

## Особенности термодесорбции аммиака с поверхности цеолита NaY

*К.И. Патрыляк, Л.К. Патрыляк, А.П. Пертко, М.Н. Демиденко*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, E-mail: patrylak@visti.com*

Обнаружена кардинально отличающаяся в параллельных опытах термодесорбция аммиака из дегидратируемого–регидратируемого цеолита NaY. Явление интерпретировано на основе рассмотрения цеолита как системы точечных зарядов, которая в соответствии с теоремой Ирншоу не может иметь минимума энергии, и любое незначительное воздействие способно вывести цеолит из состояния неустойчивого равновесия. Условием существования цеолитной структуры является динамика обменных катионов.

При изучении кислотности цеолитов  $0,20\text{NH}_4,55\text{La}0,20\text{CaNaX}$  и  $0,30\text{NH}_4\text{NaX}$  (свежесинтезированных и выдержанных после синтеза в течение различных промежутков времени при комнатной температуре) методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака обнаружена [1] выходящая далеко за пределы возможной ошибки определения невоспроизводимость результатов для всех образцов. Сделан вывод [1], что кривые ТПД аммиака отражают изменяющуюся конфигурацию катионного наполнения цеолитов с протонами включительно. Такой вывод с применением данного метода сделан, насколько нам известно, впервые.

Согласно Д. Бреку [2], в натриевой форме фожазита катионы  $\text{Na}^+$  помимо локализации в позициях  $S_1$ ,  $S_1'$  (гексагональные призмы и содалитовые ячейки) и  $S_{II}$  (большие полости) совместно с молекулами воды “свободно плавают в полостях каркасов”. Следует полагать, что более-менее свободное перемещение тех и других могут обеспечить лишь большие полости фожазита. Тем не менее неизвестна причина, по которой катионы в этих полостях не занимают позиции с минимумом потенциальной энергии, а переходят в энергетически менее выгодные позиции. В этой связи возникает вопрос: не могут ли катионы также покидать позиции  $S_1$  и  $S_1'$ ?

Работа [3], в которой исследована миграция катионов в цеолите  $\text{CsNaY}$  в процессе дегидратации, ответа на данный вопрос, к сожалению, не дает, хотя в ней показано, что при низких степенях обмена натрия на цезий катионы натрия локализованы в содалитовых ячейках, а катионы цезия – в больших полостях. После дегидратации при  $350^\circ\text{C}$  и выше катионы натрия уже обнаружены в больших полостях, а также в гексагональных призмах. При температурах выше  $180^\circ\text{C}$  обнаружена миграция катионов натрия из содалитовых ячеек в гексагональные призмы. Авторы работы вы-

сказали предположение, что такая миграция сопровождается, а не исключено, что и обуславливается, миграцией катионов цезия из больших полостей в содалитовые ячейки.

Больше света на поставленный вопрос проливает работа [4], посвященная математическому моделированию перераспределения катионов между структурными элементами NaY под воздействием воды. Авторами данной работы показано, что в результате адсорбции воды дегидратированным образцом NaY имеет место переход катионов не только из позиций  $S_1$  в позиции  $S_1'$ , но и обратный переход из  $S_1'$  в  $S_1$ . Следовательно, гидратация образца может иметь решающее значение для миграции катионов в пределах цеолитной структуры.

Значительный интерес представляет работа [5], в которой показано, что в монокристалле цеолита K-GaSi-NaT при действии на него высоких статических давлений воды (свыше 1,2 ГПа) компенсирующие катионы калия сначала покидают свои первоначальные позиции, а затем, после восстановления обычных условий, в значительной степени занимают повторно эти позиции даже при  $-160^\circ\text{C}$ . Работа интересна именно доказанностью факта ухода катионов из исходных позиций и последующего возврата в эти позиции.

Ввиду того что катионы и протоны являются активными центрами твердых катализаторов, локализация и поведение этих заряженных частиц в цеолитной структуре представляет большой теоретический и практический интерес. Поскольку метод ТПД аммиака открывает новые, как нам кажется, возможности, мы, в развитие работы [1], решили изучить данный вопрос подробнее на цеолите NaY.

Целью настоящей работы является изучение термодесорбции аммиака из дегидратируемого и повторно регидратируемого образца данного цеолита.

