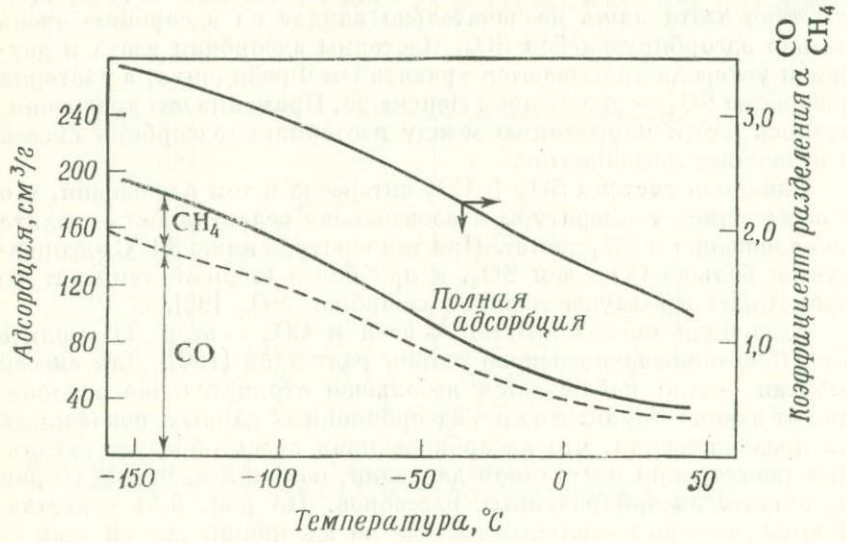


Рис. 8.42. Равновесная адсорбция смеси 55% CO + 45% CH_4 на цеолите NaX при давлении 760 мм рт. ст.

чено хорошее совпадение с опытом, но для системы этан — CO_2 корреляция значительно хуже. Данный метод анализа можно применять к системам с молекулами одного типа, например к смесям насыщенных углеводородов, однако он неприменим к смесям газов, сильно различающихся по своим свойствам.

Как показывает уравнение (8.37), коэффициент селективности связан с разностью теплот адсорбции компонентов бинарной смеси газов. Теплота адсорбции отражает общую энергию взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, которая сама является суммой нескольких видов энергии взаимодействия (см. разд. Г). Роль различных типов энергии взаимодействия отчетливо проявляется в характере адсорбции смесей, содержащих молекулы, отличающиеся по свойствам. В смеси метана и окиси углерода величины дисперсионного и поляризационного взаимодействия больше для метана. Однако в энергию адсорбции окиси углерода значительный вклад вносят дипольное и квадрупольное взаимодействие. В результате окись углерода селективно адсорбируется из смеси с метаном (рис. 8.42).

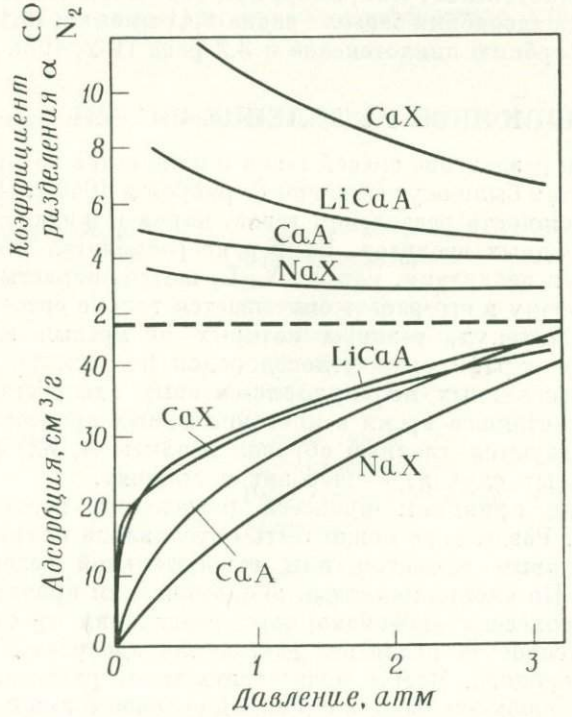


Рис. 8.43. Адсорбция смеси 50% N_2+50% CO на цеолитах NaX, CaX, CaA и LiCaA при 30 °C [186].

На рис. 8.43 показана адсорбция смеси окиси углерода и азота на цеолитах типа А и Х при 30 °С [186]. Дипольное и квадрупольное взаимодействие СО больше, чем квадрупольное взаимодействие N_2, поэтому наблюдается селективная адсорбция окиси углерода. Приведенные на рис. 8.43 кривые демонстрируют зависимость селективности от природы обменного катиона и от давления газовой смеси. С ростом давления увеличивается степень заполнения активных адсорбционных центров, ослабевает влияние электростатического взаимодействия и относительная селективность адсорбции окиси углерода уменьшается.

Из смесей конденсирующихся углеводородов селективно адсорбируются соединения с ненасыщенными связями. Например, в условиях адсорбционного равновесия при 97 °С бензол селективно адсорбируется из смеси с *н*-гексаном [191].

Получены изотермы адсорбции бензола и циклогексана в интервале температур 20—200 °С на цеолите типа Y, декатионированном путем прокаливания аммонийной формы при 500 °С. Оказалось, что при 150 °С и выше бензол адсорбируется значительно сильнее циклогексана. Например, при 150 °С и давлении 10 мм рт. ст. величина адсорбции бензола равна 1,41 ммоль/г (0,11г/г) и превышает адсорбцию циклогексана в 3,3 раза [192, 193].

И. АДСОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ

Впервые разделение смесей газов и жидкостей на кристаллических цеолитах было осуществлено Баррером в 1945 г. [194]. Он показал возможность разделения газов, паров и жидкостей на трех типах природных цеолитов. Баррер не располагал такими крупнопористыми цеолитами, как X, Y, L, широкопористый морденит и т. п., поэтому в его работе описывается только ситовое разделение таких молекул, размеры которых не превышают размеров нормальных парафиновых углеводородов (см. гл. 1).

В промышленных молекулярно-ситовых адсорбентах, применяемых в настоящее время в многочисленных процессах разделения, используются главным образом цеолиты А, Х, морденит В и в некоторых случаях — шабазит и эрионит.

Основные принципы процесса разделения рассматривались нами выше. Разделение может быть обусловлено полным или частичным ситовым эффектом или относительной селективностью адсорбции. По вполне понятным экономическим причинам в большинстве процессов адсорбционного разделения требуется регенерация адсорбента после его насыщения адсорбатом (регенеративная адсорбция). Чтобы осуществить такое разделение, можно смешать порошок адсорбента с жидкой смесью, а затем отфильтровать его. Однако в большинстве случаев разделение проводят на неподвижном слое агломерированных частиц цеолита. Мик-

рокристаллический цеолит смешивают с инертной связующей глиной и формуют в таблетки (см. гл. 9). Размер частиц, форма и прочность этих агломератов определяют общие характеристики слоя и его сопротивление истиранию. При растрескивании цеолитных таблеток образуется фракция тонкого порошка, которая повышает гидравлическое сопротивление слоя адсорбента. Системы такого типа обычно работают в полунепрерывном режиме с одновременным использованием двух или больше адсорберов. Пока на одном из адсорберов осуществляется адсорбция, из другого удаляется адсорбированная фаза. Обычно адсорберы располагаются вертикально, и поток подается в слой адсорбента сверху или снизу. Допускается также горизонтальное расположение адсорберов.

В табл. 8.37 перечислены важные промышленные процессы разделения, в которых успешно применяются молекулярные сита [195]. Кроме того, в литературе описаны многие сотни примеров разделения, осуществленных в лабораториях. Цеолиты получили широкое распространение в качестве адсорбентов в газовой хроматографии, и в литературе можно найти многочисленные данные о применении цеолитов для хроматографического анализа [196—203].

Таблица 8.37

Адсорбционные процессы на молекулярных ситах[a] [195]

А. Переработка нефти	
Каталитический крекинг	Выделение ненасыщенных соединений Выделение водорода
Гидрокрекинг	*Осушка циркулирующего водорода* *Очистка циркулирующего водорода* Очистка сырья Обогащение водорода
Алкилирование	*Осушка сырья* Обессеривание сырья Разделение нормальных и разветвленных углеводородов
Изомеризация	*Осушка сырья* *Обессеривание сырья* Разделение нормальных и разветвленных углеводородов
Каталитический риформинг	*Осушка циркулирующего водорода* *Обессеривание циркулирующего водорода* *Осушка сырья*

Продолжение табл. 8.37

	Осушка регенерирующего газа
	Разделение нормальных и разветвленных углеводородов
	Обессеривание сырья
	Удаление из сырья соединений азота
	Обогащение водорода
Каталитическая полимеризация	Обессеривание сырья
	Осушка сырья
Извлечение паров	*Осушка нефтяных поглотителей*
	Осушка газов при перегонке нефти
	Извлечение этилена
	Извлечение пропилена
	Извлечение водорода
	Извлечение сероводорода
Конечная обработка тяжелых продуктов	*Осушка трансформаторного масла*
	Депарафинизация смазочных масел
Окончательная доводка легких продуктов	*Осушка сжиженных нефтяных газов*
	Осушка бутана
	Осушка пентана
	Осушка гексана
	Осушка гептана
	Осушка мазута
	Осушка реактивного топлива
	Осушка бензола
	Осушка ксилола
	Осушка растворителей
	Осветление сжиженных нефтяных газов
	Осветление бутана
	Обессеривание пентана
	Извлечение пропилена
	Обессеривание реактивного топлива
	Обогащение реактивного топлива
	Удаление диенов
	Удаление перекисей
	Обогащение водорода
Б. Химическая и нефтехимическая промышленность	
Получение аммиака	*Обессеривание сырья*
	Осушка синтез-газа
	Очистка синтез-газа
	Выделение NH_3 из отходящего газа

Продолжение табл. 8.37

	Грубая очистка от CO_2
	Выделение аргона из отходящего газа
	Выделение H_2 из отходящего газа
Получение водорода	*Обессеривание сырья*
	Осушка водорода
	Очистка водорода
	Удаление углеводородов
	Обогащение водорода, получаемого как побочный продукт
	Выделение из продуктов диссоциации NH_3
	Грубая очистка от CO_2
Получение серной кислоты	*Удаление SO_2 из отработанного газа*
Получение ненасыщенных углеводородов	*Осушка крекинг-газа*
	Осушка этилена
	Осушка пропилена
	Осушка бутилена
	Осушка бутадиена
	Осушка изопрена
	Отделение н-бутилена от изобутилена
	Удаление CO_2 из этилена
	Осушка газа из печей Вульфа
	Осушка ацетилена
	Очистка изопрена
	Обессеривание пропилена
	Выделение этилена из деметанизированных верхних погонов
	Выделение этилена из газа при производстве окиси этилена
	Отделение ацетиленов от бутадиена
	Выделение олефинов из отработанных газов нефтеперегонных заводов
	Выделение этилена из коксового газа
	Выделение этилена из отработанных газов производства стирола
	Отделение метилацетилена от пропадиена
Получение биологически разрушаемых моющих средств	*Выделение н-парафинов из керосина*
	Осушка керосина
Получение ароматических углеводородов	*Осушка бензола*
	Осушка толуола
	Осушка ксилола
	Осушка циклогексана
	Осушка растворителей

Продолжение табл. 8.37

	Осушка стирола
	Выделение н-гексана из бензола
Другие химические производства	*Осушка бутанола*
	Осушка ацетона
	Осушка CO_2
	Осушка четыреххлористого углерода
	Осушка дихлорпропилена
	Осушка дихлорэтилена
	Осушка фреонов
	Осушка фенола
	Осушка ацетонитрила
	Осушка пиридина
	Осушка этанола
	Осушка 2-этилгексанола
	Осушка 2-этилгексилхлорида
	Осушка н-бутилхлорида
	Осушка амилацетата
	Осушка диметилформамида
	Осушка этилового эфира
	Осушка изопропилового эфира
	Осушка изопропилового спирта
	Осушка тетрагидрофурана
	Осушка дихлорметана
	Осушка окиси пропилена
	Очистка винилхлорида
	Очистка трихлорэтилена
	Осушка растворителя
	Выделение окислов азота из отработанных газов производства азотной кислоты
	Осушка хлора
	Осушка мятного масла
	Отделение NH_3 от продуктов его диссоциации
	Осушка канатной смазки
	В. Атмосферные газы
Кислород, азот, аргон	*Осушка воздуха*
	Удаление из воздуха CO_2
	Осушка азота
	Осушка аргона
	Удаление следов O_2 из аргона
	Удаление окислов азота из воздуха
	Удаление окислов азота из азота
	Удаление углеводородов из воздуха

Продолжение табл. 8.37

	Разделение азота и кислорода
	Удаление следов метана из жидкого O_2
Инертные газы	*Удаление CO_2 из дымовых газов*
	Удаление SO_2
Г. Газовая промышленность	
Производство	*Осушка природного газа*
	Осушка конденсата на месторождении
	Осветление природного газа
	Осветление конденсата
	Извлечение *н*-парафинов
Переработка	*Осушка природного газа*
	Осушка конденсата
	Осушка сжиженных нефтяных газов
	Осушка бутана
	Осушка пентана и более тяжелых углеводородов
	Осушка канадского газа, содержащего сероводород
	Осветление сжиженных нефтяных газов
	Осветление пропана
	Осветление бутана
	Осветление природного газа
	Очистка этан-пропановой смеси
	Удаление CO_2 из природного газа
	Разделение нормальных и разветвленных углеводородов
	Осветление природного газолина
	Грубое извлечение H_2S
	Извлечение нормальных парафинов
	Извлечение этана
	Извлечение ароматических соединений
	Грубая очистка от CO_2
Транспортировка и хранение	*Осушка природного газа*
	Осветление природного газа
	Осушка сырья на производстве сжиженных природных газов
	Очистка сырья на производстве сжиженных природных газов
	Осушка сырья гелиевого производства
	Извлечение гелия

[a] Курсивом выделены промышленные процессы.

Применение молекулярных сит для удаления воды

Все цеолиты активно адсорбируют воду и другие полярные молекулы и могут применяться для удаления воды из газов и жидкостей. Однако при этом следует исключить возможность адсорбции углеводородов и протекания таких вторичных реакций, как полимеризация адсорбированных олефинов.

Наилучшим цеолитом для осушки таких ненасыщенных углеводородов, как газ крекинга, является цеолит КА (3А). Эффективный адсорбционный размер пор цеолита 3А предотвращает адсорбцию всех углеводородов, включая этилен и другие олефины, которые могли бы подвергаться вторичной реакции полимеризации. Отсутствие адсорбции олефинов означает, что продукт, состоящий из этилена, пропилена и бутадиена, не теряется при регенерации слоя адсорбента отходящими газами. Этот же цеолит

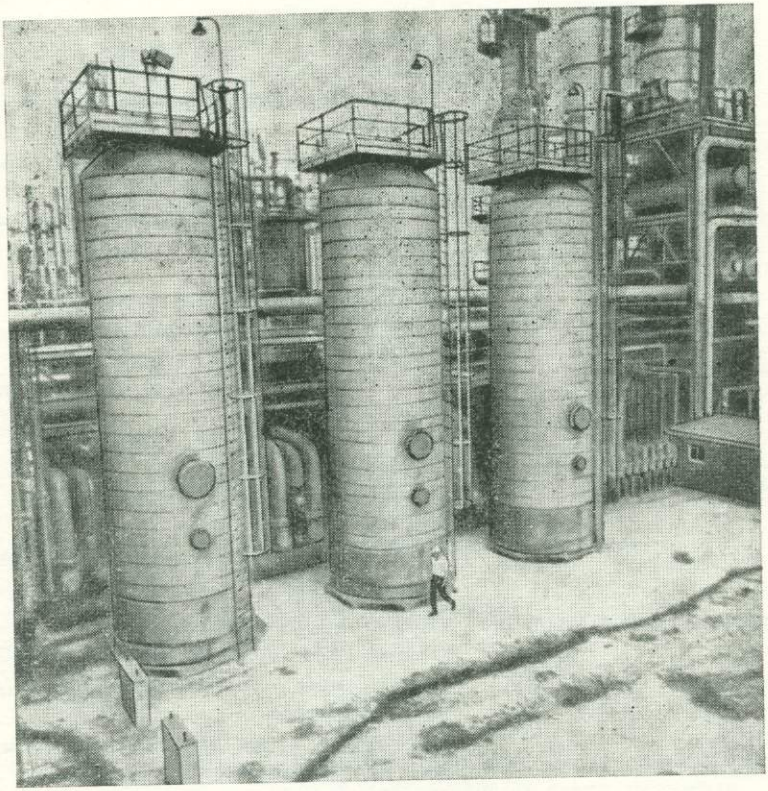


Рис. 8.44. Установка для осушки крекинг-газа молекулярными ситами, «Union Carbide Corporation», Тафт, Луизиана, США.

может также успешно применяться для осушки не адсорбирующихся на нем полярных жидкостей (например, этанола) (рис. 8.44) [204, 205].

Другим примером использования молекулярно-ситового эффекта служит осушка хлорфторуглеводородов (фреонов), используемых в качестве холодильных агентов (R-22 и др.) [206]. В этом случае используется цеолит NaA (4A), так как размеры молекул фреонов исключают их адсорбцию на этом цеолите. Например, фреон-12 CCl_2F_2 имеет кинетический диаметр 4,4 Å. На адсорбционную емкость цеолита в холодильных установках не влияют колебания температуры и смазочные масла, присутствие которых всегда возможно.

Цеолит NaA (4A) не адсорбирует углеводороды, начиная с пропана и выше, поэтому его используют для предварительной очистки природного газа. Перед сжижением газа из него необходимо удалить такие примеси, как вода и двуокись углерода. В этом важном процессе широко применяется цеолит NaA, обладающий высокой селективностью при адсорбции воды и CO_2. Если эти при-

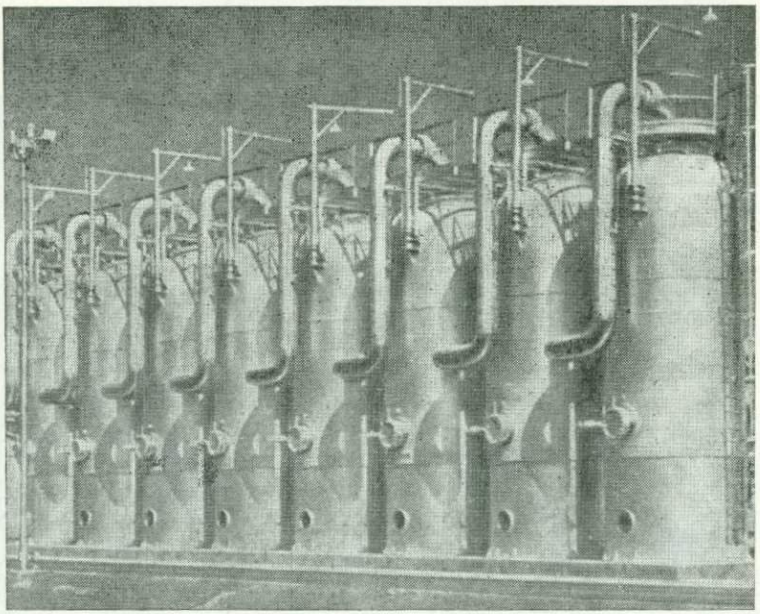


Рис. 8.45. Установка для осушки природного газа, поступающего на гелиевый завод.

При загрузке 565 т молекулярного сита суточная пропускная способность установки составляет $14{,}2 \cdot 10^6$ м³ природного газа; при этом удаляется 22,5 т воды. Установка принадлежит «Cities Service Helex, Inc.», Хиккок, Канзас, США.

меси не удалить из природного газа, при сжижении они намерзают на поверхности трубок в теплообменнике, что ухудшает теплообмен и может привести даже к перекрыванию потока газа (рис. 8.45) [207—209].

Цеолит CaA (5A) незаменим при выделении нормальных парафиновых углеводородов из различного углеводородного сырья, например природного бензина и керосина. Большие молекулы разветвленных и циклических углеводородов на этом цеолите не адсорбируются. Интерес к процессу выделения нормальных углеводородов сначала был связан с необходимостью повышения октанового числа моторного топлива. Позднее резко возросла потребность в нормальных парафинах, используемых в качестве сырья при производстве биологически разрушаемых моющих средств (рис. 8.46) [210—212]. В связи с расширением производства синтетических белков потребность в нормальных парафинах, используемых в качестве исходного сырья, еще более увеличилась.

Извлечение нормальных парафинов из сырья осуществляется на ряде заводов. Процесс разделения проводится с использованием различных технологических схем, одна из них в упрощенном виде представлена на рис. 8.47. Эта схема предполагает чередование процессов адсорбции и десорбции при изменяющемся давлении.

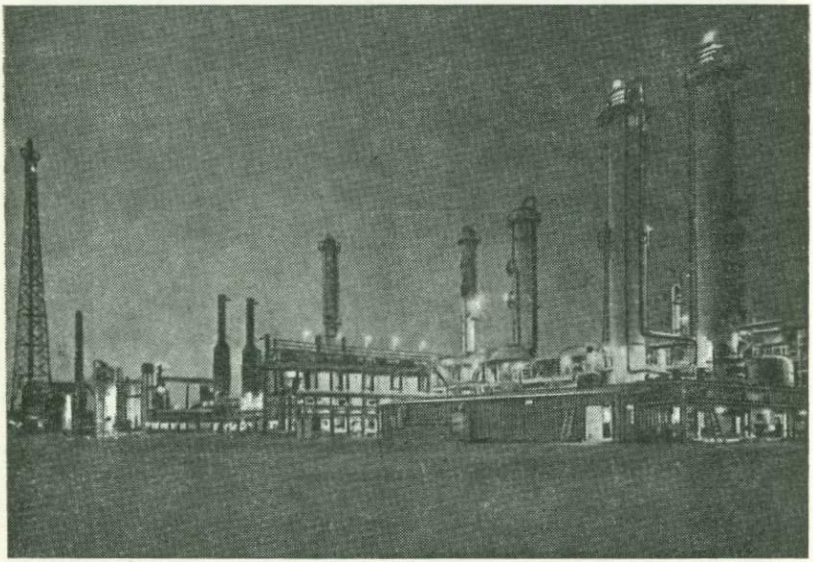


Рис. 8.46. Завод «IsoSiv» фирмы «Union Carbide Corporation», Техас, Техас.

Этот завод использует цеолит CaA (5A) для извлечения из керосина нормальных парафинов высокой чистоты, применяемых для производства биологически разрушаемых моющих средств.

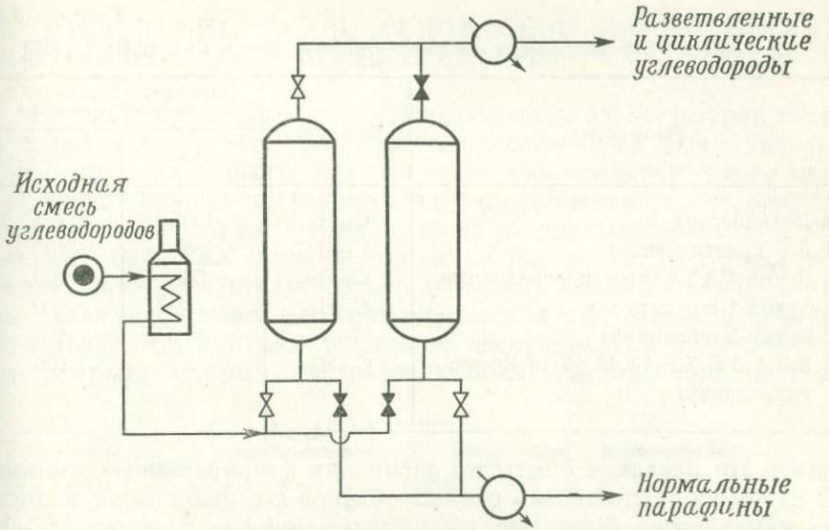


Рис. 8.47. Процесс с переменным давлением, применяемый для разделения углеводородов в паровой фазе.