### Материалы и методы исследования

Исследовали NaY производства АО “Сорбент” (Нижний Новгород, Россия, ТУ 38.102168–85, Si/Al = 2,35, статическая емкость по парам воды и бензола – 0,29 и 0,32 см<sup>3</sup>/г соответственно). Структура цеолита подтверждена рентгенографическим методом. Порошкообразный образец со средним размером цеолитных кристаллов 2 мкм таблетировали без вяжущих веществ под давлением  $2 \cdot 10^4$  кг/см<sup>2</sup>, полученные таблетки дробили, отбирали фракцию 0,063–0,1 мм, которую в количестве 100 мг загружали в микрореактор установки для снятия профилей ТПД аммиака. Микрореактор из нержавеющей трубки с внутренним диаметром 3 мм, расположенный коаксиально внутри кожуха, вмонтирован в схему хроматографа “Цвет-2” на месте испарителя. Высота слоя образца, ограниченного с обеих сторон кварцевой крошкой с размером зерна 0,2–0,5 мм, составляла  $20 \pm 2$  мм. В качестве газаносителя использовали сжатый гелий марки “А” (ТУ У 14299304-002), скорость его подачи в систему составляла 7 см<sup>3</sup>/мин. После прохождения сравнительной ячейки детектора по теплопроводности гелий поступал в нижнюю часть кожуха, откуда, омывая реактор, входил в открытый верхний торец последнего, проходил через слой образца и попадал в измерительную ячейку детектора. При дегидратации образца температуру повышали со скоростью  $10 \pm 1$  град/мин в два приема: от 50 до 200 и от 200 до 380 °С с выходом самописца на нулевую линию после достижения каждой из температур.

После дегидратации образец охлаждали до 200 °С и через силиконовую мембрану в головке реакторного блока шприцом подавали аммиак порциями по 1 см<sup>3</sup> до насыщения цеолита. При последующей термодесорбции аммиака температуру, также со скоростью  $10 \pm 1$  град/мин, повышали до 500 °С, получая термопрограммированный участок зависимости ТПД. За ним следовал изотермический (500 °С) участок при отключенной программе с асимптотическим, как правило, приближением пера самописца к нулевой линии.

По завершении определения температуру образца в токе гелия понижали до 50 °С, и образец регидратировали подачей микрошприцом через ту же мембрану двух порций воды объемом 50 мкл каждая с интервалом в 15 мин. Систему оставляли на ночь или на выходные дни. Последующий опыт начинали с дегидратации, а дальше шли все описанные выше операции. На одном и том же образце проведено 30 опытов в предположении, что цеолит сохраняет свою структуру.

### Результаты исследований и их обсуждение

При тщательном соблюдении всех описанных методических процедур получены три кардинально различающиеся между собой группы зависимостей (рис. 1, 2).

Первая, наиболее многочисленная группа I (рис. 1) насчитывает 18 ТПД-профилей, которые представляют

собой близкие по характеру малоинтенсивные пологие зависимости опытов 1, 3–8, 10–12, 15, 16, 19, 25–28 и 30 (на рисунке пронумерована лишь несколько выделяющаяся зависимость 25) с одним, по существу температурным максимумом ( $T_{\max}$ ) в пределах 283–318 °С. На некоторых зависимостях (опыты 3, 8 и 28) заметны высокотемпературные максимумы в окрестности 500 °С.

Однако время от времени выписываются совершенно другого типа весьма интенсивные седловидные ТПД-профили (группа II из девяти зависимостей), многократно превосходящие по очерчиваемым ими площадям профили группы I. Каждая из зависимостей группы II характеризуется двумя максимумами: низко- и высокотемпературным. Низкотемпературные максимумы четко фиксируются при 255 (зависимости 9 и 13) и 264 °С (зависимости 2, 14, 20, 22–24 и 29). Практически на всех зависимостях высокотемпературные максимумы приходятся на изотермические участки последних. Кроме того, на обеих ветвях высокотемпературных участков седловидных зависимостей, особенно на изотермических участках ниспадающих ветвей, довольно четко выписывается также целый ряд плеч.

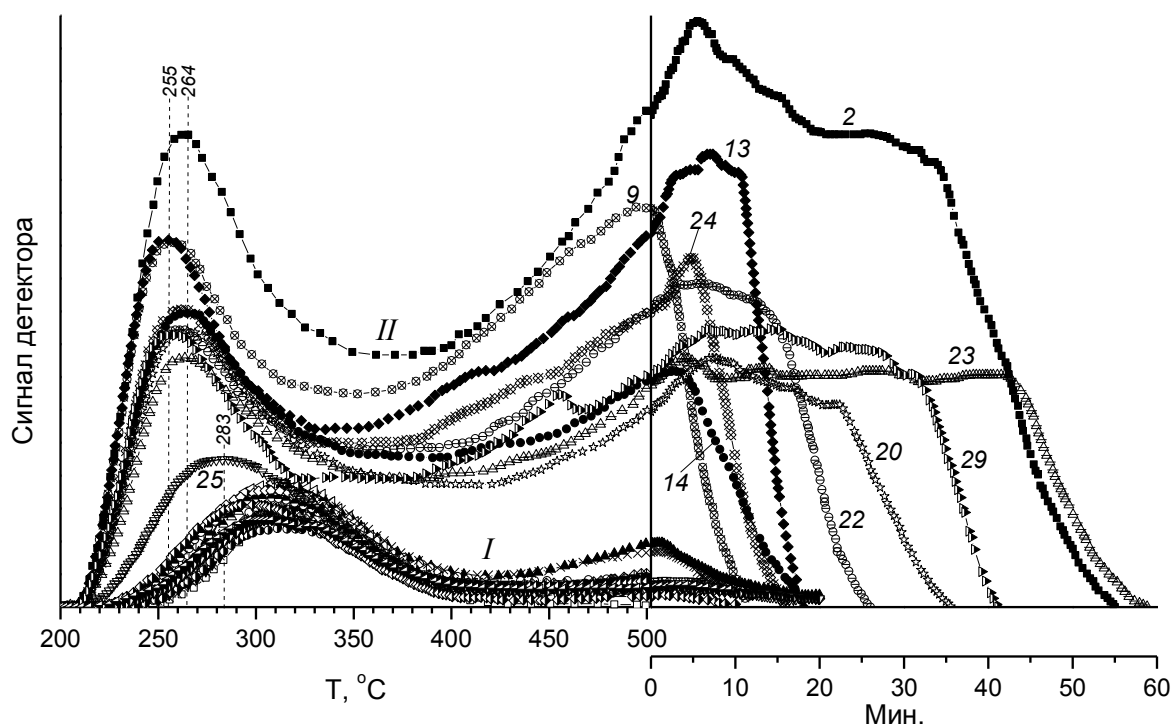
Группу III составляют всего три профиля (рис. 2), характеризующиеся лишь низкотемпературными максимумами при  $259 \pm 2$  °С. Этой группой явно представлены некие промежуточные результаты.