В левом адсорбере происходит адсорбция. Нормальные парафины селективно адсорбируются цеолитом CaA, а разветвленные и циклические углеводороды проходят через адсорбер. В правом адсорбере происходит десорбция, нормальные углеводороды десорбируются и собираются в приемник.

Пока один из адсорберов включен в адсорбционный цикл, в другом происходит десорбция продуктов и цеолит при этом регенерируется. Таким путем извлекается до 98% нормальных парафинов от *н*-пентана до *н*-декана (чистота продукта 95—98%). В идеале разделение должно протекать так, чтобы можно было получать два продукта: нормальные парафины, используемые для дальнейшей переработки, и неадсорбирующиеся изопарафины и ароматические соединения, применяемые для повышения октанового числа бензина. Этот же процесс используется для отделения нормальных парафинов с бóльшим молекулярным весом (C_9—C_{18}), применяемых в производстве *н*-алкилбензолов и других полупродуктов.

Используя молекулярно-ситовое действие цеолита NaX (13X), можно разделять вещества с крупными молекулами, например полициклические ароматические соединения. Так, например, смеси углеводородов C_{16}—C_{20}, пропущенные через небольшие колонки с цеолитами CaX и NaX, анализировались затем при 25 °C. Количество углеводорода, адсорбированного на каждом цеолите, выражалось в процентах от содержания данного компонента в потоке на входе в колонку (табл. 8.38) [213]. Все 6 сложных углеводородов полностью адсорбировались на цеолите NaX, в то время как на цеолите CaX полностью адсорбировался только *н*-децилбензол. Эти опыты подтверждают, что у цеолита CaX поры меньше;

Таблица 8.38

Адсорбция углеводородов на молекулярных ситах CaX и NaX [213]

Углеводород	Формула	Количество вещества, % адсорбирующегося на	
		CaX	NaX
н-Децилбензол	$C_{16}H_{26}$	100	100
1,3,5-Триэтилбензол	$C_{12}H_{18}$	6	100
6-Децил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	$C_{20}H_{32}$	50	100
2-Бутил-1-гексилиндан	$C_{19}H_{30}$	—	100
2-Бутил-5-гексилиндан	$C_{19}H_{30}$	60	100
1,2,3,4,5,6,7,8,13,14,15,16-Додекагидрохризен	$C_{13}H_{24}$	5	100

ранее это показали опыты по адсорбции фторированных аминов. В одном из опытов смесь равных объемов *н*-децилбензола и додекагидрохризена была пропущена через колонку с цеолитом CaX. Прошедший через колонку додекагидрохризен содержал лишь следы η-децилбензола, а извлеченный из колонки адсорбат состоял на 97% из *н*-децилбензола.

Ситовое действие цеолита NaX проявляется при разделении жидких смесей. Если через колонку с цеолитом NaX пропускать при комнатной температуре смесь $C_8F_{16}O$ (циклический эфир, $\sigma = 6{,}7$ Å) и $(C_4F_9)_3N$ ($\sigma = 10{,}2$ Å), соединения полностью разделяются и проскок начинается только после того, как цеолит адсорбирует 30% $C_8F_{16}O$ (рис. 8.48).

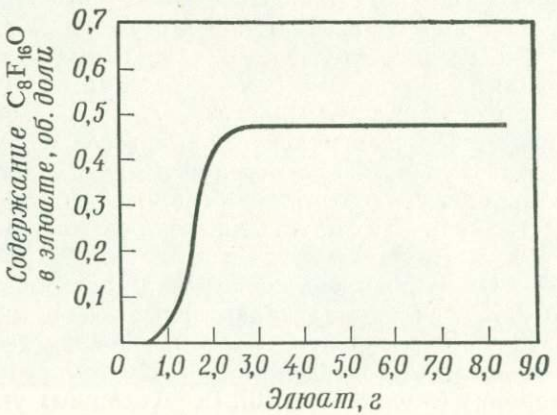


Рис. 8.48. Отделение $C_8F_{16}O$ от $(C_4F_9)_3N$ на колонке с цеолитом NaX.

Исходная смесь содержит 50 об.% $C_8F_{16}O$. При величине адсорбции $C_8F_{16}O$, равной 30%, наблюдается проскок.

К. РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ, ОСНОВАННОЕ НА РАЗЛИЧИЯХ В ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Во многих важных промышленных процессах разделения газов и паров используется различие в относительной селективности адсорбируемых веществ. Хорошо известным примером такого типа разделения служит получение воздуха, обогащенного кислородом, путем селективной адсорбции азота на различных цеолитах, в том числе на CaA, CaX и различных типах морденита. Как уже говорилось ранее, селективная адсорбция азота связана с квадрупольным взаимодействием и может изменяться при замене катионов. Используя этот принцип, в сложной адсорбционной системе с тремя-четырьмя адсорберами, работающими при давлениях от 1 до

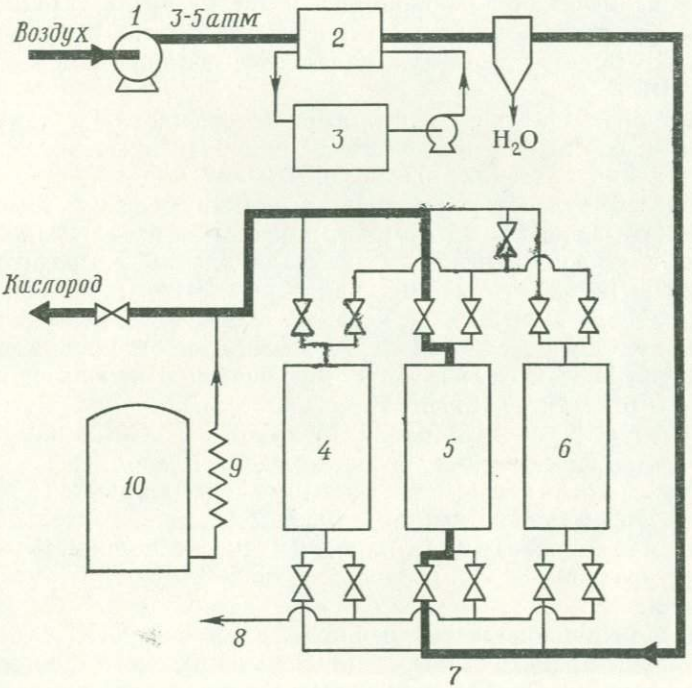


Рис. 8.49. Технологическая схема системы «Lindox» с переменным давлением для получения кислорода.

1 — компрессор, *2* — вторичный холодильник, *3* — охлаждающая вода, *4—6* — адсорберы, *7* — система регулирования цикла, *8* — сброс азота, *9* — испаритель, *10* — хранилище жидкого кислорода. На стадии адсорбции исходный воздух подается сначала в один из адсорберов до какого-то определенного (частичного) заполнения адсорбента. Затем поток воздуха переключается на другой адсорбер, а адсорбент первого адсорбера регенерируется в три стадии: а) снижение давления до атмосферного, б) продувка с выделением кислорода, в) повышение давления до давления адсорбции. На диаграмме воздух продувается через адсорбер *5*.

4 атм, можно получить 90%-ный кислород. Причем в этот продукт извлекается до 55% кислорода, содержащегося в исходном воздухе [189]. Кислород, получаемый в этом процессе, используется для обработки сточных вод (рис. 8.49 и 8.50).

Для очистки водорода применяются адсорбционные процессы с переменным давлением [214]. Типичным исходным материалом для получения водорода служит водяной газ, содержащий в качестве примесей воду, метан, окись и двуокись углерода и азот. Молекулы этих примесей имеют дипольный или квадрупольный момент или значительно больший молекулярный вес, чем водород, и, используя адсорбционный процесс, можно очищать водород, содержащий от 0,5 до 40 об.% таких примесей.

Прежде чем подавать воздух в аппараты для разделения, из него следует удалить воду и двуокись углерода, чтобы предотвратить забивание теплообменника льдом и твердой углекислотой. Полное удаление этих веществ легко достигается при пропускании воздуха через молекулярное сито, например цеолит NaX [215, 216].

Высокая селективность цеолитов по отношению к таким соединениям серы, как сероводород и меркаптаны, используется для удаления последних из смесей многих веществ, в том числе и из смесей углеводородов. Из циркулирующего в установках риформинга водорода и из сырья, идущего на изомеризацию, сернистые соединения необходимо удалять, чтобы предотвратить отравление катализаторов, чувствительных к сере. При переработке природного газа из него методом селективной адсорбции удаляют воду, CO_2 и соединения серы до остаточного уровня не выше $0{,}5 \cdot 10^{-4}$%. В этом случае также предпочитают использовать цеолит NaX (рис. 8.51) [217].

Цеолит CaX селективно адсорбирует отдельные компоненты из смесей ароматических углеводородов. В табл. 8.39 в левой колонке записаны вещества, которые адсорбируются сильнее, чем соответствующие вещества в правой колонке. Разделение этих веществ наблюдалось как в паровой, так и в жидкой фазах при температурах 36—315 °С и давлении от 100 мм рт. ст. до 3,6 атм [218, 219].

Обычно крупнопористые цеолиты, например NaX, селективно адсорбируют ароматические соединения из их смеси с нормальными парафинами. Однако водородная форма деалюминированного морденита имеет обратную селективность. После удаления катионов уменьшается вклад поляризационной составляющей в энергию адсорбции, и парафины начинают селективно адсорбироваться из смесей с ароматическими соединениями. Как показывают данные табл. 8.40, Н-зеолон предпочтительно адсорбирует алифатические соединения (октан и гептан) из их смесей с ароматическими углеводородами. Для сравнения в таблице приведены данные

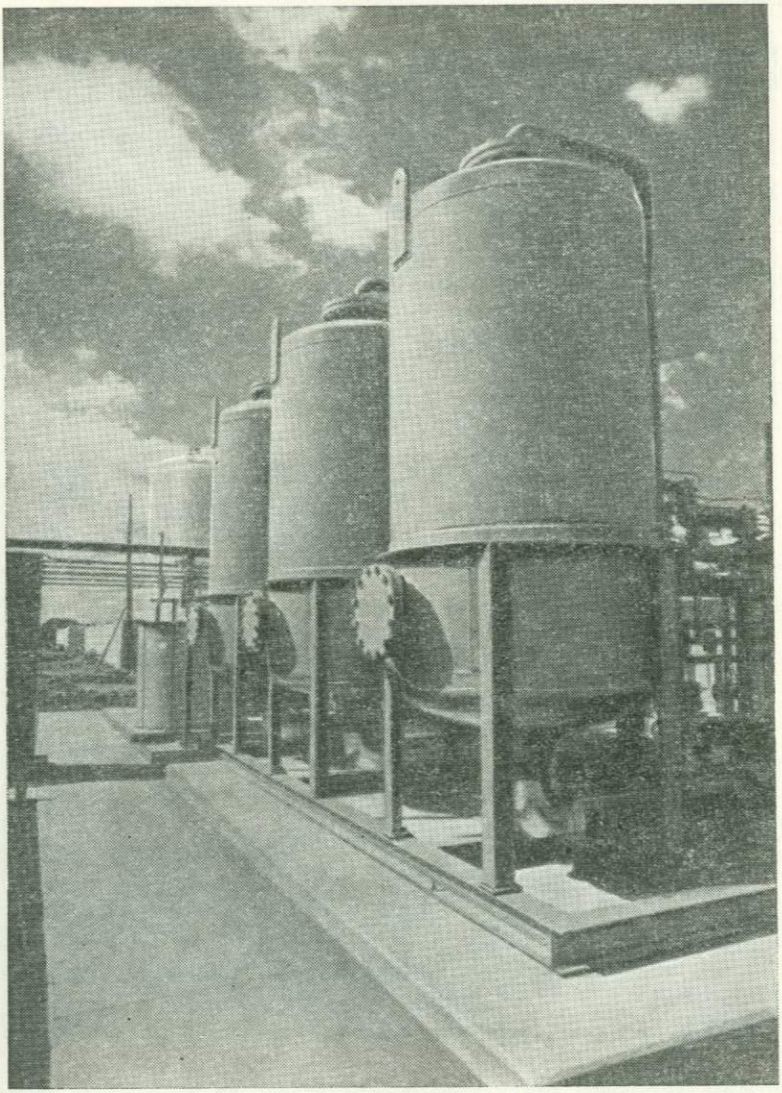


Рис. 8.50. Адсорбционная установка с переменным давлением для производства кислорода из воздуха.

Цеолитный адсорбент удаляет воду, CO_2 и азот. Установка соединена с системой для очистки сточных вод. Основные части установки: 1) компрессор для сжатия воздуха; 2) адсорбционная установка, состоящая из адсорберов, соединенных трубопроводами с вентилями; 3) система регулирования цикла; 4) установка для осушки воздуха.

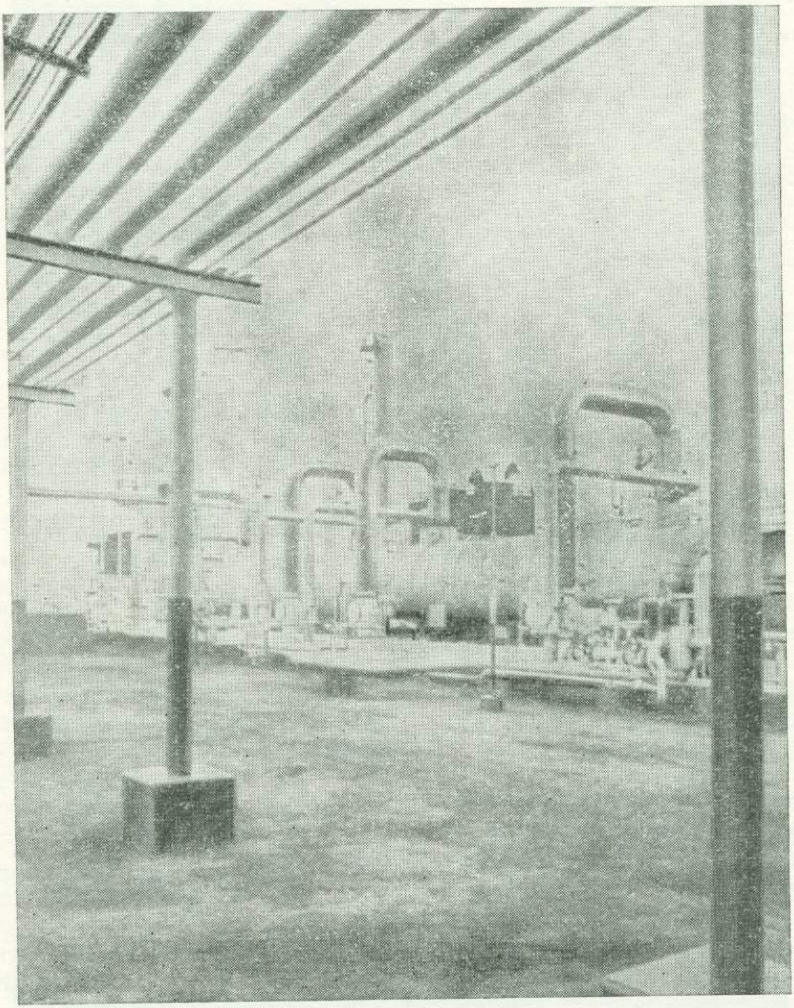


Рис. 8.51. Установка для удаления меркаптанов из природного газа «El. Paso Natural Gas Company», Эль Пасо, Нью-Мехико, США.

Чтобы уменьшить перепад давления, тонкий слой молекулярного сита располагают в цилиндрическом адсорбере горизонтально.

Таблица 8.39

Адсорбция ароматических углеводородов на цеолите CaX [218, 219]

Сильно адсорбируется	Слабее адсорбируется
м-Ксилол	*п*-Ксилол
о-Ксилол	*п*-Ксилол
м-Ксилол	*о*-Ксилол
п-Ксилол	Этилбензол
1,2,4-Триметилбензол	1,3,5-Триметилбензол
м-Этилметилбензол	*п*-Этилметилбензол
1,2,4-Триметилбензол	*о*-Этилтолуол
1-Метилнафталин	2-Метилнафталин
о-Диэтилбензол	*п*-Диэтилбензол
п-Диэтилбензол	*м*-Диэтилбензол
2,3-Диметилнафталин	2,6-Диметилнафталин
2,7-Диметилнафталин	2,6-Диметилнафталин

Таблица 8.40

Разделение смесей углеводородов при 93 °С [220]

Компоненты смеси	Состав смеси, мол. %	Силикагель		Н-Зеолон	
		адсорбционная емкость, ммоль/г	сильнее адсорбирующийся компонент	адсорбционная емкость, ммоль/г	сильнее адсорбирующийся компонент
Толуол, *н*-октан	96,57 3,43	1,17	Толуол	0,78	*н*-Октан
Бензол, *н*-гептан	95,28 4,72	1,28	*н*-Гептан	0,95	*н*-Гептан
Бензол, циклогексан	95,85 4,15			0,95	Циклогексан

[а] Н-Зеолон получен из Na-зеолона обменом с NH_4NO_3 и последующей обработкой HCl для удаления алюминия. В полученном в результате цеолите отношение $SiO_2/Al_2O_3=93$, объем пор составляет 0,37 см³/г.

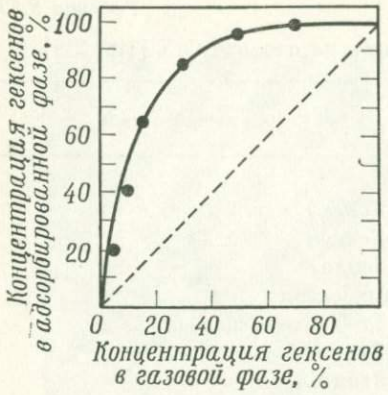


Рис. 8.52. Адсорбционное равновесие для смеси *н*-гексана и *н*-гексенов на цеолите NaX [221].

адсорбции на силикагеле, на котором могут сильнее адсорбироваться ароматические соединения, хотя по составу деалюминированный морденит состоит практически из чистого кремпезема [220].

На цеолите NaX из смесей, содержащих *н*-гексан и гексены, можно выделить последние. На рис. 8.52 приведена кривая, характеризующая равновесное состояние в такой двухкомпонентной системе. Используя адсорбцию паров на цеолите NaX, можно повысить содержание гексенов в смеси с 60 до 98% [221].

Циклические адсорбционные процессы

Процессы, в которых используются адсорбционные циклы на неподвижном слое таблетированного цеолита, удобно разделить на четыре основных типа [223] главным образом в зависимости от способа осуществления десорбции, которая является самой неэффективной стадией процесса. Адсорбционная стадия цикла обычно протекает быстро и с высокой степенью эффективности. Ниже кратко охарактеризованы основные типы циклических процессов:

1. Циклы с переменной температурой. На рис. 8.53 схематически показано, что в цикле с переменной температурой, как следует из его названия, используются разные температуры для адсорбции (более низкая температура) и для десорбции (более высокая температура), и, следовательно, работают между двумя изотермами. Количество вещества, адсорбируемое в каждом цикле, соответствует разности между величинами адсорбции при двух различных температурах. В цикле с переменной температурой можно достичь большой степени заполнения адсорбента, но для этого необходимо понизить температуру слоя, вводя дополнительную стадию охлаждения. Нагревание слоя адсорбента можно осуществлять двумя методами: горячие газы пропускают непосредствен-

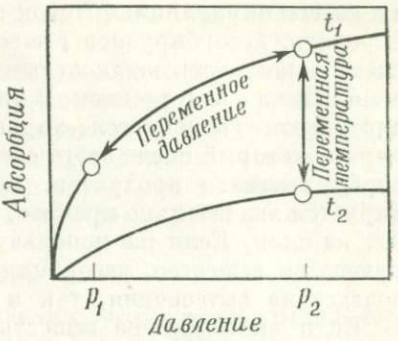


Рис. 8.53. Схематическое изображение циклов с переменным давлением и переменной температурой [214].

В цикле с переменной температурой при $p = p_2$ разность в величинах заполнения определяется как $\Delta x_t = x_{t_1} - x_{t_2}$; в цикле с переменным давлением при $t = t_1$ $\Delta x_p = x_{p_2} - x_{p_1}$.

но через слой адсорбента, одновременно выдувая из него адсорбат, или же горячие газы пропускают по змеевику, помещенному в слой адсорбента.

2. Циклы с переменным давлением. В этом типе циклов, как показывает рис. 8.53, процесс осуществляется практически в изотермических условиях между двумя давлениями [189, 214, 222]. Адсорбцию проводят при более высоком давлении, чем десорбцию, и разность в заполнениях равна разности между величинами адсорбции при двух давлениях на изотерме. Цикл с переменным давлением можно проводить при атмосферном и несколько большем давлении. Дополнительное количество адсорбата удается извлечь при вакуумировании. Схематическая диаграмма такого процесса показана на рис. 8.47.

Преимуществом цикла с переменным давлением является отсутствие в нем стадий, связанных с нагреванием и охлаждением адсорбента. Благодаря этому длительность цикла может быть очень небольшой. Быстрые циклы можно проводить в слое адсорбента меньших размеров. Энергия расходуется главным образом на сжатие газа, и можно получать продукт высокой чистоты. По сравнению с жидкофазными процессами в макропорах и в пространстве между таблетками удерживается значительно меньше вещества.

3. Цикл с десорбцией путем продувания газа. В этом цикле при проведении десорбции через слой адсорбента продувается неадсорбирующийся газ. Поток газа играет ту же роль, что и понижение давления, он понижает парциальное давление адсорбата и, следовательно, способствует десорбции. Десорбирующийся продукт выносится продуваемым газом из слоя адсорбента. Чтобы возвратить продуваемый газ в цикл, из него нужно выделить продукт. Для продувания адсорбента используют соединения, которые при нормальных условиях могут быть жидкими или газообразными. Конденсирующееся соединение применять значительно удобнее, так как уменьшаются энергетические затра-

ты на его циркуляцию. Поток паров из адсорбера можно сконденсировать, десорбируемое вещество отделить разгонкой, а продуваемую жидкость жидкостным насосом подать снова в цикл.

4. Цикл с вытеснением. В цикле с вытеснением вещество из слоя адсорбента вытесняется хорошо адсорбирующимся газом или паром, который после этого следует отделить от адсорбата и неадсорбирующихся продуктов. Если вытесняющее вещество адсорбируется значительно прочнее, чем адсорбат, оно вытесняет адсорбат из слоя. Если же используется сравнительно слабо адсорбирующееся вещество, десорбция продукта может происходить как вследствие вытеснения, так и вследствие продувания.

Если вытесняющее вещество прочно адсорбируется, удалить его из цикла достаточно сложно. Применение процесса с продувкой замещающего вещества имеет важное преимущество в тех случаях, когда извлекаемый продукт чувствителен к температуре.

Основные понятия, применяемые при описании адсорбционных процессов

В связи с тем что цеолиты в принципе могут использоваться как адсорбенты в крупномасштабных процессах разделения, в последние годы проводилась разработка теоретических основ технологии адсорбционных процессов. Когда адсорбция происходит в неподвижном слое небольшого диаметра и адсорбат присутствует в небольших концентрациях в качестве примеси, выделяется сравнительно немного тепла, которое легко отводится из слоя. В этом случае процесс осуществляется практически в изотермических условиях. Для интерпретации данных по динамической адсорбции и конструирования адсорбционных систем введено понятие «длина неиспользованного слоя» («Length of Unused Bed», LUB), позволяющее описать такой режим проведения процесса [223]. При этом предполагается, что слой адсорбента состоит как бы из двух частей: одна часть находится в адсорбционном равновесии, а другая представляет собой неиспользованную длину слоя. Указанный подход наиболее пригоден для описания таких процессов разделения, в которых образуется стабильная зона массопереноса. Длина неиспользованного слоя является величиной, необходимой для описания зоны массопереноса в процессе динамической адсорбции.

В неподвижном слое адсорбента большого диаметра может выделяться много тепла, отводить которое не так просто. В результате возможно повышение температуры потока газа или слоя адсорбента, что неизбежно будет влиять на процесс адсорбции. Тепло, выделяемое в результате адсорбции в зоне переноса, создает температурный градиент вдоль длины зоны. Для этого случая разработаны более сложные модели, позволяющие интерпретиро-

вать адсорбционные процессы и проектировать технологические схемы [224].

При разделении пропана и пропилена в качестве вытесняющего вещества используется пентан; процесс проводится в изотермических условиях при постоянном давлении. В результате смесь разделяется на два потока пентана, в одном из которых содержится пропан, а в другом пропилен. Такой процесс называется смежной обменной сорбцией (vicinal exchange sorption, VES) [225].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мак-Бэн Дж. В.*, Сорбция газов и паров твердыми телами, ОНТИ, 1934.
2. *Брунауэр С.*, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948.
3. *Young D. M., Crowell A. D.*, Physical Adsorption of Gases, T. Butterworth. London, 1962.
4. *Де Бур, Я. Х.*, Динамический характер адсорбции, ИЛ, М., 1962.
5. *Deitz V. R.*, Bibliography of Solid Adsorbents, 1943 to 1953, National Bureau of Standards Circular 566, U.S. Government Printing Office, 1956.
6. *Deitz V. R.*, Bibliography of Solid Adsorbents, Lancaster Press, Lancaster, Pa., 1944.
7. *Dubinin M. M.*, Adv. Colloid Interface Sci., **2**, 217 (1965).
8. *Orr C., Jr., Dallavalle J. M.*, Fine Particle Measurement, Size, Surface, and Pore Volume, Macmillan, New York, 1959.
9. *Pierotti R. A., Thomas H. E.*, Surface and Colloid Science, Vol. 4, E. Matijevic, Ed., John Wiley & Sons, 1971, p. 93.
10. *Lewis W. K., Gilliland E. R., Chertow B., Cadogan W. P.*, Ind. End. Chem., **42**, 1319, 1326 (1950).
11. *Landolt G. R.*, Anal. Chem., **43**, (4), 613 (1971).
12. *Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M., Reed T. B., Thomas T. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5963 (1956).
13. *Breck D. W., Flanigen E. M.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
14. *Barrer R. M., Lee J. A.*, Surface Science, **12** (2), 341 (1968).
15. *Barrer R. M., Davies J. A.*, Proc. Roy. Soc., Ser. A., **322**, 1 (1971).
16. *Barrer R. M., Davies J. A.*, Proc. Roy. Soc., Ser. A., **320**, 289 (1970).
17. *Barrer R. M.*, Proc. Roy. Soc., **A167**, 392 (1938).
18. *Barrer R. M., Ibbitson D. A.*, Trans. Faraday Soc., **40**, 195 (1944).
19. *Barrer R. M., Coughlan B.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 233.
20. *Garden L. A., Kington G. L., Laing W.*, Trans. Faraday Soc., **51**, 1558 (1955).
21. *Barrer R. M., Peterson D. L.*, Proc. Roy. Soc., **A280**, 466 (1964).
22. *Eberly P. E., Jr.*, J. Phys. Chem., **67**, 2404 (1963).
23. *Takaishi T., Yusa A.*, Trans. Faraday Soc., **67**, 3565 (1971).
24. *Barrer R. M.*, Trans. Faraday Soc., **40**, 555 (1944).
25. *Flanigen E. M.*, голландская заявка 6710729 (1968).
27. *Eberly P. E., Jr.*, Amer. Mineral., **49**, 30 (1964).
28. *Peterson D. L., Helfferich F.*, J. Phys. Chem. Solids, **26**, 835 (1965).
29. *Жданов С. П., Новиков Б. Г.*, ДАН СССР, **166**, 1107 (1966).
30. *Eberley P. E., Jr.*, J. Phys. Chem., **66**, 812 (1962).
31. *Cointot A., Gruchaudet J., Simonot-Grange M. H.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 497 (1970).
32. *Gnauck G., Rosner E., Eichorst E.*, Chem. Tech. (Leipzig), **22**, 680 (1970).
33. *Mahajan O. P., Walker P. L., Jr.*, J. Colloid Interface Sci., **29**, 129 (1969).
34. *Berg D., Hickam W. M.*, J. Phys. Chem., **65**, 1911 (1961).

35. *Rees L. V. C., Williams C. J.*, Trans. Faraday Soc., 60, 1973 (1964).
36. *Daunt J. G., Rosen C. Z.*, J. Low Temp. Phys., 3, 89 (1970).
37. *Barrer R. M., Papadopoulos R., Ramsay J. D. F.*, Proc. Roy. Soc., A, 326, 331 (1972).
38. *Barrer R. M., Whiteman J. L.*, J. Chem. Soc., *A*, 1967, 19.
39. *Aristov B. G., Bosacek V., Kiselev A. V.*, Trans. Faraday Soc., 63, 2057 (1967).
40. *Джигит О. М., Киселев А. В., Рябухина Л. Г.*, ЖФХ, 44, 1790 (1970).
41. *Rabinowitch E., Wood W. C.*, Trans. Faraday. Soc., 32, 947 (1936).
42. *Barrer R. M., Papadopoulos R.*, Proc. Roy. Soc., A, 326, 315 (1972).
43. *Красный Э. Б., Иозефсон Л. М., Пигузова Л. И.*, Журн. прикл. хим., 43, 2449 (1970).
44. *Barrer R. M., Lee J. A.*, J. Colloid Interface Sci., 30, 111 (1969).
45. *Addison W. E., Plummer J., Walton A.*, J. Chem. Soc., 1962, 4728.
46. *Derrah R. I., Loughlin K. F., Ruthven D. M.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 68, 1947 (1972).
48. *Хвощев С. С., Жданов С. П., Шубаева М. А.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1004.
49. *Breck D. W., Acara N. A.*, пат. США, 2950952 (1960).
50. *Sesny W. J., Shaffer L. H.*, пат. США, 3316691 (1967).
51. *Breck D. W.*, J. Chem. Educ., 41, 678 (1964).
52. *Barrer R. M., Vaughan D.E.W.*, Surface Sci., 14, 77 (1969).
53. *Barrer R. M., Vaughan D.E.W.*, Trans. Faraday Soc., 67, 2129 (1971).
54. *Barrer R. M., Vaughan D. E. W.*, J. Phys. Chem. Solids, 32, 731 (1971).
55. *Riekert L.*, Adv. Catal. Relat. Subj., 21, 281 (1970).
56. *Barrer R. M., Reucroft P. J.*, Proc. Roy. Soc., A, 258, 431, 449 (1960).
57. *Kiselev A. V.*, «Molecular Sieve Zeolites», Adv. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 37.
58. *Дубинин М. М., Радушкевич Л. В.*, ДАН СССР, 55, 331 (1947).
59. *Dubinin M. M.*, Chem. Phys. Carbon, 2, 51 (1966).
60. *Loughlin K. F., Ruthven D. N.*, J. Coolloid. Interface Sci, 39, 331 (1972).
61. *Harper R. J., Stifel G. R., Anderson R. B.*, Can. J. Chem., 47, 4661 (1969).
62. *Lee A. K., Basmadjan D.*, Can. J. Chem. Eng., 48, 682 (1970).
63. *Loughlin K. F., Ruthven D. M.*, J. Phys. Chem. Solids, 32, 2451 (1971).
64. *Barrer R. M.*, Quart. Rev., 3, 293 (1949).
65. *Kington G. L., Macleod A. C.*, Trans. Faraday Soc., 55, 1799 (1959).
66. *Полинг Л.*, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
67. *Kihara T.*, J. Phys. Soc., Japan, 6, 289 (1951).
68. *Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird. R. B.*, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, New York, 1954, pp. 215, 1110.
69. *Stuart H. A.*, Die Struktur des Freien Molekuls, Vol. 1, Springer, Berlin, 1952, p. 88.
70. *Breck D. W., Smith J. V.*, Sci. Amer., 200, 85 (1959).
71. *Hamlen R. P.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные результаты.
72. *Kerr G. T.*, Inorg. Chem., 5, 1539 (1966).
73. *Barrer R. M., Riley D. W.*, Trans. Faraday Soc., 46, 853 (1950).
74. *Дубинин М. М., Николаев К. М., Поляков Н. С., Серегина Н. И.*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1871.
75. *Nishimura Y., Takahashi H.*, Kolloid. Z. Polym., 245, 415 (1971).
76. *Aiello R., Barrer R. M., Arthur J., Kerr I. S.*, Trans. Faraday Soc., 66, 1610 (1970).
77. *Rees L. V. C., Berry T.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 149.
78. *Barrer R. M., Rees L. V. C.*, Trans. Faraday Soc., 50, 852 (1954).
79. *Breck D. W., Clark R. J.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные результаты.
80. *Habgood H. W.*, Can. J. Chem. 36, 1384 (1958).

81. *Loughlin K. F., Ruthven D. M.*, Chem. Eng. Sci., **27**, 1401 (1972).
82. *Barrer R. M., Whiteman J. L.*, J. Chem. Soc., **A**, **1967**, 13.
83. *Schirmer W., Friedrich G., Grossman A., Stach H.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 252.
84. *Eberly P. E., Jr.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **8**, 140 (1969).
85. *Barrer R. M., Sutherland J. W.*, Proc. Roy. Soc., **A237**, 439 (1956).
86. *Barrer R. M., Wasilewski S.*, Trans. Faraday Soc., **57**, 1140, 1153 (1961).
87. *Безус А. Г., Киселев А. В.*, ЖФХ, **40**, 1773 (1966).
88. *Barrer R. M., Bultitude F. W., Sutherland J. W.*, Trans. Faraday Soc., **53**, 1111 (1957).
89. *Egerton T. A., Stone F. S.*, J. Colloid Interface Sci., **38**, 195 (1972).
91. *Egerton T. A., Stone F. S.*, Trans. Faraday Soc., **66**, 2364 (1970).
92. *Joubert J. I., Zwiebel I.*, Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser., Vol. 102, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, p. 209.
93. *Barrer R. M., Murphy E. V. T.*, J. Chem. Soc., **A**, **1970**, 2506.
94. *Barrer R. M., Coughlan B.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968. p. 141.
95. *Jones R. A.*, пат. США, 3224167 (1965).
96. *Barrer R. M., Gibbons R. M.*, Trans. Faraday Soc. **61**, 948 (1965).
97. *Barrer R. M., Stuart W. I.*, Proc. Roy. Soc., **A249**, 464 (1959).
98. *Barrer R. M.*, J. Colloid Interface Sci., **21**, 415 (1966).
99. *Dubinin M. M.*, J. Colloid Interface Sci., **23**, 487 (1967).
100. *Barer R. M., Gibbons R. M.*, Trans. Faraday Soc., **59**, 2569 (1963).
101. *Neddenriep R. J.*, J. Colloid. Interface Sci., **28**, 293 (1968).
102. *Garden L. A., Kington G. L., Laing W.*, Proc. Roy. Soc., **A**, **234**, 35 (1956).
103. *Yates D.J.C.*, Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., London, 1968, p. 334.
104. *Angell C. L., Schaffer P. C.*, J. Phys. Chem., **70**, 1413 (1966).
105. *Angell C. L., Howell M. V.*, J. Colloid. and Interface Sci., **28**, 279 (1968).
106. *Carter J. L., Yates D.J.C., Lucchesi P. J., Elliott J. J., Kevorkian V.*, J. Phys. Chem., **70**, 1126 (1966).
107. *Yates D.J.C.*, J. Phys. Chem., **70**, 3693 (1966).
108. *Cohen de Lara E., Vincent-Geisse J.*, J. Phys. Chem., **76**, (1972).
109. *Addison W. E., Barrer R. M.*, J. Chem. Soc., **757** (1955).
110. *Chao C. C., Lunsford J. H.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 71, 6794 (1971).
111. *Kasai P. H., Bishop R. J., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 5560 (1972).
112. *Pietzak T. M., Wood D. E.*, J. Chem. Phys., **53**, 2754 (1970).
113. *Coope J.A.R., Gardner C. L., McDowell C. A., Perlman A. I.*, Molecular Physics, **21**, 1043 (1971).
114. *Leith I. R., Leach H. F.*, Proc. Roy. Soc., **A.**, **330**, 242 (1972).
115. *Naccache L., Ben Taarit Y.*, Chem. Physics Letters, **11**, 11 (1971).
116. *Gallezot P., Ben Taarit Y., Imelik B.*, J. Catalysis, **26**, 295 (1972).
117. *Smith J. V.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 28.
118. *Meier W. M., Shoemaker D. P.*, Z. Kristallogr., **123**, 357 (1966).
119. *Amaro A. A., Seff K.*, J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1972**, 1201.
120. *Yanagida R. Y., Seff K.*, J. Phys. Chem., **76**, 2597 (1972).
121. *Seff K.*, J. Phys. Chem., **76**, 2601 (1972).
122. *Lechert H., Hennig H. J.*, Z. Phys. Chem., **76**, 319 (1971).
123. *Egerton T. A., Green R. D.*, Trans. Faraday Soc., **67**, 2699 (1971).
124. *Rabo J. A., Angell C. L., Kasai P. H., Schomaker V.*, Disc. Faraday Soc., **41**, 328 (1966).
125. *Kiselev A. V., Lopatkin A. A.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 252.
126. *Дубинин М. М., Исирикян А. А., Сахаров А. И., Серпинский В. В.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2355.
127. *Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Мирский Я. В., Сердобов М. В.*, ЖФХ, **42**, 1474 (1968).

128. *Morris B.*, J. Colloid Interface Sci., **28**, 149 (1968).
129. *Dzhigit O. M., Kiselev A. V.*, Trans. Faraday Soc., **67**, 458 (1971).
130. *Stach H., Peinze T., Fiedler K., Schirmer W.*, Z. Chem., **10**, 229 (1970).
131. *Dupont-Pavlovsky N., Bastick J.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1**, 24 (1970).
132. *Кейбал В. Л., Киселев А. В., Савинов И. М., Худяков В. Л., Щербакова К. Д., Яшин Я. И.*, ЖФХ, **41**, 2234 (1967).
133. *Barrer R. M., Cram P. J.*, Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser. 102, American Chemical Society, Washington, G. C., 1971, p. 105.
134. *Barrer R. M., Coughlan B.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 241.
135. *Sichhart K. H., Kolsch P., Schirmer W.*, Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser. 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 132.
136. *Ruthven D. M., Loughlin K. F.*, Trans. Faraday Soc., **68**, 696 (1972).
137. *Barrer R. M., Bratt C. G.*, J. Phys. Chem. Solids, **12**, 130, 146, 154 (1960).
138. *Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Курдюкова Л. Я., Сердобов М. В.*, ЖФХ, **42**, 188 (1968).
139. *Джигит О. М., Киселев А. В., Микос К. Н., Муттик Г. Г.*, ЖФХ, **38**, 1791 (1964).
140. *Авгуль Н. Н., Аристов Б. Г., Киселев А. В., Курдюкова Л. Я.*, ЖФХ, **42**, 2678 (1968).
141. *Худиев А. Т., Клячко-Гурвич А. Л., Бруева Т. Р., Исаков Я. И., Рубинштейн А. М.*, Изв. СССР, сер. хим., **1968**, 717.
142. *Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Лопаткин А. А., Лыгина И. А., Сердобов М. В.*, Коллоид. журн., **25**, 129 (1963).
143. *Богомолов В. И., Миначев Х. М., Мирзабекова Н. В., Исаков Я. И.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 41.
144. *Джигит О. М., Жданов С. П., Киселев А. В., Мельникова Т. А., Микос К. Н., Муттик Г. Г.*, ЖФХ, **41**, 1431 (1967).
145. *Джигит О. М., Карпинский К., Киселев А. В., Мельникова Т. А., Микос К. Н., Муттик Г. Г.*, ЖФХ **42**, 198 (1968).
146. *Романовский Б. В., Топчиева К. В., Столярова Л. В., Алексеев А. М.*, Кинетика и катализ, **11**, 1525 (1970).
147. *Романовский Б. В., Топчиева К. В., Столярова Л. В., Алексеев А. М.*, Кинетика и катализ, **12**, 1003 (1971).
148. *Клячко-Гурвич А. Л., Худиев А. Т., Исаков Я. М. Рубинштейн А. М.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1355.
149. *Garden L. A., Kington G. L.*, Trans. Faraday Soc., **52**, 1397 (1956).
150. *Barrer R. M., Lee J. A.*, Surface Sci., **12**, 354 (1968).
151. *Хвощев С. С., Жданов С. П., Шубаева М. А.*, ДАН СССР, **196**, 1391 (1971); Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1004.
152. *Barrer R. M., Brook D. W.*, Trans. Faraday Soc., **49**, 1049 (1953).
153. *McKee D. W., Hamlen R. P.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные результаты.
154. *Walker P. L., Jr., Austin L. G., Nandi S. P.*, Chem. Phys. Carbon, **2**, 257 (1966).
155. *Barrer R. M., Peterson D. L.*, J. Phys. Chem., 68, 3427 (1964).
156. *Barrer R. M.*, Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington D. C., 1971, p. 1.
157. *Barrer R. M.*, Trans. Faraday Soc., **45**, 358 (1949).
158. *Brandt W. W., Rudloff W.*, J. Phys. Chem. Solids, **26**, 741 (1953).
159. *Kondis E. F., Dranoff J. S.*, Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 171.
160. *Kondis E. F., Dranoff J. S.*, Ind. End. Chem., Process Des. Develop., **10**, 108 (1971).
161. *Barrer R. M., Ibbitson D. A.*, Trans. Faraday Soc., **40**, 206 (1944).
162. *Ruthven D. M., Loughlin K. F.*, Trans. Faraday Soc., **67**, 1661 (1971).

163. *Ruthven D. M., Loughlin K. F.*, Chem. Eng. Sci., **26**, 577 (1971).
164. *Ruthven D. M., Loughlin K. F.*, Chem. Eng. Sci., **26**, 1145 (1971).
165. *Antonson C. R., Dranoff J. S.*, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., **74**, 61 (1967).
166. *Antonson C. R., Dranoff J. S.*, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., **65**, 27 (1969).
167. *Satterfield C. N., Katzer J. R.*, Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 193.
168. *Satterfield C. N., Katzer J. R., Vieth W. R.*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **10**, 478 (1971).
169. *Satterfield C. N., Frabetti A. J., Jr.*, J. Amer. Institt. Chem. Eng., **13**, 731 (1967).
170. *Satterfield C. N., Margetts W. G.*, J. Amer. Institt. Chem. Eng., **17**, 295 (1971).
171. *Riekert L.*, J. Amer. Institt. Chem. Eng., **17**, 446 (1971).
172. *Barrer R. M., Fender B. E. F.*, J. Phys. Chem. Solids, **21**, 1 (1961).
173. *Satterfield C. N., Cheng C. S.*,Amer. Institt. Chem. Eng. Symp. Ser., **117**, 43 (1971).
174. *Eberly P. E., Jr.*, Ind. Eng. Chem., Fundam., **8**, 25 (1969).
175. *Brandt W. W., Rudloff W.*, J. Phys. Chem., **71**, 3948 (1967).
176. *Хеощев С. С., Жданов С. П.*, ДАН СССР, **200**, 1156 (1971).
177. *Youngquist G. R., Allen J. L., Eisenberg J.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **10**, 308 (1971).
178. *Schirmer W., Fiedrich G., Grossman A., Stach H.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 276.
179. *Barrer R. M., Rees L. V. C.*, Trans. Faraday Soc., **50**, 989 (1954).
180. *Eagan J. D., Kindl B., Anderson R. B.*, Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 164.
181. *Rudloff W., Brandt W. W.*, J. Phys. Chem., **71**, 3689 (1967).
182. *Sargent R.W.H., Whitford C. J.*, Modecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser., 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 155.
183. *Barrer R. M., Robbins A. B.*, Trans. Faraday Soc., **49**, 807, 929 (1953).
184. *Basmadjian I. D.*, Can. J. Chem., **39**, 141 (1960).
185. *Петряева Г. С., Кельцев Н. В., Тимофеева Е. А.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1860.
186. *Neddenriep R. J.*, Union Carbide Corporation, неопубликованные результаты.
187. *McKee D. W.*, пат. США 3140933 (1964).
188. *McKee D. W.*, пат. США 3140932 (1964).
189. *Batta L. B.*, пат. США 3564816 (1968); пат. США 3636679 (1972).
190. *Glessner A. J., Myers A. L.*, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., **65**, 73 (1969).
191. *Eberly P. E., Kimberlin C. N., Baker L. E., J.* Appl. Chem. **17**, 44 (1967).
192. *Словецкая К. И., Бруева Т. Р., Рубинштейн А. М.*, Изв. АН СССР, хим., **1968**, 37.
193. *Словецкая К. И., Бруева Т. Р., Рубинштейн А. М.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 249.
194. *Barrer R. M.*, J. Soc. Chem. Ind., **64**, 130 (1945).
195. *Collins J. J.*, Chem. Eng. Prog., **64**, 66 (1968).
196. *Andronikashvili T. G., Tsitsishvili G. V., Sabelashvili Sh., D.*, J. Chromatogr., 58, 47 (1971).
197. *Bosacek V.*, Coll. Czechoslov. Chem. Communic., **29**, 1797 (1964).
198. *Eppert G.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 182.
199. *Киселев А. В., Черненькова Ю. Л., Яшин Я. И.*, Газовая хроматография, 38 (1966).
200. *Szymanski H. A., J.* Gas Chromatogr., **2**, 154 (1964).
201. *Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Коридзе З. И.*, ДАН СССР, **194**, 1346 (1970).

202. *Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G.*, Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser. 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 217.
203. *Walder J.A.J.*, Nature, **209**, 197 (1966).
204. *Hales G. E.*, Chem. Eng. Progr., **67**, 49 (1971).
205. *Pierce J. E., Steinhagen D. L.*, Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner., **45**, 170 (1966).
206. *Mays R. L.*, ASH REA J., **4**, 73 (1962).
207. *Fris J. P., Kessock A.*, Hydrocarbon Process. Petr. Ref., **44**, 123 (1965).
208. *Weyermuller G. H., Harlan J. D., Roberts D.*, Chem. Process, **37**, (1966).
209. *Clark E. L.*, Oil Gas J., **57**, 120 (1959).
210. *Griesmer G. J., Avery W. F., Lee M. N. Y.*, Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner., **44**, 147 (1965).
211. *Sterba M. J.*, Hydrocarbon Process Petrol. Refiner., **44**, 151 (1965).
212. *LaPlante L. J.*, Oil. Gas J., **68**, 55 (1970).
213. *Mair B. J., Shamaienger M.*, Anal. Chem., **30**, 276 (1958).
214. *Stewart H. A., Heck J. L.*, Chem. Eng. Progr., **65**, 78 (1969).
215. *Latimer R. E.*, 59th Annual Meeting Amer. Inst. Chem. Engrs (1966).
216. *Webber D. A.*, Chem. Eng. (London)., **1**, 18 (1972).
217. *Conviser S. A.*, Oil Gas. J., **63**, 130 (1965).
218. *Eberly P. E., Jr., Arey W. F.*, пат. США, 3126425 (1964).
219. *Fleck R. N., Wright C. G.*, пат. США 3114782 (1963).
220. *Eberly P. E.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **10**, 433 (1971).
221. *Петраева Г. С., Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И.*, ДАН СССР, **172**, 361 (1967).
222. *Domine D., Hay L.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 204.
223. *Collins J. J.*, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., **63**, 31 (1967).
224. *Leavitt F. W.*, Chem. Eng. Progr., **58**, 54 (1962).
225. *Peterson D. L., Helfferich F. G., Griep R. K.*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 217.
226. *Sameshima J., Hemmi H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **9**, 27 (1934).

ГЛАВА 9

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

В предыдущих главах рассматривались структура, физические и химические свойства многих синтетических и природных материалов этого класса. В настоящее время изучено более 30 структурных типов и известно по крайней мере столько же еще не изученных типов цеолитов. Следует заметить, что в промышленных целях применяется относительно небольшая группа этих соединений. Многие цеолиты получены только в лаборатории, и пока еще не ясно, в какой области их можно применить.

В данной главе описано промышленное получение наиболее важных цеолитов основных типов и рассмотрены основные их свойства. Промышленное применение молекулярных сит стимулировало интенсивные научные поиски, которые привели к открытию новых химических и структурных свойств цеолитов.

А. ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В настоящее время опубликовано считанное число работ (если, правда, не учитывать патентную литературу), где описываются способы получения цеолитов в промышленном масштабе [1]. Эти процессы можно разделить на 3 группы:

1. Получение цеолитов в виде кристаллических порошков высокой чистоты или таблеток из реакционноспособных алюмосиликатных гелей, или гидрогелей.

2. Получение цеолитов в виде порошков высокой чистоты или в виде таблеток, не содержащих связующего, из глинистых минералов, в частности каолина.

3. Получение цеолитов из других природных материалов.

Процессы 1 и 2 группы можно также использовать для получения продуктов, содержащих цеолит в качестве основного или примесного компонента в матрице из геля, глины или в матрице на основе глины (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Получение цеолитов

Характер процесса	Реагенты	Продукты
Синтез из гидрогелей	Реакционноспособные окислы	Высокочистые порошки
	Растворимые силикаты	Предварительно сформованный гель
	Растворимые алюминаты Гидроокись натрия	Цеолит в матрице из геля
Превращение глин	Сырой каолин Метакаолин	Порошки низкой и высокой степени чистоты
	Прокаленный каолин Растворимые силикаты Гидроокись натрия Хлористый натрий	Предварительно сформованные без связующего цеолиты высокой чистоты в матрице на основе глины
	Природный SiO_2 Глина, обработанная кислотой	Порошки низкой и высокой степени чистоты
Синтез из других видов сырья	Аморфные минералы Вулканическое стекло Гидроокись натрия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Цеолит на керамическом носителе, сформованный без связующего

Получение цеолитов из гидрогелей

В основу первого промышленного способа получения цеолитов положены результаты лабораторных синтезов с использованием аморфных гидрогелей (см. гл. 4). Типичными исходными веществами являются водные растворы силиката и алюмината натрия и гидроокиси натрия. В табл. 9.2 методы получения цеолитов из гидрогелей разбиты на 3 группы:

1. Процессы, в которых используются гомогенные гели, т. е. гидрогели, полученные из растворов растворимых реагентов.

2. Процессы, основанные на применении гетерогенных гидрогелей, полученных из реакционноспособных твердых Al_2O_3 или SiO_2, например из твердого аморфного порошка SiO_2.

3. Процессы, в которых реакционноспособный алюмосиликатный гель сначала формуют в таблетки и затем обрабатывают растворами алюмината натрия и гидроокиси натрия. В результате такой обработки внутри таблетки кристаллизуется цеолит. Данный метод не требует применения связующего и приводит к кри-

Таблица 9.2

Получение цеолитов из гидрогелей

Реагирующий гель	Реагенты	Цеолит	Литература
Гомогенный	Силикат натрия Алюминат натрия Гидроокись натрия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	A, порошок X, порошок Y, порошок	2—6 7, 8 9
Гетерогенный	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ Алюминат натрия Силиказоль Аморфный твердый SiO_2 Силикат натрия Гидроокись натрия	Морденит зеолон, порошок X, порошок Y, порошок	18 7 9—17
Предварительно сформованный	Алюминат натрия Аморфный SiO_2 Силикат натрия	A, предварительно сформованные шарики Y, предварительно сформованные шарики Морденит, предварительно сформованный Y в матрице из геля	19—23 24—26 27 28—30

сталлизации алюмосиликата в непрореагировавшей аморфной матрице. Использование такой аморфной матрицы, не содержащей связующего, весьма желательно, в частности в катализаторах крекинга.

Подобные способы получения цеолитов описаны в патентной литературе, больше всего в патентах США. Это, однако, не означает, что все предложенные процессы реализованы. В табл. 9.2 сравниваются приведенные в различных патентах данные о типах процессов, исходных веществах и образующихся цеолитах. На рис. 9.1 представлена фотография завода компании «Union Carbide» в Мобиле (штат Алабама) по производству молекулярных сит.

Технологическая схема процесса получения высокочистых кристаллических порошков цеолитов типа 4A, 13X и Y из реакционноспособных гидрогелей представлена на рис. 9.2.

На схеме показан тип используемого оборудования и характер исходных веществ. Приведен также типичный материальный баланс, химический состав (в молях окислов реагирующего геля)

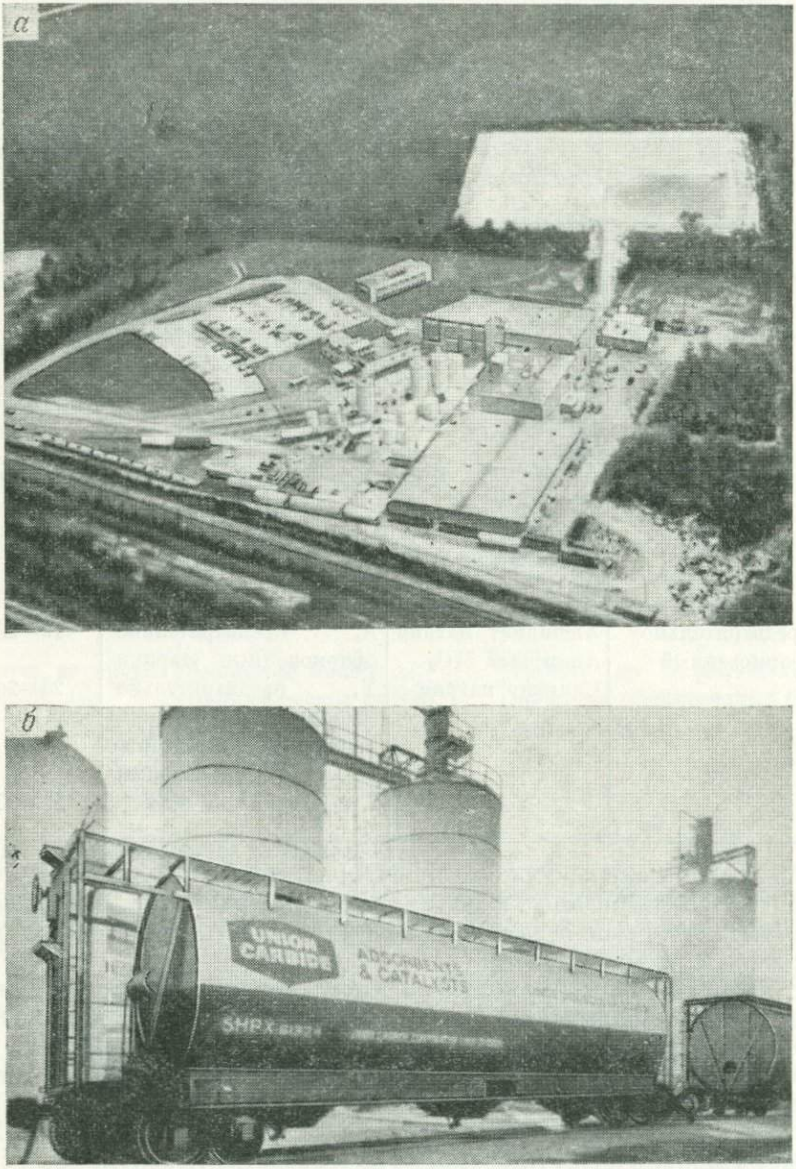


Рис. 9.1. Завод по производству молекулярных сит компании «Union Carbide» Мобиле (Алабама), США.

а — общий вид завода (с воздуха), *б* — вагоны с откидным дном для перевозки цеолитов в виде «пирога» с фильтра.

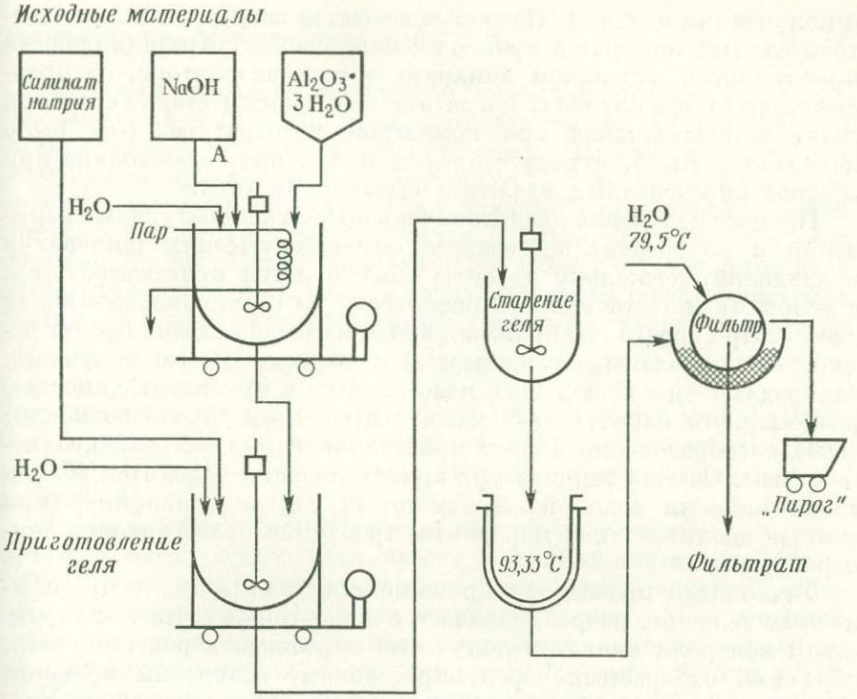


Рис. 9.2. Получение цеолитов из гидрогелей.

Исходные материалы	Вес в расчете на сухой продукт (для получения 1000 кг цеолита), кг		
	4 А	13 Х	Y
Силикат натрия (9,4% Na_2O, 28,4% SiO_2)	1350	2000	—
Порошок 95%-ного SiO_2	—	—	1450
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	575	500	340
Гидроокись натрия, 50%-ная	870	1600	1400
Вода	3135	7687	5300
Состав геля, моли			
Na_2O	2,04	4,09	4,0
Al_2O_3	1,0	1,0	1,0
SiO_2	1,75	3,0	10,6
H_2O	70	176	161

и полученные цеолиты. Исходные вещества загружаются в подготовительный аппарат в нужных соотношениях. Кристаллизация проводится в отдельном аппарате — кристаллизаторе, ей предшествует (в тех случаях, когда это необходимо) стадия старения геля, осуществляемая при комнатной температуре. Как было показано в гл. 4, стадия старения может быть необходима при синтезе определенных цеолитов высокой чистоты.

Процесс получения цеолитов очень прост в аппаратурном оформлении и не требует применения особенно высоких температур и давлений, поскольку цеолиты обычно легко кристаллизуются в условиях метастабильного равновесия из реакционноспособных смесей. При переходе к промышленным масштабам возникают определенные проблемы, связанные: а) с необходимостью получения однородных смесей больших масс веществ и б) с необходимостью равномерного нагрева этих масс, в противном случае возможны зародышеобразование и рост кристаллов нежелательной цеолитной фазы. Обычно температура кристаллизации находится вблизи точки кипения воды, но в некоторых случаях, например при синтезе цеолитов типа морденита, требуются более высокие температуры.

Технология проведения процесса кристаллизации в промышленных условиях разрабатывалась в лабораториях. Важным средством контроля является получение порошковых рентгенограмм образцов, отбираемых через определенные интервалы времени. Другими методами контроля качества образцов могут быть специальные адсорбционные измерения и химический анализ. По данным, полученным с применением комплекса методов контроля, можно судить о качестве и чистоте полученных цеолитов. После периода созревания суспензию кристаллов в маточном растворе фильтруют на ротационном фильтре (рис. 9.2). Окклюдированная осадком жидкость содержит значительные количества гидроокиси натрия или других щелочных гидроокисей, а также некоторый избыток двуокиси кремния. Эту жидкость удаляют, промывая осадок на фильтре водой. В некоторых случаях избыточную двуокись кремния в маточном растворе можно возвратить в цикл. Промывку проводят до тех пор, пока pH суспензии не достигнет ~9. Предназначенные для промышленного использования цеолиты обычно гранулируют или таблетируют тем или иным методом.

Для промышленного синтеза цеолита типа Y из гетерогенного гидрогеля в основном применяется то же оборудование. В емкость для получения геля двуокись кремния вводят в виде суспензии, которую предварительно приготавливают из твердой аморфной SiO_2. Чтобы получить цеолит в виде порошка высокой чистоты, в данном случае необходимо провести процесс старения геля при комнатной температуре. Гетерогенные гидрогели используются также при синтезе цеолита X и морденита (зеолон).

Получение цеолитов из глин (табл. 9.3)

Основным исходным материалом, используемым при производстве молекулярных сит из глин, является каолин. Обычно каолин дегидратируют, чтобы получить метакаолин. Причем дегидратация завершается прокаливанием на воздухе *. В зависимости от температуры прокаливания продукт в большей или меньшей степени пригоден для превращения в цеолит. Обычно используют 2 типа каолина — прокаленный при 550 °С и 925 °С [31]. В интервале температур 550—600 °С каолин дегидратируется (эндотермическая реакция) в метакаолин согласно следующему уравнению реакции:

$$2Al_2Si_2O_5(OH_4) \longrightarrow 2Al_2Si_2O_7 + 4H_2O. \qquad (9.1)$$

Теоретическая потеря веса в этом процессе составляет 13,95%. В дегидратированном алюмосиликате стехиометрическое отношение SiO_2 и Al_2O_3 точно соответствует необходимому для синтеза цеолита А.

Чтобы получить цеолиты с большим содержанием SiO_2, в реакционную смесь необходимо ввести дополнительные количества SiO_2. Метакаолин рентгеноаморфен, хотя и имеет остатки упорядоченной структуры. После прокаливания при 800 °С его плотность только на 1,52% меньше плотности исходного каолина вследствие уменьшения расстояния между слоями с 7,15 до 6,3 Å.

При повышении температуры прокаливания до 925 °С неустойчивый реакционноспособный метакаолин превращается в дефектную алюмокремневую шпинельную структуру (шпинельная фаза, аналогичная γ-Al_2O_3):

$$2Al_2Si_2O_7 \rightleftharpoons Si_3Al_4O_{12} + SiO_2. \qquad (9.2)$$

Эта фаза шпинели является кубической и устойчива в интервале 925—1075 °С. Реакция, происходящая по уравнению (9.2), приводит к образованию дополнительного моля SiO_2 в очень реакционноспособной форме. При еще более высокой температуре, 1050—1100 °С, шпинельная фаза переходит в муллит неопределенного состава; при этом выделяется SiO_2, который, по-видимому, является кристобалитом:

$$\underset{\text{шпинель}}{3Si_2Al_4O_{12}} \longrightarrow \underset{\text{муллит}}{2Si_2Al_6O_{13}} + \underset{\text{кристобалит}}{5SiO_2}. \qquad (9.3)$$

При еще более высоких температурах муллит и кристобалит сохраняют устойчивость. Суммарная реакция превращения каолина в муллит описывается следующим уравнением:

$$6Al_2Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow 2Si_2Al_6O_{13} + 8SiO_2 + 12H_2O. \qquad (9.4)$$

* Структурные и химические изменения каолина детально исследованы; см. гл. 2, разд. Е.

Поэтому 1000 г каолина, имеющего формульный вес 222, дадут 360 г SiO_2.

Процессы получения цеолитов из глин суммированы в табл. 9.3. Технологическая схема процесса получения цеолита в виде очень

Таблица 9.3

Получение цеолитов из глин

Тип процесса	Реагенты	Цеолит	Литература
Суспендирование порошка высокой чистоты	Гидроокись натрия	A	32—37
	Метакаолин	X	34, 37
	Силикат натрия	Y	37
	Аллофан		36
Кристаллизация in situ предварительно сформованных образцов с образованием очень чистых таблеток без связующего	Метакаолин	A	38—43, 78
	Гидроокись натрия	X	41, 42
	Силикат натрия	Y	41, 42
	Диатомитовая земля	Зеолон (морденит)	44
Частичное in situ превращение предварительно сформованных частиц с образованием цеолита в матрице на основе глины	Гидроокись натрия	X	45—48
	Метакаолин	Y	45, 46
	Прокаленный каолин		48—59
	Силикат натрия		
	Сырой каолин		

чистого порошка представлена на рис. 9.3. В качестве исходного продукта используется каолин, прокаленный при 550 °С. При получении цеолита А применяются только гидроокись натрия, прокаленный каолин и вода, которые смешиваются в емкости для получения геля. Перед кристаллизацией проводится процесс старения геля при комнатной температуре.

Прокаленный каолин является исходным материалом для получения нескольких цеолитов — типа А, X и Y [37]; причем в разработанных вариантах процесса достигается полное превращение глины в порошок цеолита высокой чистоты. Для кристаллизации цеолита типа X или Y в реакционную смесь необходимо ввести дополнительное количество SiO_2, чтобы отношение SiO_2/Al_2O_3 было более высоким. При получении цеолита Y с этой целью обычно добавляют силикат натрия. Введение неорганических солей увеличивает выход цеолита Y при синтезе из каолина [42]. Например, в реакционную смесь можно добавить NaCl в соотношении 2 моля NaCl на 1 моль Al_2O_3.

В ряде методов получения предварительно сформованных таблеток цеолитов без связующего в качестве исходного вещества

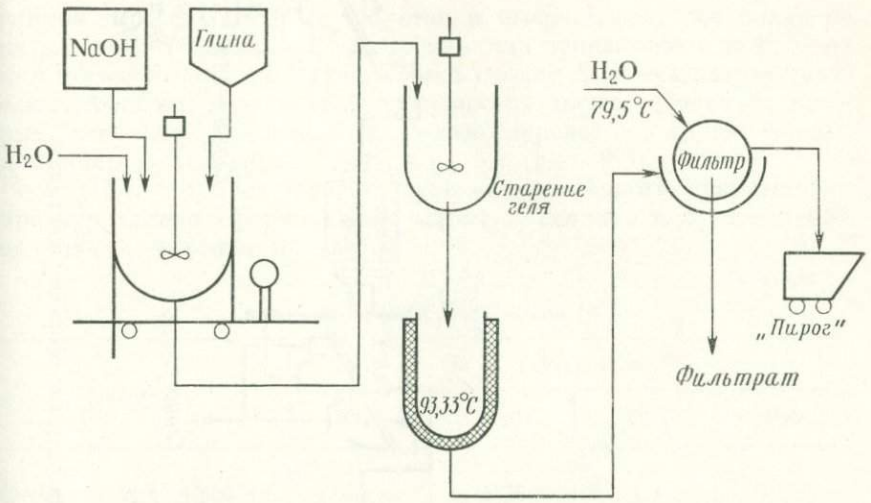


Рис. 9.3. Получение цеолита типа 4А с использованием глины.

Исходные вещества	Вес в расчете на сухой продукт (для получения 1000 кг 4 А), кг
Прокаленный каолин (44,8% Al_2O_3, 52,8% SiO_2)	800
Гидроокись натрия, 50%-ная	1100
Вода	3755
Состав реагентов, моли	
Na_2O	2,0
Al_2O_3	1,0
SiO_2	2,0
H_2O	70

применяется сырой каолин. Каолин формуют в таблетки или шарики, т. е. придают ему форму готового изделия, и превращают in situ в цеолит, обрабатывая растворами гидроокисей щелочных металлов. В одном из промышленных методов получения цеолитов А, X и Y в качестве исходного продукта используется таблетированный каолин. Если таким способом получают цеолит Y, в реакционную смесь целесообразно вводить хлористый натрий, так как это способствует кристаллизации [42]. На рис. 9.4 представлен один из вариантов технологической схемы процесса с предварительным формованием. Порошок кристаллического цеолита в виде отфильтрованной массы смешивают с прокаленной

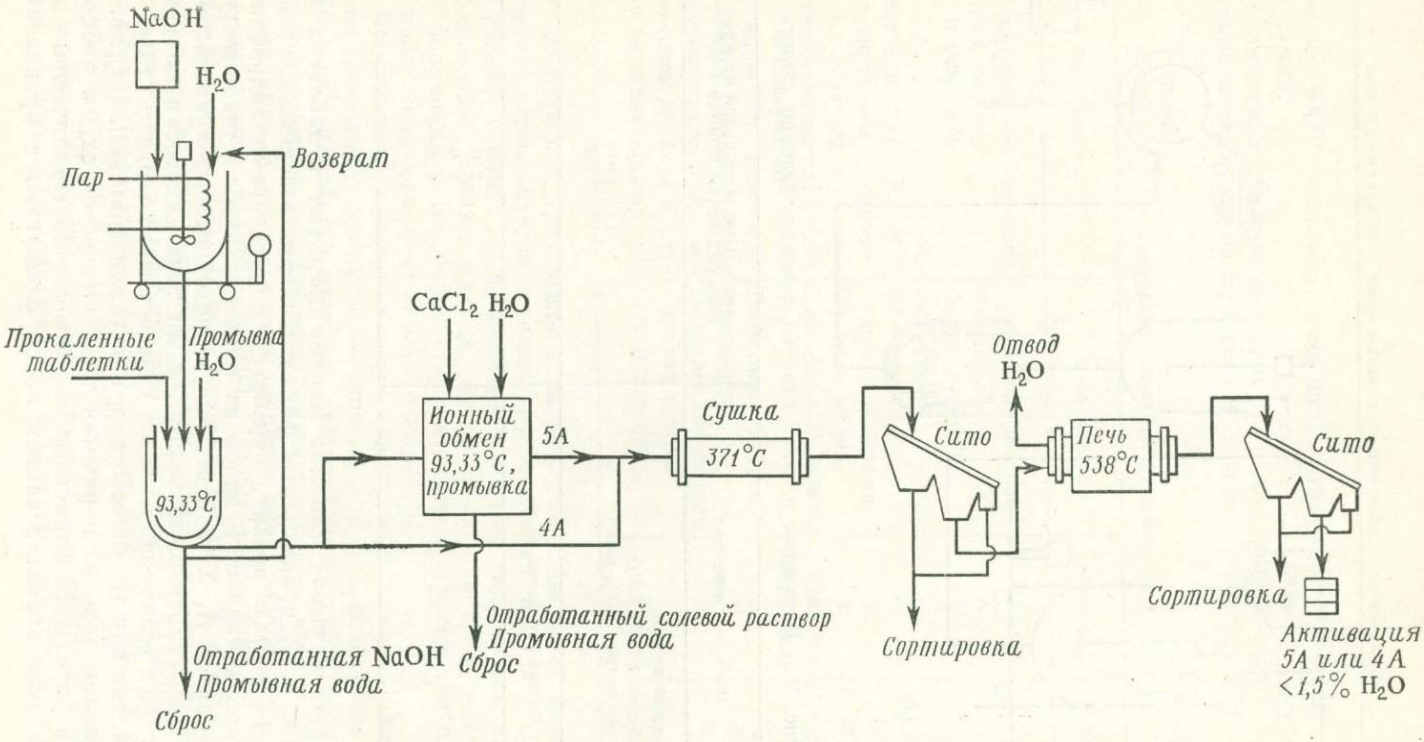


Рис. 9. 4. Получение цеолитов с использованием предварительно сформованной глины.

глиной, прессуют в виде таблеток и высушивают, как показано на рис. 9.8. Таблетки из сырого каолина прокаливают до получения метакаолина и кристаллизуют в цеолит А. В результате получают таблетки, содержащие по существу чистый цеолит А, который, используя ионный обмен, можно перевести в другие формы, например молекулярное сито типа 5А (рис. 9.4).

В табл. 9.3 представлены процессы частичного превращения предварительно сформованной массы в цеолит, т. е. получения цеолита в матрице из глины.

Таблица 9.4

Синтез цеолита Y из каолина [45]

Компоненты	Состав, моли			
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
Сатинтон № 1, 1,999 г		4,36	8,7	
Сатинтон № 2, 2,333 г		1,45	2,9	
20%-ный NaOH, 1200 мл	3,67			65
Общее число молей	3,67	5,81	11,6	65
Моли/Al_2O_3	0,765	1,00	2,42	14,3

В одном из рассматриваемых примеров каолин используют для изготовления продукта, содержащего около 75% цеолита типа Y [45]. Состав реакционной смеси приведен в табл. 9.4. Коммерческий каолин предварительно прокаливают до начала образования фазы муллита (коммерческое название препарата «сатинтон № 1»). Компоненты и состав реакционной смеси представлены в табл. 9.4. Полученный продукт содержит 75% цеолита состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3{,}43\ SiO_2$. Основываясь на суммарной стехиометрии, такой выход можно получить только, если весь SiO_2, содержащийся в реакционной смеси, войдет в структуру цеолита. При этом в реакционной смеси останется примерно 145 г Al_2O_3.

Кристаллизация цеолита Y in situ описана в работе [59]. В этом процессе «предшественник» цеолита получают из обычных реагентов типа тригидрата алюминия и аморфной двуокиси кремния. После старения смеси при комнатной температуре ее смешивают с каолином и формуют в таблетки, которые затем обрабатывают при примерно 100 °С в течение 24 ч. Цеолит при этом кристаллизуется в матрице из глины. Содержание цеолита мало и составляет обычно около 25%. Таким способом получают цеолитные связующие композиции, но используемые реагенты должны образовывать цеолиты в присутствии нереакционноспособного вещества матрицы типа кристаллического каолина.

Описан и другой процесс, который, по данным автора работы [48], приводит к образованию цеолитных частиц размером 50—200 мкм, пригодных для проведения реакций в кипящем слое. Суспензию, полученную из прокаленного каолина и раствора силиката натрия, сначала сушат распылением, в результате образуются частицы размером от 50 до 200 мкм. Полученные частицы подвергают старению в растворе гидроокиси натрия при комнатной температуре, а затем проводят кристаллизацию при 80—120 °С. Цеолит образуется in situ внутри частиц, которые в большинстве случаев сохраняют первоначальные размеры. По данным авторов, этот метод пригоден для получения цеолитов X и Y.

В работе [47] описан способ получения катализатора крекинга, содержащего цеолит X или Y в аммониевой или других ионообменных формах с поливалентными катионами металлов. Метод основан на частичном превращении глины в цеолит в результате гидротермальной обработки гидроокисью натрия. Из непрокаленного каолина получают продукт, содержащий 85% цеолита X или Y. Сначала глину обрабатывают концентрированным раствором гидроокиси натрия и силиката натрия в печи при температуре около 300 °С. Полученное твердое вещество размельчают и подвергают гидротермальной обработке водой при примерно 100 °С.

Часто желательно, чтобы в готовом продукте, например катализаторе крекинга, цеолит содержался в матрице. Этого можно достичь различными путями. Например, сначала достаточно чистый цеолитный компонент смешивают с подходящим для матрицы веществом, таким, как глина или аморфный алюмосиликатный гель. В других методах используется кристаллизация цеолита in situ в подходящем исходном материале типа глин, аморфной двуокиси кремния и различных алюмосодержащих соединений. Конечный продукт, полученный в результате такого частичного превращения, содержит соответствующее количество цеолитного компонента в матрице, например прокаленном каолине.

В патентной литературе описаны различные методы синтеза промышленных продуктов такого типа. Эти синтетические цеолиты в основном рекомендуется применять в катализаторах крекинга, в которых обычно цеолит содержится в количестве от 10 до 20%. В некоторых случаях каолин предварительно подвергают термической обработке при значительно более высоких температурах [55]. Каолин прокаливают в интервале 985—1010 °С, так что высокотемпературный экзотермический пик ДТА по существу не наблюдается и кристаллизации в муллит не происходит. Прокаленный каолин смешивают с гидроокисью натрия и водой в соотношении (по весу) 5 : 1 : 5 соответственно. Полученную массу, напоминающую по консистенции масло, подвергают старению без перемешивания при примерно 90 °С. При этом происходит частичное превращение каолина в цеолит типа фожазита. По данным

[55], отношение SiO_2/Al_2O_3 в цеолитном компоненте равно ~ 5. Количество цеолитного компонента, согласно рентгенографическим определениям, составляет 17%, а для некоторых случаев и выше. Соотношение SiO_2/Al_2O_3 лучше всего устанавливать рентгенографически.

Чтобы увеличить отношение SiO_2/Al_2O_3 в цеолите, в реакционную смесь вводят дополнительное количество двуокиси кремния в виде силиката натрия или лучше аморфной твердой SiO_2 [56, 57]. Каолин, прокаленный при 1000 °С, смешивают с водным раствором гидроокиси натрия и добавляют реакционноспособную SiO_2. Кристаллизация при 100 °С приводит к образованию цеолита Y с отношением SiO_2/Al_2O_3, равным 5 (если SiO_2 не добавляют, это отношение равно 4,3). В одном из примеров реакционная смесь прокаленного каолина и едкого натра имела следующий состав: $0{,}6\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 14{,}3\ H_2O$. Очевидно, что приведенный состав очень далек от стехиометрического, наблюдаемого в типичном цеолите Y: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3 - 6\ SiO_2 \cdot H_2O$. Однако продукт, полученный в форме твердого брикета, содержал около 42% цеолита Y с отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 5{,}1$. Это означает, что непрореагировавшее соединение является алюминатом натрия и почти вся двуокись кремния каолина содержится в цеолитном компоненте. Чтобы получить соответствующий катализатор крекинга, достаточно измельчить полученный твердый брикет и добавить силикат натрия, выполняющий роль связующего. Количество связующего составляет примерно 19% по отношению к исходной смеси. Таким образом, в конечном катализаторе крекинга добавленная SiO_2 составляет примерно 16%. Превращение в катализатор крекинга достигается ионным обменом, с этой целью тонкоизмельченный продукт обрабатывают раствором нитрата аммония.

Некоторые другие процессы

В табл. 9.5 представлены некоторые другие методы получения цеолитов. Как правило, они предполагают применение гетерогенных реакционных смесей и в ряде случаев природных источников SiO_2 и Al_2O_3. Кроме того, в качестве реагента используют аморфный природный алюмосиликат аллофан — основной глинистый компонент почв, образующихся из вулканических туфов. Аллофан имеет непостоянный химический состав: от $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ до $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2\ H_2O$. Соединение первого типа, как предполагают, построено из чередующихся цепочек тетраэдров SiO_4 и октаэдров AlO_6, причем обе цепочки сочленяются через общие атомы кислорода. При введении еще одной цепочки AlO_6 соотношение Si/Al меняется до $^1/_2$ [60].

Производство широкопористого морденита (коммерческое название зеолон) основано на гидротермальной обработке (175 °С, 24 ч)

Таблица 9.5

Некоторые процессы получения различных цеолитов

Характер шихты	Реагенты	Цеолит	Литература
Гетерогенный гель	Прокаленный и обработанный кислотой диатомит, алюминат натрия	Y, порошок	61
Гетерогенный гель — превращение каолина с затравкой	Метакаолин, гидрогель	Y, порошок	62
Гетерогенный гель	Прокаленный и обработанный кислотой метакаолин, гидроокись натрия	Y, порошок	63, 64
Смешанный гетерогенный гель	Природный кремнезем, например диатомит, вулканическое стекло	Морденит (зеолон)	65
Гетерогенный гель, смешанный с сырой глиной	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, аморфная двуокись кремния, гидроокись натрия, сырой каолин	Y, в матрице из глины	59
Керамика, пропитанная гидрогелем	Силикат натрия, алюминат натрия, гидроокись натрия, α-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	Типа A или X на керамическом носителе	66, 76

реакционной смеси, приготовленной из алюмината натрия и различных типов аморфной SiO_2, например диатомитовой земли или пемзы — вулканического стекла. Давление создается насыщенными парами воды при температуре синтеза.
Водородную форму морденита, H-зеолон, получают из натриевой формы обработкой соляной кислотой при комнатной температуре [65].

Для производства из каолина цеолита, обогащенного двуокисью кремния, например Y, процесс видоизменяют. Обычно каолин с отношением SiO_2/Al_2O_3, равным 2, непригоден для получения высококремнеземного цеолита Y, например $SiO_2/Al_2O_3 = 5$. Правда, частичное превращение может произойти, но полное превращение в чистый продукт невозможно. Соотношение компонентов в реакционной смеси должно соответствовать требуемому, поэтому необходимо удалить часть Al_2O_3 или ввести дополнительное количество SiO_2, например в виде аморфной SiO_2.

Прокаленный каолин можно сначала обработать минеральной кислотой с тем, чтобы в каолине повысилось содержание SiO_2 [63]. В литературе описан процесс получения цеолита Y из прокаленного каолина, обработанного соляной кислотой. Обработка активированной или прокаленной глины соляной кислотой удаляет Al_2O_3, при этом образуется реакционноспособное вещество с повышенным содержанием SiO_2, вплоть до SiO_2/Al_2O_3, равного 20/1. Такой материал можно использовать как источник SiO_2 при получении цеолита Y обычным промышленным методом при 100 °С.

В одном из процессов метакаолин в качестве затравки вносят небольшое количество аморфного алюмосиликата в виде суспензии с размером частиц менее 0,1 мкм. Аморфную алюмосиликатную затравку получают 16-часовым старением смеси силиката натрия и алюмината натрия при комнатной температуре. Суспензию метакаолина и силиката натрия добавляют к раствору гидроокиси и силиката натрия, который в качестве затравки содержит аморфный алюмосиликат. Обычно при 100 °С кристаллизация заканчивается через 18—36 ч, и при этом образуется цеолит с отношением SiO_2/Al_2O_3 от 4,9 до 5,9. Однако, что́ происходит в отсутствие затравки аморфного алюмосиликата, выяснить не удалось [62]. Для получения цеолита Y можно использовать диатомитовый силикагель. Диатомит сначала промывают соляной кислотой и прокаливают 2 ч при 430 °С. Полученный материал используется в обычной комбинации с гидроокисью натрия и алюминатом натрия. В работе [61] приведено типичное соотношение реагентов, приводящее к образованию цеолита Y: $3{,}6\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot 97\ H_2O$.

При получении цеолита типа морденита предпочтительнее использовать аморфный алюмосиликат, который получают из растворимого стекла ($SiO_2/Na_2O = 3{,}2$) и сульфата алюминия. Хотя осадок алюмосиликата обычно промывают, чтобы удалить образовавшийся сульфат натрия, такая промывка не обязательна. Кристаллизация смеси в морденит в гидротермальном режиме (300 °С, 87 атм) заканчивается через 15 ч. Отношение SiO_2/Al_2O_3 в исходной реакционной смеси колеблется от 9 до 13. Описано также непосредственное получение таблетированного морденита. Пасту аморфного алюмосиликата экструдируют, сформованные частицы сушат, прокаливают при 600 °С и затем подвергают 15-часовой гидротермальной обработке при 300 °С [27].

Превращение природных цеолитов в промышленные продукты

По-видимому, наиболее интенсивное использование природных цеолитов для получения промышленных продуктов организовано в Японии. В этой стране имеются пригодные для разработки месторождения двух природных цеолитов — морденита и клиноптило-

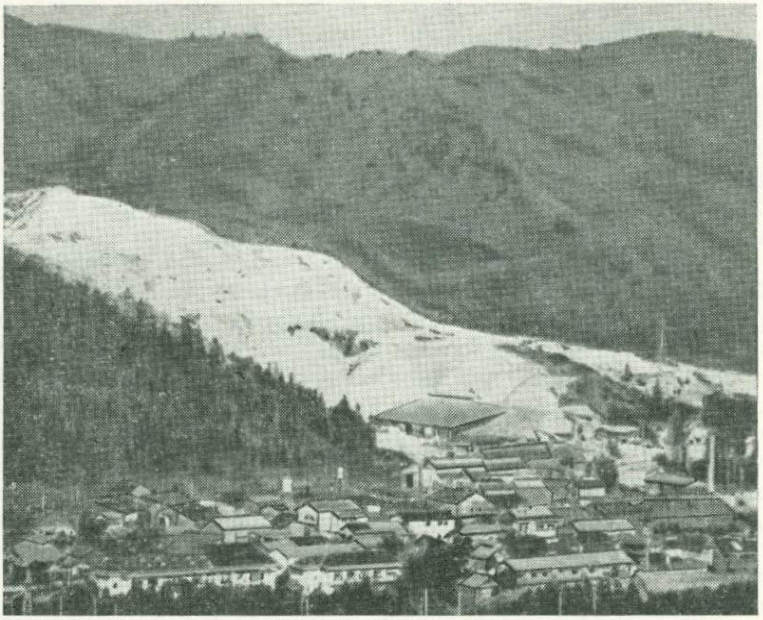


Рис. 9.5. Залежи природных цеолитов и завод по их переработке в Итагайя, Япония.

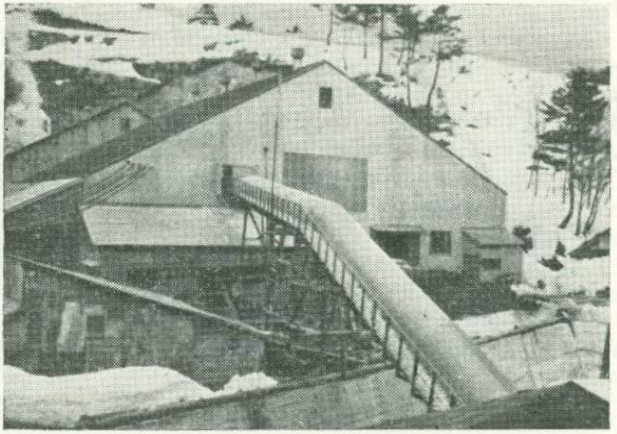


Рис. 9.6. Завод по производству цеолитов в Итагайя, Япония.

лита. По имеющимся данным [68], производство цеолитов в Японии составляет 5000—6000 т в месяц. Природные цеолиты используются в следующих направлениях: а) при приготовлении бумаги, б) в адсорбционных процессах разделения воздуха, в) в качестве осушителей, г) в качестве добавки в почву вместе с удобрениями, д) в качестве почвенных кондиционеров — используется способность цеолитов к ионному обмену с питательными веществами почвы, е) как дезодоранты на птицефермах и животноводческих фермах, ж) для выделения радиоактивных отходов, з) в качестве носителей токсичных материалов и как адсорбенты токсичных газов.

О местоположении залежей цеолитов в Японии уже говорилось в гл. 3. В Итагайе, где работает завод химической компании «Zieglite», основной минерал (богатый калием клиноптилолит) залегает в виде мощного слоя белого туфа толщиной около 250 м (рис. 9.5). Это одно из самых больших месторождений содержит около 500 000 т цеолита. Большая часть минерала добывается шахтным способом и доставляется на завод, где цеолит размалывается, высушивается и измельчается в порошок, который рассеивается на три фракции в зависимости от размера частиц (рис. 9.6, 9.7).

Б. ТАБЛЕТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА

Предназначенные для применения в адсорбционных процессах кристаллы цеолита высокой чистоты формуют в агломераты, обладающие высокой прочностью и устойчивостью к истиранию. Методика формования кристаллических порошков предполагает использование неорганических связующих, например глины, добавляемых к увлажненному порошку цеолита [77]. Смесь глины с цеолитом формуется в цилиндрические таблетки или шарики, которые затем прокаливают, чтобы повысить их механическую прочность (рис. 9.8). В качестве связующего обычно используют глины типа каолина; сообщается [69] также о применении металлических порошков. Используя горячее прессование, цеолиты можно формовать и без связующего. Под действием высоких давлений и температур кристаллы цеолита могут самоспрессоваться в таблетки чистого цеолита. Хотя этот метод распространен в лабораториях, он не нашел широкого применения в промышленности.

Третий метод заключается в получении монокристаллов цеолита достаточно больших размеров. Разработаны методики получения монокристаллов цеолитов размером до 100 мкм; промышленного значения эти процессы не имеют. Однако монокристаллы цеолитов такого размера могут быть пригодны для проведения адсорбционных процессов с псевдоожиженным слоем катализатора.

Во многих случаях весьма важным фактором является устойчивость таблеток к механическому истиранию, поскольку она

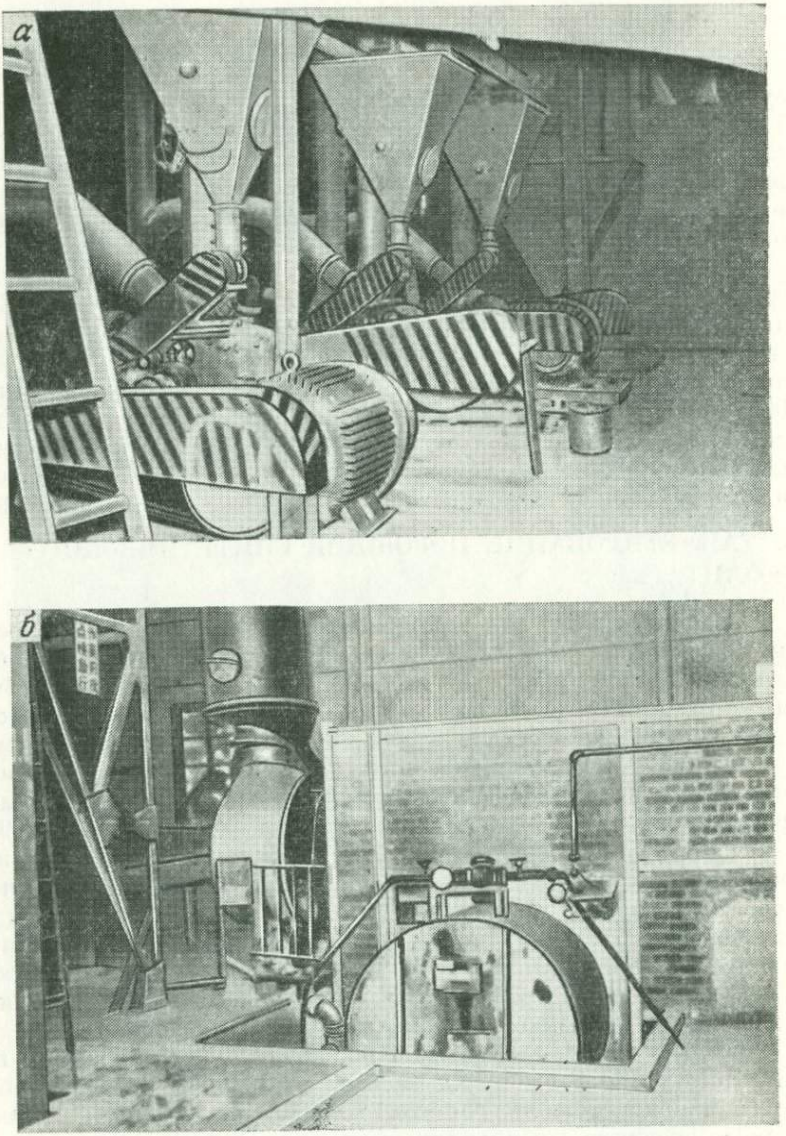


Рис. 9.7. Шаровая мельница для размола природных цеолитов (*а*) и вращающаяся печь для сушки цеолитов (*б*).

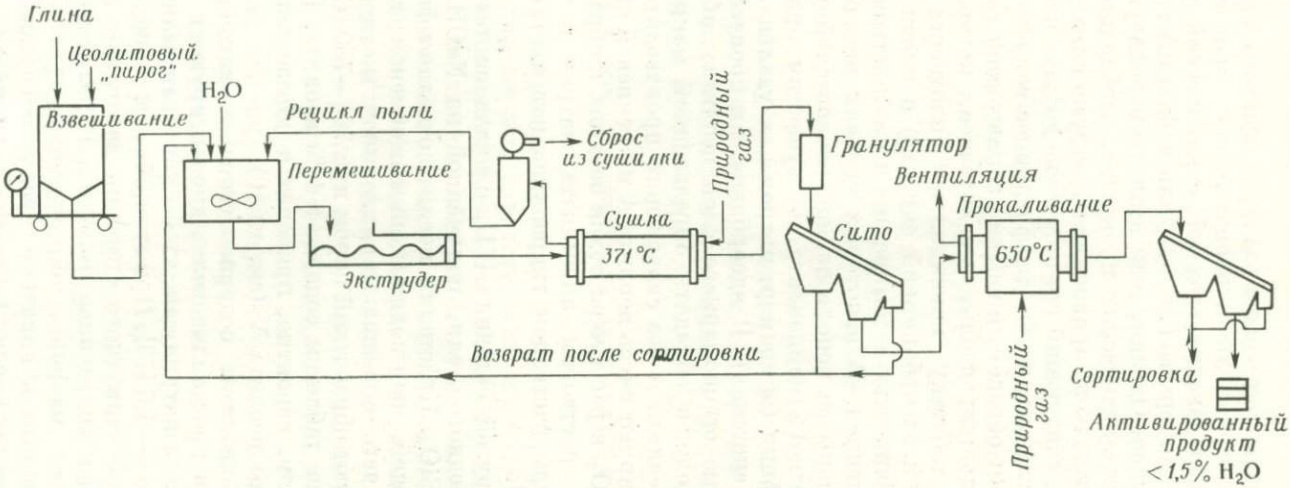


Рис. 9.8. Процесс таблетирования.

определяет длительность использования цеолитов в адсорбционных процессах и, следовательно, экономичность процессов.

Получить обладающие высокой механической устойчивостью к истиранию агломераты (шарики или таблетки) цеолита со связующим не трудно. Однако, если цеолиты используются в адсорбционных или каталитических процессах, необходимо, чтобы присутствие связующего не приводило к диффузионным осложнениям. Следовательно, связующий компонент не должен изменять макропористость настолько, чтобы диффузионное сопротивление увеличивалось. Таким образом, проблема заключается в подборе оптимальной комбинации цеолит — связующее, которая позволила бы получить таблетку максимальной плотности (и, следовательно, высокой адсорбционной емкости) с максимальной механической устойчивостью к истиранию и минимальным диффузионным сопротивлением. В некоторых случаях методы применения цеолитов основаны на использовании равновесной адсорбционной емкости цеолитного компонента по существу при бесконечном времени адсорбции (например, патрон для удаления следов воды в криогенных системах). В адсорбционных процессах, включающих применение стационарного слоя цеолита, таблетированный конгломерат должен обладать определенной макропористостью.

Таблетки цеолита А без связующего производятся следующим путем. Гранулируют смесь цеолита А и кремневой кислоты, содержащую 15% SiO_2 в расчете на сухой остаток, и обрабатывают гранулы сначала раствором алюмината натрия в течение суток на холоду, затем раствором гидроокиси натрия несколько часов при 80 °С [70].

Согласно другой методике [71], сначала синтезируют цеолит из системы водного геля, полученной из NaOH, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и коллоидной SiO_2. Кристаллы цеолита отделяют фильтрованием, промывают водой, переводят ионным обменом в аммониевую форму, после чего смешивают с каолином, который несколько часов активируют обработкой паром при 700—750 °С. Полученные активированные таблетки содержат 10% цеолита. В этом случае активация паром, вероятно, приводит к образованию стабилизированной формы цеолита Y (см. гл. 6).

Суспензию цеолита, содержащегося в маточном растворе, из которого его кристаллизовали, диспергируют в подкисленном растворе силиката натрия так, чтобы конечная величина pH была равна примерно 4—4,5 [73]. При этом образуется силикатный гель, который после 30-минутного старения добавляют к смеси сульфата алюминия и гидроокиси аммония. В результате образуется алюмосиликатная матрица, окружающая кристаллы цеолита. Содержание цеолита в конечном продукте составляет примерно 10%, причем цеолит входит в аморфную силикагельную матрицу, состоящую на 92,5% из SiO_2 и на 7,5% из Al_2O_3. Можно провести

дополнительную ионообменную обработку цеолита, находящегося внутри матрицы.

Авторы работы [74] получили цеолит Y, распределенный (10%) в аморфной силикагельной матрице. С этой целью приготавливали суспензию цеолита в гидрогеле, полученном подкислением силиката натрия до pH 4,3, доводили pH смеси до 3,7, проводили 6-часовое старение и сушили распылением. В работе [75] описывается система, предназначенная для использования в качестве катализатора, содержащего цеолит Y в матрице из аморфной SiO_2. После кристаллизации цеолита маточный раствор подкисляют раствором силиката натрия до pH смеси 4,0—4,5. Образовавшуюся массу сушат распылением. Цеолит путем ионного обмена переводят в аммониевую форму.

Систему цеолит — глина можно получать и в виде сферических частиц [76]. Такие агломераты образуются при сухом смешении порошков глины и цеолита во вращающемся барабане с последующим добавлением определенного количества воды. Сферические частицы образуются в процессе беспорядочного движения массы в барабане. Поверхность таких частиц в дальнейшем можно сделать более прочной, если пропитать их раствором силиката, высушить и затем прокалить.

В. СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

В табл. 9.6 представлены выпускаемые в промышленном масштабе молекулярные сита и родственные им материалы. Все они сгруппированы согласно основным типам цеолитов, рассмотренным в гл. 2. В таблице приведены следующие основные характеристики: указан основной катион в структуре, даны размеры пор и частиц, типичные величины насыпного веса, прочность таблетки на раздавливание и адсорбционная способность по воде. В большинстве случаев содержание воды в продукте не достигает 1,5—2,5%, однако некоторые материалы продаются в виде полностью гидратированных кристаллических порошков. Емкость по воде (предпоследняя колонка таблицы) является полной адсорбционной емкостью активированного образца. В тех продуктах, в которых имеется связующее в количестве около 20% активированного образца, емкость по воде составляет примерно 80% емкости порошка чистого кристаллического цеолита.

Связующее влияет на адсорбционные и другие свойства промышленных продуктов в результате образования системы макропор, однако обычно оно действует как разбавитель.

Хотя детальные сведения о распределении объема пор в таблетках молекулярных сит отсутствуют, некоторые типичные результаты для каждого данного случая представлены в табл. 9.7

Таблица 9.6

Промышленные молекулярные сита

Продукт	Структурный тип	Основной катион	Размер пор, Å	Частицы: вид	Частицы: размер, мм	Насыпной вес, г/см³	Прочность на раздавливание, кг	Содержание воды, %	Емкость по воде, %	Литература
Тип 3А, Линде	А	K^+	3	Таблетки	1,6	0,64	2,9	<1,5	20	80 (F21A)
					3,2	0,64	6,6	<1,5	20	
				Порошок	<10 мкм			<2,5	23	
Тип 4А, Линде	А	Na^+	4	Таблетки	1,6	0,66	4,8	<1,5	22	80 (F22)
					1,46—1,97					
				Таблетки	3,2	0,66	9,5	<1,5	22	
					2,92—3,43					
					14×30 меш	0,64		<1,5	22	
					0,59—1,41					
				Шарики	8×12 меш	0,67	3,1	<1,5	22	
					1,62—2,38					
				Шарики	4×8 меш	0,64	8,2	<1,5	22	
					2,30—4,75					
				Порошок	<10 мкм			<2,5	28,5	
Тип 4А-30, Линде	А	Na^+	4	Таблетки	1,6	0,8	9,1		25	80 (F3206)
					1,46—1,97					
Тип 4А-ХН-2, Линде	А	Na^+	4	Шарики	8×12 меш	0,082	4,5			80 (F2309)
				Шарики	4×8 меш	0,77	8,6			
				Таблетки	1,6	0,72	2,6	<1,5	21,5	
Тип 5А, Линде	А	Ca^{2+}	5		1,46—1,97					
				Таблетки	3,2	0,72	5,7	<1,5	21,5	
					2,92—3,43					
				Порошок	<10 мкм			<2,5	28	80 (F2184B)
Тип 10Х, Линде	Х	Ca^{2+}	8	Таблетки	1,6	0,64	4,1	<1,5	31,6 [а]	
					1,46—1,97					
				»	3,2	0,64	10,0	<1,5	31 [а]	
					2,92—3,43					
				Порошок	<10 мкм			<2,5	35 [а]	80 (3097)
Тип 13Х, Линде	Х	Na^+	10	Таблетки	1,6	0,61	5,5	<1,5	28,5 [б]	
					1,46—1,97					
				»	3,2	0,61	11,4	<1,5	28,5	
				Порошок	<10 мкм			<2,5	34	80 (F23)
Тип AW-300, Линде	Морденит	Na^+	4	Таблетки	1,6	0,89			10	
					3,2					80 (F2308)
Тип AW-500, Линде	Шабазит	Na^+, Ca^{2+}	5	»	1,6	0,73			11	
					3,2					
SK40, Линде	Y	Na^+		Порошок	1—2 мкм					
				Экструдат	3,2—6,4	0,61	13,6			80 (F-10)
SK41, Линде	Y	NH_4^+		Порошок	1—2 мкм					80 (F-4)
SK45, Линде	L	K^+		Порошок	5—10 мкм			33		80 (F2988)
SK120, Линде	Y	Редкоземельные катионы, 0,5% Pd		Экструдат	3,2	0,61—0,72	6,8			80 (F12)
SK500, Линде	Y	Редкоземельные катионы		Экструдат	3,2—6,4	0,61—0,72				80 (F-15)
Зеолон-100, Нортон	Морденит	Na^+	7	Порошок	5—12 мкм	0,64			14	81 (Z-50)
		H^+	8—9		5—12 мкм	0,67			15	
Зеолон-200, Нортон	»	H^+	8—9	Экструдат	3,2	0,61			12	81 (Z-50)
					1,6					
Зеолон-300, Нортон	»	Смешанная форма	3—4	Экструдат	3,2	0,77			5,5	81 (Z-50)
					1,6					

Продолжение табл. 9.6

Продукт	Структурный тип	Основной катион	Размер пор, Å	Частицы		Насыпной вес, г/см³	Прочность на раздавливание, кг	Содержание воды, %	Емкость по воде, %	Литература
				вид	размер, мм					
Зеолон-500, Нортон	Шабазит, Эрионит	Смешанная форма	4—5	Экструдат	3,2	0,75[а]			13,5	81 (Z-50)
Зеолон-900, Нортон	Морденит	Na^+	7	Экструдат	3,2 1,6	0,64			10	81 (Z-50)
		H^+		Без связующего	20—50 меш					
			8—9	Экструдат	3,2 1,6 20—50 меш	0,72			11	81 (Z-50)
Тип 3А, Дэвисон	А	K^+	3	Шарики	8—12 меш	0,74	3,2	1,5	21	82
					4—9 меш	0,74	5,0	1,5	21	82
				Порошок	3—5 мкм	0,51	—	1,5	23	82
Тип 4А, Дэвисон	А	Na^+	4	Шарики	8—12 меш	0,70	3,2	1,5	23	82
					4—8 меш	0,70	5,0	1,5	23	82
				Гранулы	14—30 меш			1,5	23	82
				Шарики	10—16 меш			1,5	23	82
				Порошок	3—5 мкм	0,48		1,5	28,5	82
Тип 5А, Дэвисон	А	Ca^{2+}	5	Шарики	8—12 меш	0,7	3,2	1,5	21,7	82
					4—8 меш	0,7	5,0	1,5	21,7	82
					20—50 меш	0,7		1,5	21,7	82
				Порошок	3—5 мкм	0,48		1,5	28	82
Тип 13Х, Дэвисон	Х	Na^+	10	Шарики	8—12 меш	0,69	2,7	1,5	29,5	82
					4—8 меш	0,69	4,5	1,5	29,5	82
				Порошок	3—5 мкм	0,48		1,5	36,00	82

[а] Число граммов H_2O на 100 г активированного адсорбента при 25 °С и 25 мм рт. ст.
[б] Число граммов H_2O на 100 г активированного адсорбента при 25 °С и 17,5 мм рт. ст.

Таблица 9.7

Распределение объема пор в таблетке молекулярного сита

	Таблетка диаметром 1,6 мм, %	Таблетка диаметром 3,2 мм, %
Внутрикристаллитный объем	28,1	28,8
Межкристаллитный объем	33,4	31,5
Твердая часть кристалла	29,2	30,1
Твердая часть связующего	9,3	9,6
	100,0	100,0

Таблица 9.8

Распределение объема пор в упакованном слое из таблеток молекулярного сита [a]

	Слой упакован таблетками диаметром 1,6 мм, %	Слой упакован таблетками диаметром 3,2 мм, %
Внутрикристаллитный объем	19,1	19,6
Межкристаллитный объем	22,7	21,4
Объем между таблетками	32,0	32,0
Твердая часть кристалла	19,9	20,5
Твердая часть связующего	6,3	6,5
	100,0	100,0

[a] В расчете на слой, в котором доля объема между таблетками равна 0,32.

и 9.8. В табл. 9.7 для одной таблетки типичного цеолита показано распределение объема пор, приходящегося как на сами кристаллы, так и на пространство между ними. Этот объем вместе с долей объема, занятой каркасом кристалла цеолита и твердым связующим, принят за 100%.

Если такие таблетки упакованы в стационарном слое, то типичное распределение объемов пор представлено в табл. 9.8. И в этом случае анализ проведен с учетом двух типов объемов: объема пор в данной таблетке и объема между таблетками в упакованном слое. Например, для таблеток диаметром 1,6 мм полный объем пор составляет 74 об. % объема упакованного слоя.

Характерные физические свойства молекулярного сита типа 5А, полученного в виде таблеток размером 1,6 и 3,2 мм, приведены в табл. 9.9, а на рис. 9.9 показаны кривые распределения, полученные для большого числа таблеток (двух размеров) этого моле-

Таблица 9.9

Характерные физические свойства таблеток молекулярного сита 5А

Физические свойства	Единицы измерения	Таблетка диаметром 1,6 мм	Таблетка диаметром 3,2 мм
Плотность таблетки	г/см^3	1,12	1,15
Насыпной вес в начально упакованном слое	г/см^3	0,695	0,715
Насыпной вес в устоявшемся слое	г/см^3	0,76	0,78
Доля внешнего объема в начально упакованном слое	—	0,38	0,38
Доля внешнего объема в устоявшемся слое	—	0,32	0,32
Средняя толщина таблетки	см	0,27	0,53
Распределение таблеток по толщине	—	См. рис. 9.9	
Средний диаметр таблетки	см	0,16	0,32
Среднее отношение высоты к диаметру	—	1,72	1,63
Величина внешней поверхности таблеток	см^2/см^3	21,6	12,2
Эффективный диаметр частицы (на основе формулы Эргана)	см	0,185	0,37
Эффективный диаметр частицы (предполагается, что частица имеет форму сферы, поверхность которой равна внешней поверхности частицы)	см	0,237	0,474
Теплоемкость	кал/г·°С	См. рис. 9.10	

кулярного сита. В качестве параметра при построении кривых распределения взята высота таблетки. В каждом случае отношение средней высоты к диаметру равно примерно 1,6—1,7. Теплоемкость таблеток молекулярных сит важна при рассмотрении адсорбционных процессов, и на рис. 9.10 дана типичная кривая зависимости теплоемкости от температуры для таблеток молекулярного сита 5А. Теплоемкость рассчитана из значений энтальпии, полученных в интервале от 0 до 300 °С [79]. Образец сначала полностью дегидратируют в течение 12 ч при 350 °С и давлении от 0 до 1 мм рт. ст.

Плотность таблеток молекулярных сит определена методом вытеснения ртути из калиброванного объема. Доля внешнего объема в упакованном слое определялась непосредственно из величины насыпного веса и плотности. Доля внешнего объема ε дается

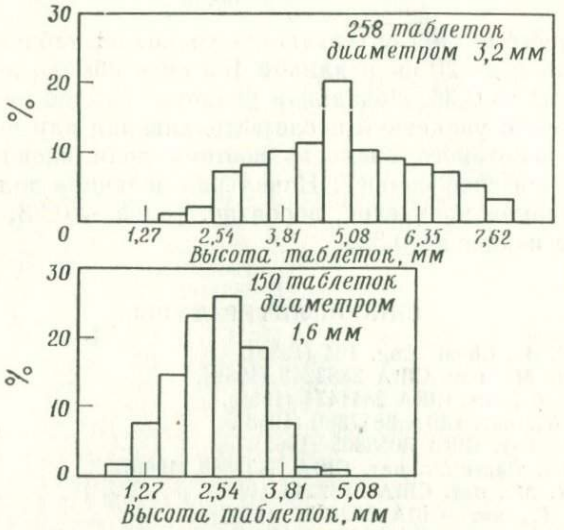


Рис. 9.9. Типичные кривые распределения таблеток цеолитов типа 5А по высоте.

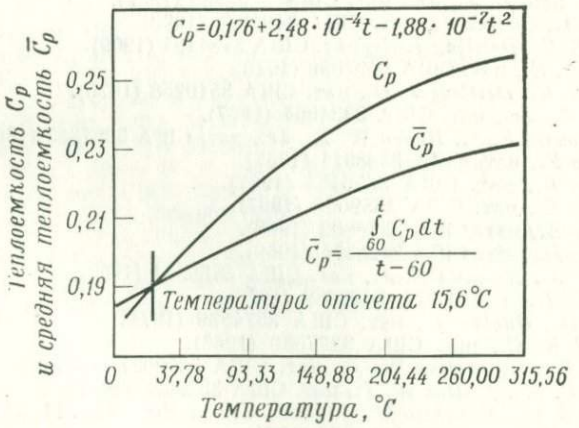


Рис. 9.10. Теплоемкость таблеток цеолита типа 5А.

уравнением

$$\varepsilon = 1 - \frac{\text{Насыпной вес}}{\text{Плотность}}.$$

Доля внешнего объема определяется упаковкой таблеток в колонках диаметром до 20 см и длиной 150 см и обычно лежит в пределах от 0,32 до 0,36. Начальная упаковка обычно менее плотная по сравнению с упаковкой после встряхивания или после работы в течение некоторого времени, поэтому доля внешнего объема в устоявшемся слое меньше. Начальная величина доли внешнего объема в упакованном слое, вероятно, равна $\sim 0{,}38$, а в устоявшемся слое падает до 0,32.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Labine R. A.*, Chem. Eng. 104 (1959).
2. *Milton R. M.*, пат. США 2882243 (1959).
3. *Sensel E. E.*, пат. США 2841471 (1958).
4. *Estes J. H.*, пат. США 2847280 (1958).
5. *Weber H.*, пат. США 3058805 (1962).
6. *Michel M.*, *Paper D.*, пат. США 3433588 (1969).
7. *Milton R. M.*, пат. США 2882244 (1959).
8. *Kerr G. T.*, пат. США 3321272 (1967).
9. *Breck D. W.*, пат. США 3130007 (1964).
10. *McDaniel C. V.*, *Maher P. K.*, пат. США 3264059 (1966).
11. *Robson H. E.*, пат. США 3343913 (1967).
12. *McDaniel C. V.*, *Maher P. K.*, *Wahter W. E.*, пат. США 3374058 (1968).
13. *Ciric J.*, *Reid L. J.*, *Jr.*, пат. США 3433589 (1959).
14. *Domine D.*, *Quobex J.*, пат. США 3481699 (1969).
15. *Hindin S. G.*, *Dettling J. C.*, пат. США 3484194 (1969).
16. *Jenkins E. E.*, пат. США 3492090 (1970).
17. *Hindin S. G.*, *Dettling J. G.*, пат. США 3510258 (1970).
18. *Reid L. J.*, *Jr.*, пат. США 3334964 (1967).
19. *Dzierzanowski F. J.*, *Haden W. L.*, Jr., пат. США 3094383 (1963).
20. *Michalko E.*, пат. США 3348911 (1967).
21. *Michalko E.*, пат. США 3356451 (1967).
22. *Michalko E.*, пат. США 3359068 (1967).
23. *Michalko E.*, пат. США 3386802 (1968).
24. *Michalko E.*, пат. США 3428574 (1969).
25. *Plank C. J.*, *Rosinski E. J.*, пат. США 3459501 (1969).
26. *Vesely K. D.*, пат. США 3492089 (1970).
27. *Domine D.*, *Quobex J.*, пат. США 3574539 (1971).
28. *Hansford R. C.*, пат. США 3227660 (1966).
29. *Gladrow E. M.*, *Mattox* W. *J.*, пат. США 3329627 (1967).
30. *Gladrow E. M.*, *Mattox W. J.*, пат. США 3329628 (1967).
31. *Brindley G. W.*, *Nakahira M.*, J. Amer. Ceram. Soc., 42, 311, 314, 319 (1959).
32. *Sensel E. E.*, пат. США 3009776 (1961).
33. *Howell P. A.*, пат. США 3114603 (1963).
34. *Maher P. K.*, пат. США 3185544 (1965).
35. *Maher P. K.*, *Nealon E. J.*, пат. США 3205037 (1965).
36. *Veda T.*, *Sato K.*, *Nakamura Y.*, пат. США 3535075 (1970).
37. *Howell P. A.*, *Acara N. A.*, *Towne M. K.*, *Jr.*, англ. пат. 980891 (1965).
38. *Haden W. L.*, *Jr.*, *Dzierzanowski F. J.*, пат. США 2992068 (1961).
39. *Haden W. L.*, *Jr.*, *Dzierzanowski F. J.*, пат. США 3065054 (1962).

40. *Haden W. L., Jr., Dzierzanowski F. J.*, пат. США 3100684 (1963).
41. *Taggart L. L., Ribaud G. L.*, пат. США 3119659 (1964).
42. *Howell P. A., Acara N. A.*, пат. США 3119660 (1964).
43. *Eichorn E., Garrison L. G.*, пат. США 3370917 (1968).
44. *Whittemore O. J., Jr.*, пат. США 3445184 (1969).
45. *Haden W. L., Dzierzanowski F. J.*, пат. США 3338672 (1967).
46. *Haden W. L., Dzierzanowski F. J.*, пат. США 3367886 (1968).
47. *Plank C. J., Rosinski E. J.*, пат. США 3431218 (1969).
48. *McDaniel C. V., Maher P. K.*, пат. США 3472617 (1969).
49. *Haden W. L., Jr., Dzierzanowski F. J.*, пат. США 3367847 (1968).
50. *Haden W. L., Jr., Dzierzanowski F. J.*, пат. США 3391994 (1968).
51. *Haden W. L., Jr., Dzierzanoswki F. J.*, пат. США 3433587 (1969).
52. *Lapides J. S., McEvoy J. E.*, пат. США 3458454 (1969).
53. *Haden W. L., Jr., Dzierzanowski F. J.*, пат. США 3503900 (1970).
54. *Haden W. L., Jr., Dzierzanowski F. J.*, пат. США 3506594 (1970).
55. *Flank W. H.*, пат. США 3515511 (1970).
56. *Flank W. H.*, пат. США 3515680 (1970).
57. *Flank W. H.*, пат. США 3515681 (1970).
58. *Flank W. H., McEvoy J. E., Mills G. A.*, пат. США 3515681 (1970).
59. *McEvoy J. E.*, пат. США 3450645 (1969).
60. *Wada K.*, Amer. Mineral, **52**, 690 (1970).
61. *Young D. A.*, пат. США 3341284 (1967).
62. *McDaniel C. V., Duecker H. C.*, пат. США 3574538 (1971).
63. *Howell P. A.*, пат. США 3340958 (1968).
64. *Maher P. K.*, пат. США 3393045 (1968).
65. *Sand L. B.*, пат. США 3436174 (1969).
66. *Schwartz A. B.*, пат. США 3244643 (1966).
67. *Cole E. L., Knowles E. C.*, пат. США 3468815 (1969).
68. *Minato H.*, Koatsu Gasu, **5**, 536 (1968), «Molecular Sieve Zeolites», Adv. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, p. 311.
69. *Breck D. W.*, пат. США 3181231 (1965).
70. *Heinze G.*, пат. США 3356450 (1967).
71. *Cornelius E. B., McEvoy J. E.*, пат. США 3382188 (1968).
72. *Weber W. W.*, пат. США 3594121 (1971).
73. *Vesely K. D., Michalko E.*, пат. США 3472792 (1969).
74. *Michalko E.*, пат. США 3499846 (1970).
75. *Michalko E.*, пат. США 3503874 (1970).
76. *Mitchell W. J., Moore W. F.*, пат. США 2973327 (1961).
77. *Ribaud G. L.*, пат. США 3219590 (1965).
78. *Drost W.*, пат. США 3394989 (1968).
79. *Spengler H. T., Tamplin W. S.*, Anal. Chem., **24**, 941 (1952).
80. Union Carbide Corporation, Linde Division Technical Bulletin designations.
81. Norton Company Technical Bulletin.
82. Grace W. R. and Company Technical Bulletin.

ПРИЛОЖЕНИЕ

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Цеолиты, их синтез, свойства и применение, Материалы II Всесоюзного совещания, под ред. М. М. Дубинина и Г. Г. Плаченова, М. Наука, 1965.

Barrer R. M., Chairman, Molecular Sieves, Papers read at the Conference held in April 1967. Proceedings published by the Society of Chemical Industry, London, 1968.

Sand L. B., *Flanigen E. M.*, Chairpeople, Molecular Sieve Zeolites, Advances in Chemistry Series, Vol. 101, 102. Second International Conference cosponsored by the Division of Colloid and Surface Chemistry, Division of Petroleum Chemistry, and Division of Physical Chemistry of the American Chemical Society and Worcester Polytechnic Institute, Massachusetts, in September 1970. Proceedings published by the American Chemical Society, Washington, D.C. in 1971.

Meier W. M., *Urtterhoeven J. B.*, Eds., Molecular Sieves, Advances in Chemistry Series, Vol. 121. The Third International Conference on Molecular Sieves cosponsored by the Eidgenossische Technische Hochschule and the Swiss Chemical Society in Zurich, Switzerland in September 1973. Proceedings published by the American Chemical Society, Washington, D. C. in 1973.

Mays R. L., *Thomas T. L.*, Separations with Molecular Sieves, in «Physical Methods in Chemical Analysis», W. G. Berl., Ed., Academic Press, New York, 1961, pp. 45—97.

Barrer R. M., «Some Aspects of Molecular Sieve Science and Technology», Chem. Ind., 1968, 1203—1213.

Milton R. M., «Commercial Development of Molecular Sieve Technology, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, pp. 199—203.

Breck D. W., «Recent Advances in Zeolite Science», Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., Vol. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, pp. 1—17.

СТРУКТУРА

Fischer K. F., *Meier W. M.*, «Kristallchemie der Zeolithe», Fortschr. Miner., 42, 50—86 (1965).

Meier W. M., «Zeolite Structures», Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, pp. 10—27.

Meier W. M., *Olson D. M.*, «Zeolite Frameworks», Molecular Sieve Zeolites, Advan, Chem. Ser., Vol. 101, 155—170 (1971).

Smith J. V., «Faujasite-type Structures. Aluminosilicate Framework. Positions of Cations and Molecules. Nomenclature», Molecular Sieve Zeolites, Advan, Chem. Ser., Vol. 101, 171—200 (1971).

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Hay R. L., Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks, GSA Special Paper No. 86, 1966.

Sheppard R. A., «Zeolites in Sedimentary Deposits of the United States», Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., Vol. 101, 279—316 (1971).

СИНТЕЗ

Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И., Цеолиты, их синтез и условия образования в природе, М., Наука, 1970.

Barrer R. M., «Mineral Synthesis by the Hydrothermal Technique», Chemistry in Britain, **2**, 380—394 (1966).

Barrer R. M., «Some Researches on Silicates, Mineral Syntheses and Metamorphoses», Trans. Brit. Ceram. Soc., **56**, 155—184 (1957).

ИОННЫЙ ОБМЕН

Barrer R. M., «Crystalline Ion-Exchangers», Proc. Chem. Soc., **1958**, 99—112.

Barrer R. M., «Some Features of Ion Exchange in Crystals», Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1962, pp. 1258—1266.

Sherry M. S., «Cation Exchange in Zeolites», Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., Vol. 101, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, pp. 350—379.

КАТАЛИЗ

Mays R. S., Pickert P. E., «Molecular Sieve Catalysts; Their Properties and Applications», Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, pp. 112—116.

Turkevich J., «Zeolites as Catalysts», Catalysis Reviews, **1**, 259—371 (1967).

Venuto P. B., Landis P. S., «Organic Catalysis over Crystalline Aluminosilicates», Molecular Sieve Zeolites, Advan. in Catalysis, Vol. 18, American Chemical Society, Washington, D. C., 1968, pp. 259—371.

Venuto P. B., «Perspectives of Zeolite Catalysis», Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., Vol. 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, pp. 260—283.

Nace D. M., «Catalytic Cracking Over Crystalline Aluminosilicates. I. Instantaneous Rate Measurements for Hexadecane Cracking. II. Application of Microreactor Technique to Investigation of Structural Effects of Hydrocarbon Reactions», Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 8, 24—38 (1969).

Nace D. M., Voltz S. E., Weekman V. W., Jr., «Application of a Kinetic for Catalytic Cracking», Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10**, 530—538 (1971).

Rabo J. A., Poutsma M. L., «Structural Aspects with Zeolites: Cracking of Cumene and Hexane», Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., Vol. 102, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971, pp. 284—314.

Turkevich J., Nozaki F., Stamires D., «Nature of Active Centers and Mechanism of Heterogeneous Catalysis», Proc. Internat. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam, **1**, 586—595 (1964).

Thomas C. L., Barmby D. S., «The Chemistry of Catalytic with Molecular Sieve Catalysis», J. Catal., **12**, 341—346 (1968).

Tung S. E., McIninch E., «Zeolitic Aluminosilicates. I. Surface Ionic. Diffusion, Dynamic Field and Catalytic Activity with Hexane on CaY. II. Surface Oxide Diffusion, Dynamic (Time Variant) Lewis Acids and Catalytic Activity with Hexane on Decationized Y», J. Catal., **10**, 166—182 (1968).

Venuto P. B., «Organic Molecules and Zeolite Crystal at the Interface». Chem. Tech., **1971**, 215—224.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбенты
нецеолитные 11, 14—19
промышленные 11, 30, 606, 612, 638, 712, 737—764
регенерация 712, 721
типы 11, 12
углеродные 11, 12, 14, 16—19, 424, 436, 637, 646, 678, 679, 707, 709
цеолитные см. Цеолиты
Адсорбированная фаза
изучение физическими методами 93, 102, 118, 422—424, 447, 674—677, 681
Адсорбционная емкость (см. также Свободный объем) 14, 18, 73, 338, 396, 445, 446, 612, 635, 684
Адсорбционное разделение смесей 10, 11, 17—19, 21, 26, 656, 689, 707, 712—730
Адсорбционные процессы циклические 728—730
Адсорбция
азота 18, 23—26, 415, 438—446, 612, 616—642, 648—651, 654—673, 683, 685, 703—709
аминов 25, 111—113, 440, 517, 623, 625, 629, 633, 637, 654, 658, 660
аммиака 25, 413, 414, 419, 441, 492, 495, 513—517, 616—634, 637, 640, 641, 656, 660, 664, 665, 669—679
влияние ионного обмена 26, 635, 637, 653—660, 665, 681, 686
водорода 18, 19, 22, 25, 537, 653, 672, 673, 707
воды см. Вода
при высоких давлениях 643, 644
двуокиси серы 406, 447, 616, 618, 620, 625, 628, 633, 634, 641, 676, 709
двуокиси углерода 17, 25, 438, 440, 443, 616—634, 640—642, 645, 651, 653, 657, 659, 668—674, 683, 684
изотерма Ленгмюра 23, 612 644, 645, 681, 685, 701, 705, 709
изотермы уравнения 447, 614, 644—648
инертных газов 437—447, 616—636, 639, 643, 644, 653—655, 661, 665—673, 683, 684
кинетика 24, 26, 403, 685—699
кислорода 24, 25, 437—446, 509, 616—642, 654—657, 660, 662, 668, 670, 672, 673, 703—709
молекулярно-ситовой эффект 11—19, 24, 26, 75, 635, 648—662, 712, 718—722
окиси углерода 25, 616—624, 627, 635, 638, 648, 668, 670—672, 674, 681, 709—712
окислов азота 25, 675, 676
пиридина 25, 26, 115, 483—486, 496—499, 660, 661, 676
предварительная 660, 661
применение 675, 712—730
селективность 14, 614, 678—685, 703—721
смесей 19, 689, 699, 703—728
спиртов 22, 25, 90, 485, 600, 617, 619, 621, 634 657
теплота 102, 411, 412, 414, 615, 662—675, 679—684, 695, 707, 708
углеводородов ароматических 18, 22, 25, 440, 441, 617—625, 630, 631, 639—641, 658—660, 670, 671, 674, 712, 722, 724, 727
— олефиновых 617—636, 641, 642, 648, 651, 657, 670, 671, 675, 677

углеводородов парафиновых 14—19, 23—25, 438—444, 616—636, 639—643, 647—661, 669—672, 693, 695, 709, 712
фреонов 25, 617, 619, 620, 630, 631, 651, 662, 719
цеолитами см. Цеолиты
Альбит 33, 34, 49, 210, 258, 277, 420, 421, 511, 512
Амфиболовые минералы 43
Анальцим (см. также Цеолиты Na-B, P-C, NH_4-D, Ca-E, K-E, Sr-I)
адсорбция 26, 77, 516, 517, 697, 698
взаимные превращения цеолитов 268, 282, 290, 291, 342, 345, 501—503, 511, 512
дегидратация 77, 142, 459, 460, 468
диэлектрические свойства 405
ИК-спектры 434
ионный обмен 76, 516, 517, 551, 563, 597
кристаллы 142, 221, 273, 336, 337, 393, 396
в природе 76, 196—205, 210—216, 221
свойства термодинамические 420—422
— физические 142, 221, 405
синтез 77, 257, 258, 263—279, 290, 304, 308, 313—315
состав 29, 31, 34, 57, 142, 221, 356
стабильность 30, 142, 286, 313, 459, 460
структура 27, 29, 57, 70, 76, 142, 221, 356, 422, 424, 448, 454

Бенитоит 42
Бентонит (см. также Глинистые минералы) 21, 203, 565
Берилл 42, 355
Бикитаит 58, 131, 136, 137, 143, 196, 222, 269, 270, 356, 448, 463, 470
Бренстеда кислотные центры см. Гидроксильные группы
Брюстерит 29, 59, 138—141, 144, 196, 223, 312, 422, 424, 463

Вайракит (см. также Цеолит Ca-D) 34, 77, 196, 200, 202, 203, 208, 210, 224, 308, 313, 421, 422, 501—503
Визеит 76, 77, 196, 225, 331, 333, 587
Вода (см. также Дегидратация, Дегидроксилирование)
адсорбция 436—447, 467, 486, 504, 616—637 647, 654, 659, 660, 667—673, 679, 682, 698
влияние на диэлектрические свойства 401—406
— на окраску 400
— на электропроводность 411—413
диффузия 697
ИК-спектры 102, 434, 435, 453
в кристаллах 73, 76, 77, 80, 93—97, 102, 117, 118, 127, 133, 136, 401—406, 411, 412, 419—424, 433—438, 453—456, 469, 564, 574, 584
Волокнистые силикаты 39
— цеолиты 27—29, 87, 125—130, 133, 139, 433
Вторичные структурные единицы (В.С.Е) 54—56, 126, 131, 137, 138, 259, 339, 351, 425, 428, 430
Вулканические пепел, стекла, туф 198—215, 324, 738, 749, 750

Галлий в цеолитах 13, 100, 113, 331, 332, 339
Галлуазит 216, 330, 331
Гармотом (см. также Цеолиты Ba-M, Ca-L) 145, 226, 459, 460, 563
в природе 196, 205, 208, 226
структура и состав 29, 34, 49, 57, 62, 64, 77—79, 145, 217, 218, 226, 422
Гарронит (см. также Цеолит Ca-L) 19, 80, 82, 146, 196, 227, 305, 308
Гейландит (см. также Цеолит Sr-R)
адсорбция 27, 139, 633, 643, 697, 698
дегидратация 139, 457, 459, 463, 470, 471
ИК-спектры 433, 434, 471
в природе 196 198, 200, 203, 205, 210, 228
синтез 263, 307, 308, 313, 357
структура и состав 29, 59, 138—140, 147, 228, 368, 471
физические свойства 59, 147, 217, 228, 401
Гемиморфит 41
Германий в цеолитах 13, 91, 331, 332
Гершелит 34, 119, 120, 195, 196, 206, 229
Гидроканкринит 258, 280, 285, 286, 293, 325, 330, 342, 428—430, 644

Гидроксильные группы (см. также Дегидроксилирование) 45, 46, 110, 111, 115, 260, 417—421, 435, 472—500, 514, 515, 522—534, 586, 587
Гидролиз катионов 110, 115, 473—481, 505, 586
Гидросодалит 57, 90, 148, 358, 369, 404, 419, 426, 430, 431, 441, 448, 461, 467, 519, 520, 602, 644
  синтез 50, 258, 269, 277, 280, 283—286, 288, 290, 324, 325, 330, 331, 342
Глауконит 21
Глинистые минералы (см. также Бентонит, Галлуазит, Каолинит, Монтмориллонит) 21, 28, 39, 203, 215, 216, 219, 260, 324—332, 421, 424, 544, 587, 737, 738, 743—753, 757
Гмелинит (см. также Цеолиты Sr-E, S) 26, 149, 196, 230, 462, 469, 502, 697
  адсорбция 24, 132, 633
  структура и состав 29, 58, 65, 66, 71, 72, 87, 120, 121, 132, 149, 230
Голдшмидта принцип наибольшей простоты 259, 279
Гоннардит 34, 58, 126—129, 150, 196, 231, 458, 463
Гурвича правило 436, 440, 612, 613

Дакиардит 58, 64, 65, 131, 134, 151, 196, 232, 308
Деалюминирование 417, 473, 493, 495, 520, 534, 586, 681, 684
Дегидратация 13, 22, 400, 423, 452—471, 478, 481, 485, 653
Дегидроксилирование 110, 111, 476—487, 491—495, 515, 522—534
Декатионирование 219, 467, 473, 486—495, 512—514, 517, 518, 521—533, 586—588, 681—684
Диаметры окон в цеолитах (см., Цеолиты) 11, 12, 22, 24, 56—61, 74, 75, 648—662
Диффузия
  адсорбированных молекул 12, 75, 613, 614, 649, 654, 656, 685—699
  — — воды 697, 698
  — — встречная 694—697
  — — кинетика 685—699
  — — коэффициент 687—699
  — — энергия активации 688—691, 694—699
  катионов 409, 412, 563, 588—596
Диэлектрические свойства цеолитов 118, 401—406, 453

Жадеит 31, 43, 420—422, 511, 512
Жисмондин (см. также Цеолиты B, P-B, P, N-P) 29, 152, 196, 233, 318, 322, 357, 460, 465, 502
  структура 57, 62, 77—81, 152, 217, 218, 233

Зеолон см. Морденит
Зуньит 43, 67, 68, 126

Идентификация цеолитов 33, 197, 217, 257, 264, 265, 308, 312, 333, 389, 425
Изоструктурные природные цеолиты 34, 138
ИК-спектры
  адсорбированных молекул 102, 412, 434, 435, 483—486, 674—676, 681
  гидроксильных групп 472—486, 489—500, 514, 525—528, 535
  каркаса цеолитов 333, 337, 338, 424—434, 471
Ионный обмен
  влияние на адсорбцию 26, 635, 637, 653—660, 681
  — на объем пор 439
  — на стабильность 467, 468, 471, 506, 533
  гистерезис 546, 547
  диффузия катионов 588—596
  изотерма обмена 545—547, 550, 551, 555, 559—563, 572
  ионнообменная емкость 492, 552, 559, 565, 567
  ионно-ситовой эффект 97, 545, 546, 550, 551, 553, 559, 564, 565, 569, 573, 574, 583, 587, 596—599, 603
  Килланда коэффициент 548, 549, 602 кинетика 564, 567, 588—596, 601 константа равновесия 548—550, 557
  в минералах и глинах 19, 21, 34, 544, 565
  в неводных растворителях 596, 599—602
  органические катионы 551, 553 564, 567, 568, 573
  в пермутитах 20, 21
  применение 544, 606—608

в расплавленных солях 604—606
селективность 544—548, 551, 555—565, 570, 572, 574—584, 597—602
теория 545—551
термодинамика 548—551, 554, 558, 566, 570, 575, 581, 583—586

Каналы в цеолитах, структура 69—73, 614
Канкринит (см. также Гидроканкринит) 27, 50—52, 66, 69, 122, 341
Каолинит, каолин, метакаолин 45, 262, **263, 271, 311,** 322—330, 389, 420, **472, 518,** 737—751
Капсулирование 643, 644
Карнегит **467, 468,** 508, 511
Катализаторы 10, 516, 528, 739, 748, 749
Катионная плотность 408, 416, 439, 468, 586, 682—685
Катионы (см. также Декатионирование)
влияние на адсорбцию 26, 75, 635, 637, 653—660, 665, 681, 686
— на объем пор 97, 438, 439
— на окраску 400
— на плотность 397
восстановление 515, 516, 534—539, 676
гидролиз 110, 115, 472—480, 505, 586.
дефицит 473, 480
диффузия 409, 412, 563, 588—596
локализация см. Цеолиты
миграция 115, 118, 406, 408, 431, 453, 454, 484, 485, 505, 522, 593, 676
Кварц 99, 100, 200, 203, 215, 257, 272, 277, 313, 355, 397
Кехоит 76, 77, 196, 234, 331, 333
Кинетический диаметр молекул 79, 88, 111, 120, 445, 649—656, 661
Классификация структур 53—56
— цеолитов 23, 24, 27—34
Клиноптилолит
адсорбция 633, 683—685
деалюминирование и декатионирование 520, 586
дегидратация 457, 459, 463, 470, 471
идентификация 138, 139, 217
ионный обмен 552, 574—576, 597—599
применение 30, 544, 606—608, 751—753
в природе 138, 196, 202—214
синтез 271, 307, 309, 311, 357
стабильность 139, 457, 463, 470, 471, 502, 513
структура и состав 59, 138, 139, 153, 235, 364, 471
физические свойства 153, 217, 235
Крандаллит 77
Кремнезем, структура модификаций (см. также Кварц, Кристобалит, Силикагель, Тридимит) 29, 41, 47, 48, 325, 328
Кристаллизация и рост кристаллов 216, 258, 259, 265, 273, 278, 290, 339, 343—355, 361, 390, 419
Кристаллы размеры и форма 28, 273, 355, 361, 388—397
Кристобалит 47, 325, 461, 467, 508, 743

Левинит (см. также Цеолит ZK-20) 29, 153, 236, 461, 633
в природе 196, 200, 201, 236
синтез 257, 263, 265
структура 57, 66, 72, 88, 89, 153, 154, 236
Лейцит 216, 267, 268, 293, 331
Ленгмюра изотерма 23, 612, 644, 645, 681, 685, 701, 705, 709
Леонгардит (структура ломонтита) 83, 154, 420, 421, 466
Ловенштейна правило 51, 91, 92, 125, 346, 347
Ломонтит 29, 154, 237, 308, 313, 421, 422, 434, 460, 466, 518, 519, 633
в природе 196—205, 210, 213, 214, 237
структура 57, 83—85, 155
Лосод 57, 66, 90, 155, 156, 285, 318, 323, 358, 371
Люминесценция цеолитов 401
Льюиса кислотные центры 477, 483—486, 495

Мариалит см. Скаполиты
Мезолит 29, 58, 126—128, 156, 157, 196, 200, 238, 456, 458, 462, 469
Мейонит, см. Скаполиты
Металлы на цеолитах 515, 516, 534—538
Метастабильность цеолитов 30, 258—261

Методы изучения цеолитов
дифракция нейтронов 77, 423, 424
— электронов 132, 505
ДТА 453—471, 478, 486, 492, 494, 511, 523, 531
диэлектрические свойства 418, 401—406
ИК-спектры см. Цеолиты
Мёссбауэра спектры 485
электронная микроскопия 330, 351—354, 390, 391, 393, 506, 516, 519, 611
электропроводность 102, 406—418, 472, 593
ЭПР 104, 113—115, 533, 537, 539, 675, 676
ЯМР 93, 118, 412, 422—424, 447, 453, 491, 492, 677
Многогранники 39, 40, 50, 54—56, 66, 67
Модели структур, типы 39, 40
Молекулярно-ситовое действие
влияние катионов 635, 653—660
— предварительной адсорбции 660, 661
— температуры 75, 651—654
нецеолитных адсорбентов 14—19
цеолитов 11, 12, 21, 24, 26, 648—662, 712, 718—722
Монтмориллонит 46, 203, 216, 258, 308, 332, 502, 587
Морденит (см. также Цеолиты Na-D, Sr-M, Ca-Q)
адсорбция 24, 26, 132, 443, 444, 513, 514, 627, 628, 638, 642, 645, 656, 658—660, 673, 676—680, 695, 699, 709, 724, 727, 728
деалюминирование 520, 533, 586
дегидратация 463, 469, 470
декатионирование 133, 513, 514, 517, 518, 586, 750
диффузия адсорбированных молекул 696, 698, 702
— катионов 589, 591, 592
ИК-спектры 428, 429, 434, 500
ионный обмен 26, 552, 581, 589, 591, 592, 597—599, 606
каналы, форма и размеры 24, 29, 58, 64, 70, 132, 133, 158, 159, 276, 358, 443—448, 638, 650, 658, 659
кристаллизация 343, 345
кристаллографические данные 133, 157, 159, 239
локализация катионов 132, 133, 158, 470
применение 606, 712, 723
в природе 196, 199—215, 239, 389
синтез 258, 263, 265, 270—277, 292, 293, 308, 312—314, 324, 358, 502, 739, 742, 749—751
состав 29, 58, 132, 157, 158, 239
стабильность 508, 513, 517
структура 64, 65, 70, 131—133, 157—159, 372, 373, 533
физические свойства 157, 158, 239
широкопористый 133, 158, 159, 274, 276, 277, 358, 372, 443, 444, 628, 658, 659, 673, 749
Муллит 325, 523, 743, 748

Натролит
адсорбция 27, 128, 697, 698
дегидратация 128, 160, 456, 458, 462, 469
ИК-спектры 433, 434
ионный обмен 19
в природе 196, 200, 205, 210, 240
синтез 258, 263, 272, 274, 277, 279, 358, 502
структура и состав 27, 29, 34, 58, 70, 126—130, 159, 160, 240, 422, 424, 448, 454, 518, 519
физические свойства 159, 160, 240, 401
Нефелин 31, 49—52, 258, 263, 267, 279, 282, 325, 420—422, 448, 462, 467, 468, 512
Нозеан 50, 273, 286, 341
Номенклатура цеолитов
природных 27—30, 195, 197
синтетических 30—34

Облучение цеолитов 538, 539
Объем пор см. Свободный объем
Окклюзия солей и соединения включения 13, 90, 92, 98, 122, 268, 333, 338, 341—343, 419, 448, 514, 516, 553, 602—605
Окраска цеолитов 216, 400, 535, 539
Органические катионы (см. Тетраметиламмония ионы) 13, 122, 217, 314—324, 495, 551, 564, 567, 568, 573—576, 597, 638
Осушка цеолитами 713—719
Оффретит (см. также Цеолит O) 57, 161, 241, 318, 359
адсорбция 659, 660

в природе 196, 241, 308
структура 57, 66, 71, 88, 89, 122, 123, 162, 359, 374

Пермутиты 20, 21, 269
Пирофиллит 46, 267
Плотность каркаса 57—59, 73, 74, 447, 448
— цеолитов 216, 397, 437
Подвижность кислорода каркаса 534
Полевые шпаты (см. также Альбит) 28—34, 397, 459—465, 501—503
в природе 200, 203, 210, 213, 214
в синтезе цеолитов 263—267, 296, 314, 331
структура 28, 48, 49, 62, 64, 78
Полинга принципы построения кристаллов 37, 38, 41
Полингит 56, 57, 71, 82—84, 163, 196, 242, 460, 466, 633

Роговая обманка 30, 44

Сапонит 47
Свободный объем 29, 73, 97, 435—448
Связующее 613, 615, 690, 694, 713, 748, 749, 753, 756, 757
Силикагель 11, 12, 15, 16, 262, 266—274, 280, 286, 316, 318, 320, 327, 436, 636, 707, 709, 727, 728
Силикаты
волокнистые 39
с изолированными группами 41—43
каркасные 47—53
классы структур 39—53
островные 40, 41
слоистые 39, 44—47, 215, 503, 518, 587
цепочечные 43, 44
Скаполиты 27, 49, 50, 53, 602
Сколецит 29, 34, 164, 196, 243, 501, 503
дегидратация 454—456, 458, 462, 469
синтез 263, 266, 307, 308
структура 58, 126—128, 164
Слоистые (пластинчатые) цеолиты 27—29, 138—141
Содалит (см. также Гидросодалит) 27, 211, 273, 277, 323, 332, 341, 343, 419, 518, 602
структура 49—52, 66, 67
Стабильность цеолитов 460—471, 483, 495, 500—512, 517—534
Стекла пористые 15
Стеллерит 139, 195, 196, 244, 463, 471, 633
Стильбит
адсорбция 27, 471, 634, 643
дегидратация 139, 165, 463, 471
ИК-спектры 433, 434
ионный обмен 581, 582
в природе 19, 196-201, 210, 214, 244, 388
синтез 266
структура и состав 29, 59, 138—140, 164, 165, 244, 454
физические свойства 165, 244, 401
Структура цеолитов см. Цеолиты

Таблетирование см. Формование
Тальк 45
Твердость цеолитов 397
Теория объемного заполнения Дубинина — Поляни 438, 439, 447, 646—648
Теплота адсорбции 102, 411—414, 615, 662—675, 679—684, 695, 707, 711
Тетраметиламмония ионы 13, 32, 51, 57—59, 61, 80, 90, 97, 98, 341, 553, 573, 574, 587, 597, 659
в синтезе 314—323, 340, 495
разложение 461, 466, 467, 354
Термодинамические характеристики цеолитов 419—422
Томсонит (см. также Цеолиты Ca-I, Na-V) 29, 34, 166, 245, 433, 434, 458, 462
в природе 196, 200, 201, 245
синтез 263, 265, 266, 313, 331
структура 58, 126—130, 166, 245
Тремолит 43
Тридимит 47, 52, 67

Углеродные адсорбенты, см. Адсорбенты углеродные
Ультрамарин 50
Ультрастабильные цеолиты 495, 522—534

Фельдшпатоиды (см. также Канкринит, Лейцит, Нефелин, Нозеан, Скаполиты, Содалит, Ультрамарин) 49—53, 267, 291, 304, 341—343, 419, 544, 602

Феррьерит (см. также Цеолит Sr-D) 166, 246, 276, 280, 286, 307, 308, 313, 314, 357, 633
структура 58, 131, 134—136, 166, 167, 246, 367
Филлипсит (см. также Цеолиты W, P-W, ZK-19) 29, 34, 168, 247, 392, 422, 501, 502
адсорбция 79, 633, 644
дегидратация 460, 465
ионный обмен 563, 577, 578
в природе 195—218, 247
синтез 263, 265, 266, 270, 271, 277, 293, 304, 332, 333, 338
структура 57, 62, 77—79, 168, 247, 359
Фожазит (см. также Цеолиты X, N-X, Y, N-Y, ZSM-3) 29, 169, 197, 248, 266, 308, 389, 390, 453, 557
адсорбция 633, 638
дегидратация 461, 467
структура 27, 58, 71—75, 99—106, 110, 111, 113 169, 248, 489—491
Формование и таблетирование 328, 329, 713, 738, 744—757
Фосфор в цеолитах (см. также Визеит, Кехоит, Цеолиты P-A, P-B, P-C, P-G, P-L, P-R, P-W) 13, 77, 98, 125, 181, 185, 331, 333—341

Хризотил 44, 45
Хром в цеолитах 332, 333

Цеолит A (см. также Цеолиты N-A, P-A, α, ZK-4, ZK-21)
адсорбция 17, 96, 437—439, 445—447, 467, 504, 517, 521, 588, 600, 616—619, 635, 636, 643, 647—662, 675—677, 689, 693
— скорость 685—694, 700, 701
— теплота 411, 412, 667, 669, 707
вода в кристаллах 93, 95, 97, 401—406, 411, 412, 423
гидролиз катионов 505, 586
дегидратация 400, 456, 461, 466, 467
декатионирование 521, 557, 586—588
диффузия адсорбированных молекул 685—693, 698, 700, 701
— катионов 563, 593—596
диэлектрические свойства 401—406
ИК-спектры 337, 426, 429—432
ионный обмен 92, 93, 96, 97, 439, 521—557, 563, 583—587, 594—606, 635
каналы, объем и форма 57, 71, 97, 176, 356, 436—439, 442, 448
капсулирование 643, 644
кристаллизация, размер и форма кристаллов 286, 290, 330, 343—345, 348, 351—355, 361, 390, 391, 394, 396, 397, 611
кристаллографические данные 67, 91, 92, 175
локализация катионов 75, 92—96, 176, 439
номенклатура 31, 32
окклюзия солей 92, 342, 505, 553, 602—605
окна, размер 12, 57, 74, 96, 97, 176, 356, 611, 612, 635, 649—658
окраска 400
перекристаллизация в другие фазы 286, 288, 392, 394, 501, 503, 508, 511, 519, 520
применение 606, 712, 718—721, 723
промышленные адсорбенты 739, 741, 761—764
разделение и адсорбция смесей 17, 689, 707—712, 718—721
рентгенографические данные 362, 521
синтез 280—290, 293, 298—301, 324—332, 339, 342, 347, 739, 741, 744—747
состав 31, 57, 91, 92, 175, 342, 399
стабильность 461, 501—513, 517, 521, 556
структура каркаса 27, 56, 57, 67, 91—95, 175
сужение пор 504, 505, 662
термическое расширение 397
формование 328, 329, 744, 756
электропроводность 405—412, 593
электростатический потенциал 97
Цеолит N-A 32, 58, 98, 176, 177, 315, 316, 320, 356, 363, 426, 461, 467
Цеолит P-A 333—338, 356, 363
Цеолит Li-A 60, 269, 270, 293, 327, 330, 356, 364, 464
Цеолит альфа (α) 316, 320, 356, 363

Цеолит B, см. Цеолит P
Цеолит Na-B (анальцим) 272—274, 277, 301, 356
Цеолит P-B (жисмондин) 333—336, 338, 356, 364
Цеолит бета (β) 61, 316, 321, 356
Цеолиты C, P-C (анальцим) 333—336, 357, 364, 428
Цеолит D (шабазит) 119, 298—304, 328, 357, 365, 426, 634
Цеолит Ca-D (вайракит) 305—308, 357, 365
Цеолит Cs-D 330
Цеолит Na-D (морденит) 272—274, 276, 357, 365, 470
Цеолит NH_4-D (анальцим) 320, 357
Цеолит Rb-D (цеолит Z) 304, 327, 330, 357
Цеолит Sr-D (феррьерит) 136, 309, 310, 313, 357, 365, 634
Цеолит E 60, 298—302, 304, 357, 365, 464
Цеолит Ca-E (анальцим) 305, 306, 357, 366
Цеолит K-E (анальцим) 293, 294, 357, 366
Цеолит TMA-E (эрионит) 318, 322, 323, 357, 366
Цеолит F 60, 177, 283, 293—302, 357, 366, 464, 607, 608, 634
Цеолит K-F (цеолит Z) 294, 296, 298, 304, 327, 330, 342, 343, 357, 579, 580
Цеолит Sr-F (гмелинит) 309, 310, 357, 366
Цеолит G, K-G (шабазит) 119, 293—298, 301, 304, 327, 329, 330, 357, 367, 398, 426, 468
Цеолит Ba-G, K, Ba-G (цеолит L) 125, 178, 311, 312, 327, 329, 357, 368
Цеолит P-G (шабазит) 334, 335, 357, 367
Цеолит Sr-G (шабазит) 309, 310, 357, 368
Цеолит H 60, 179, 283, 293, 294, 298, 330, 357, 368, 464
Цеолит Li-H 269—271, 327, 357, 368, 464
Цеолит HS [Zh (Ж)] см. Гидросодалит
Цеолит I (K-I), см. Цеолит H
Цеолит Ca-I (томсонит) 305, 306, 358, 369
Цеолит Sr-I (анальцим) 309, 310, 358, 369
Цеолит J 60, 293, 294, 298, 358, 369, 464
Цеолит Ba-J 311, 312, 358, 369
Цеолит Ca-J (эпистильбит) 305—308, 358, 370
Цеолит Ba-K 311, 312, 358, 370
Цеолит L (см. также Цеолиты P-L, Ba-G)
адсорбция 180, 442, 443, 446, 513, 514, 625, 637, 641, 672, 673
дегидратация 180, 462, 469
ИК-спектры 337, 428—431
ионный обмен 33, 123, 124
каналы, форма и размеры 58, 123, 124, 180, 358, 442, 443, 448, 637, 649
кристаллы 354, 355, 393—395
локализация катионов 123—125, 180
рентгенографические данные 370
синтез 283, 293, 294, 298, 301—303, 324, 326—329, 759
стабильность 462, 469, 508, 510, 513
структура и состав 58, 67—69, 122—124, 180, 358, 495
Цеолит P-L 32, 125, 181, 333—338, 358, 371, 394, 395
Цеолит Ca-L (гарронит) 305—308, 358, 370
Цеолит M 60, 283, 293, 294, 298, 358, 371, 464
Цеолит Ba-M (гармотом) 311, 312, 358, 372
Цеолит K-M см. Цеолит W
Цеолит Rb-M (цеолит W) 327
Цеолит Sr-M (морденит) 309, 310, 358, 372
Цеолит N 61, 181, 182, 316, 322, 330, 358, 373
Цеолит Ba-N 327, 329, 358, 373
Цеолит O (оффретит) 88, 182, 358, 446, 495, 632, 659
дегидратация 461, 466
кристаллы 354, 355, 393—395
синтез 318, 323
Цеолит омега (Ω) 359, 446, 448, 461, 629, 638
ИК-спектры 426—430
синтез 316, 321, 322
структура 57, 89, 90, 160, 161, 373
Цеолит P (B) (жисмондин)
взаимные превращения цеолитов 322, 501, 503, 511, 512, 519, 520
дегидратация 454, 455, 460, 465
ИК-спектры 426, 430

ионный обмен 563, 578, 579
кристаллизация и кристаллы 344, 345, 390, 392—394
синтез 277, 279, 280, 282—288, 290—293, 298, 300—303, 326, 330, 331
структура и состав 32, 57, 63, 79—82, 183, 359, 374
Цеолит N-P (жисмондин) 80, 316, 320 359
Цеолит P-(Cl) (цеолит ZK-5) 122, 342, 343, 359, 374
Цеолит Q 60, 293, 294, 298, 359, 375, 464
Цеолит Q-(Br) (цеолит ZK-5) 122, 342, 343, 359, 375
Цеолит Ca-Q (морденит) 305, 306, 359
Цеолит Sr-Q (югаваралит) 85, 309, 310, 359, 375
Цеолит R (шабазит) 119, 277, 280—284, 289, 304, 359, 375, 426
Цеолит P-R (шабазит) 333—335, 359, 376
Цеолит Sr-R (гейландит) 309, 310, 359, 376
Цеолит S (гмелинит) 120, 280—284, 301, 326, 328, 330, 339, 359, 376, 428, 469, 634
Цеолит T (оффретит + эрионит)
адсорбция 630, 696, 697
дегидратация 461, 466
ИК-спектры 428—430
ионный обмен 33, 552, 576, 577, 584
синтез 298—304, 328
структура и состав 57, 88, 184, 359, 376, 536, 638
физические свойства 184, 394
Цеолит Ba-T 327, 329, 359, 377
Цеолит Na-V (томсонит) 330, 359
Цеолит W (K-M) (филлипсит)
адсорбция 634, 644
дегидратация и стабильность 464, 501, 503
ИК-спектры 428, 429
синтез 266, 283, 293—296, 298, 300, 302, 327—330
структура и состав 60, 79, 185, 359, 377
Цеолит P-W (филлипсит) 79, 185, 186, 333—337, 359, 377
Цеолит X (фожазит)
адсорбция 111, 112, 411—415, 419, 439—442, 445, 446, 467, 496, 509, 517, 612, 620—622, 635—639, 647, 648, 654, 656, 658, 660, 663, 674, 679, 680, 683
— и разделение смесей 703—712, 721—724, 727, 728
— теплота 102, 664—670, 675, 678—682
вода в кристаллах 102, 110, 412, 422—424, 434, 435, 456, 698
гидроксильные группы 110, 111, 115, 472—474
деалюминирование 521
дегидратация 102, 104, 110, 111, 456, 461, 467, 494
декатионирование 473, 508, 587
диффузия адсорбированных молекул 697, 698, 702
диэлектрические свойства 403, 404
ИК-спектры 102, 426—435, 472—474, 495—500, 674, 675
ионный обмен 552, 557—570, 583—585, 588, 594—597, 600, 601, 607
каналы, форма и объем 58, 71—73, 186, 359, 436—442, 445, 446, 448, 635
катионы, восстановление 515, 516, 535, 537
— гидролиз 110, 115, 473, 474
— диффузия 102, 412, 413, 593—595
— локализация 75, 100—104, 107—116, 453, 481, 484, 563, 564, 567
кристаллизация и кристаллы 278, 286, 290, 343—345, 347, 350, 351, 355, 392, 396
кристаллографические данные 99, 100, 112, 113, 186, 562
люминесценция 401
облучение 538, 539
окклюзия 516, 602—604
окна, размеры 58, 111, 112, 186, 359, 650, 654, 658
плотность 58, 186
применение 712, 723, 724
рентгенографические данные 355, 378, 399
синтез 280—286, 290, 293, 298—302, 324—332, 339, 342, 343, 739—745, 748
стабильность 461, 494, 501, 503, 506—511, 513, 517
структура и состав 56, 58, 67, 99—103, 186, 359
электропроводность 102, 406, 408, 411—416, 593

электростатический потенциал 115, 116
Цеолит N-X (фожазит) 315, 316, 359, 378
Цеолит Y (фожазит)
адсорбция 111—113, 483—489, 492, 495—499, 513—515, 623, 624, 635, 637, 640, 646, 650, 654, 656, 661, 671, 674—677, 680, 683, 712
вода в кристаллах 102, 110, 698
гидроксильные группы и дегидроксилирование 110, 111, 115, 472—496, 514, 515, 522—534
деалюминирование 473, 493, 520—534
дегидратация 104, 110, 111, 432, 433, 456, 462, 467, 474, 485
декатионирование 486—495, 514, 587
диффузия адсорбированных молекул 694—699
ИК-спектры адсорбированных молекул 102, 483—486, 495, 674, 681
— гидроксильных групп 472—486, 489—500, 514, 525, 527, 528
— каркаса 425—433
ионный обмен 492, 493, 533, 552, 557—570, 583—585, 595, 607
каналы, объем и форма 58, 71—73, 187, 359, 437, 635
катионы, восстановление 534—538
— гидролиз 110, 115, 472—480
— диффузия 409, 410, 593—596
— локализация 75, 100—104, 109—116, 416, 481—485, 535, 563, 565, 675, 681
кристаллографические данные 99, 100, 112, 113, 187, 525
окклюзия 533, 603
окна, размеры и форма 58, 111, 112, 187, 188, 359, 650
плотность 58, 187
подвижность кислорода 534
применение 712
рентгенографические данные 378 399
синтез 280, 283—285, 288—291, 298, 300—302, 326—332, 338—343, 739—751
стабильность 342, 462, 467, 483, 506—512, 517, 522—534
структура и состав 56, 58, 99—103, 187, 398, 490, 491, 526, 533
ультрастабильный 495, 515, 522—534, 756
формование 747, 756, 757
электропроводность 406, 408—411, 415, 416
электростатический потенциал 115, 116
Цеолит N-Y (фожазит) 315, 316, 320, 359, 378
Цеолит Z (K-F) 60, 293—298, 304, 329, 330, 342, 343, 359, 379, 464, 579, 580
Цеолит Z-21 61, 280, 286, 359, 379
Цеолит ZK-4 (цеолит A) 56, 58, 98, 188, 189, 316, 320, 360, 379, 461, 593, 594
Цеолит ZK-5 58, 67, 71, 83, 120—122, 189, 316, 321, 360, 379, 426—430, 634
Цеолит ZK-14 (шабазит) 338
Цеолит ZK-15 (гмелинит) 339
Цеолит ZK-19 (филлипсит) 79, 298, 299, 304, 338, 360, 380
Цеолит ZK-20 (левинит) 90, 318, 322, 360, 380
Цеолит ZK-21, ZK-22 (цеолит A) 98, 340, 341, 360, 380
Цеолит ZSM-2 61, 270, 271, 360, 381
Цеолит ZSM-3 (фожазит) 61, 291, 292, 360, 381
Цеолит ZSM-4, ZSM-5, ZSM-8, ZSM-10 61, 316—318, 323, 324, 360, 382, 383
Цеолитные минералы
добыча и превращение в промышленные продукты 751—753
в породах изверженных 196—202, 217, 388, 392, 399
— осадочных 196—199, 202—213, 216, 217, 389, 398
происхождение 199—201, 206, 211—216
физические свойства 216—218

Шабазит (см. также Цеолиты D, G, P-G, Sr-G, R, P-R, ZK-14)
адсорбция 22—26, 119, 443, 468, 626, 636, 637, 642, 650, 653, 658, 660, 668, 669, 672, 676—680
адсорбционное разделение смесей 10, 699, 712

вода в кристаллах 117, 118, 422—424, 468, 573, 697
дегидратация 117, 170, 453, 456, 457, 462, 467, 468
декатионирование 513, 587
диффузия адсорбированных молекул 687, 688, 691, 697, 701, 702
— катионов 589, 590, 594
диэлектрические свойства 118, 404, 405
ИК-спектры 429, 434
ионный обмен 19, 118, 552, 571—574, 585—591, 594, 597, 604, 637
каналы, объем и форма 29, 58, 71, 72, 118, 170, 443, 448
катионы 75, 112, 117—119, 170, 453, 573, 585
кристаллографические данные 170, 249, 260
окна, размеры 22, 24, 58, 75, 117—119, 170, 649, 650, 653, 658
в природе 197, 200—206, 210, 213, 214, 249, 400
синтез 263—265, 268, 277, 282, 293, 296, 332, 333, 338, 339, 342, 760
стабильность 462, 468, 501, 502, 513
структура и состав 27, 29, 58, 65, 66, 87, 116—119, 170, 249
физические свойства 170, 249, 401
химия поверхности 417, 418
электропроводность 417, 418

Эдингтонит 29, 58, 126—130, 171, 197, 250, 312, 458, 463, 469
Электростатический потенциал (поле) 97, 115, 116, 119, 586, 676, 679, 681
Электропроводность 102, 405—418, 422, 472, 593
Эпистильбит (см. также Цеолит Ca-J) 29, 58, 131, 136, 137, 172, 197, 251, 305—308, 313, 314, 424, 463
Эрионит (см. также Цеолиты ТМА-E, T)
адсорбция 631, 650, 653, 691, 712, 760
дегидратация 461, 466
ионный обмен 518, 552, 581, 582, 597
в природе 30, 197, 200, 202—209, 213, 252
структура и свойства 28, 57, 66, 71, 72, 85—87, 123, 173, 252, 760

Югаваралит (см. также Цеолит Sr-Q) 57, 85, 86, 174, 197, 200, 210, 253, 310, 460

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

Предисловие автора 8

Глава 1. Введение 9

А. Промышленное применение цеолитов 9
Б. Содержание книги и ее задачи 10
В. Типы адсорбентов 11
Г. Типы молекулярных сит 12
Д. Первые работы по цеолитам 19
Е. Классификация и номенклатура 27

Список литературы 35

Глава 2. Структура цеолитов 37

А. Введение 37
Б. Обзор силикатных структур 37
В. Классификация цеолитных структур 53
Г. Теоретически возможные цеолитные структуры 56
Д. Структура внутренних каналов в цеолитах 69
Е. Плотность каркаса 73
Ж. Размеры окон в дегидратированных цеолитах 74
З. Цеолиты группы 1 76
И. Цеолиты группы 2 85
К. Цеолиты группы 3 90
Л. Цеолиты группы 4 99
М. Цеолиты группы 5 125
Н. Цеолиты группы 6 131
О. Цеолиты группы 7 138
П. Другие цеолиты 141

Список литературы 190

Глава 3. Природные цеолиты 195

А. Типы месторождений цеолитов 197
Б. Цеолиты в изверженных породах 199
В. Цеолиты в осадочных породах 202
Г. Происхождение природных цеолитов 212
Д. Физические свойства 216
Е. Краткий указатель терминов 219

Список литературы 254

Глава 4. Синтетические цеолиты 257

А. Методы синтеза цеолитов 257
Б. Обзор ранних работ 263
В. Образование цеолитов из алюмосиликатных гелей щелочных металлов 269
Г. Цеолиты, содержащие щелочноземельные катионы 304
Д. Алкиламмониевые, или азотсодержащие, цеолиты 314
Е. Синтезы цеолитов из глин 324
Ж. Синтетические цеолиты с другими атомами в решетке . . . 331
З. Цеолиты, содержащие соли 341
И. Кинетика и механизм кристаллизации цеолитов 343
К. Рост кристаллов 355
Л. Итоговая таблица 361
Список литературы 383

Глава 5. Физические свойства кристаллических цеолитов 388

А. Физические свойства кристаллов цеолитов 388
Б. Однородность синтетических цеолитов по составу 398
В. Оптические свойства 400
Г. Диэлектрические свойства 401
Д. Электропроводность 406
Е. Термохимия 419
Ж. Цеолитная вода 422
З. Структура цеолитов по данным ИК-спектров 424
И. Объем пор в дегидратированных цеолитах 435
Список литературы 449

Глава 6. Химические свойства и реакции цеолитов 452

А. Дегидратация цеолитов 452
Б. Гидролиз катионозамещенных форм цеолитов и структурные гидроксильные группы 472
В. Превращения цеолитов в условиях повышенных температур и давлений 500
Г. Реакции в растворе 517
Д. Дефектные структуры. Стабилизация. Сверхстабильные цеолиты 522
Е. Влияние облучения на цеолиты 538
Список литературы 539

Глава 7. Реакции ионного обмена на цеолитах 544

А. Теория ионного обмена 545
Б. Ионнообменные равновесия в водных растворах 551
В. Термодинамика процессов ионного обмена 581
Г. Получение водородных форм цеолитов 586
Д. Кинетика ионного обмена и диффузия ионов 588
Е. Катионно-ситовые эффекты в цеолитах 596
Ж. Катионный обмен в неводных растворителях 599
З. Окклюзия солей 602
И. Ионный обмен в расплавленных солях 604
К. Применение ионного обмена на цеолитах 606
Список литературы 608

Глава 8. Адсорбция кристаллами дегидратированных цеолитов . . . 611

А. Равновесная адсорбция газов и паров дегидратированными цеолитами 614
Б. Уравнения, описывающие изотермы адсорбции на цеолитах 644
В. Молекулярно-ситовое действие 648
Г. Теплота адсорбции 662
Д. Свойства фазы, адсорбированной в цеолитах 674
Е. Специфичность, или селективность, адсорбции 678
Ж. Диффузия и кинетика адсорбции 685
З. Равновесная адсорбция бинарных смесей на цеолитах . . . 699
И. Адсорбционное разделение смесей 712
Список литературы 731

Глава 9. Получение и свойства промышленных молекулярных сит 731

А. Процессы получения 737
Б. Таблетирование порошков синтетического цеолита 753
В. Свойства промышленных молекулярных сит 757
Список литературы 764

Приложение. Список дополнительной литературы 766

Предметный указатель 768

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2.

Д. Брек

ЦЕОЛИТОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА

Редактор Р. И. Краснова
Художник В. М. Прокофьев
Художественный редактор Т. А. Максимова
Корректор

Сдано в набор 27/XI 1975 г.
Подписано к печати 10/VI 1976 г.
Бум. тип. № 1 $60\times90^{1}/_{16}$=24,5 бум. л. 49 печ. л.
Уч.-изд. л. 50,62 Изд. № 3/8341 Цена 5 р. 29 к. Зак. 01107

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижской пер., 2

Ордена Красного Знамени Московская типография № 7
«Искра революции» Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

готовит к выпуску в свет в 1976 году
книги по химии

Препаративные методы в химии твердого тела, под. ред. **П. ХАГЕНМЮЛЛЕРА.** Пер. с англ., 40 л., цена 4 р. 32 к.

Книга относится к известной оксфордской серии «Успехи химии твердого состояния». Она посвящена вопросам приготовления твердых веществ и материалов. Содержание ее можно условно разделить на две группы: к одной относятся обзоры, посвященные какому-либо препаративному методу, универсальному для приготовления различных классов веществ, к другой — описание приготовления какого-либо одного класса веществ с использованием различных препаративных методов. В книге приводятся ценные данные по термодинамике химических процессов и физическим свойствам неорганических соединений.

Книга представляет большой практический интерес для специалистов, работающих в области химии твердого тела и полупроводников, для аспирантов и студентов физико-химических специальностей.

Ор. 20 к.

2807