Таким образом, при сильном различии между зависимостями отдельных групп, в пределах одной и той же группы ТПД-профили весьма похожи как по начертанию, так и по расположению экстремальных точек, т. е. результаты время от времени как бы повторяются. Заметим попутно, что термопрограммирование нагревателя и его термостатирование осуществлялось путем автоматического включения–отключения, поэтому точность определения  $T_{\max}$  мы также оцениваем в  $\pm 1$  °С. Нельзя сбрасывать со счета также некоторую инерционность системы между моментами включения–отключения нагревателя и реагирования на это измерительной термодпары. Однако данные погрешности измерения не могли повлиять на характер полученных результатов сколько-нибудь существенно.

Для трактовки результатов эксперимента необходимо дополнительно акцентировать внимание на двух важных обстоятельствах.

Первое из них состоит в том, что, поскольку дегидратацию образца завершали при 380 °С, а термодесорбцию осуществляли в диапазоне 200–500 °С, то образец в этом диапазоне вместе с хемосорбированным аммиаком теряет также остаточную воду.

Другим немаловажным обстоятельством является то, что в гелии, использованном в качестве газаносителя, содержание воды многократно превышало задекларированное в его паспорте количество: с применением методики, предложенной в работе [6],



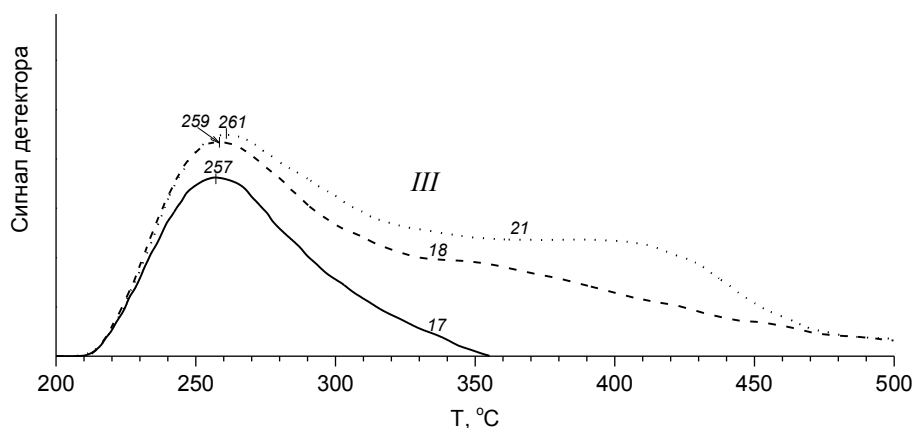
**Рис. 1.** Зависимости термопрограммированной десорбции аммиака (27 профилей) для дегидратируемого и повторно регидратируемого образца NaY: группа I – пологие зависимости (пронумерована лишь зависимость 25); группа II – седловидные зависимости 2, 9, 13, 14, 20, 22–24 и 29

установлено, что вместо паспортной объемной доли воды 0,0005 % действительное ее содержание в гелии было в 239 раз более высоким, т. е. составило 0,12 % об. Поток гелия в систему был непрерывным при осуществлении всех операций снятия профилей ТПД, в том числе на стадии выхода пера самописца на нулевую линию после достижения температуры дегидратации 380 °С, а также на стадиях последующего понижения температуры до 200 °С и насыщения при этой температуре образца аммиаком. Естественно, что при проведении всех этих операций наряду с аммиаком образец мог поглощать заметное количество воды, поэтому полученные ТПД-профили могут являться профилями термодесорбции аммиака и воды с самого начала, а не только в диапазоне 380–500 °С.

Однако оба этих обстоятельства не оказали опреде-

ляющего влияния на характер полученных зависимостей, о чем свидетельствуют, в частности, 18 удовлетворительно воспроизведенных профилей зависимостей группы I. Здесь важно заметить, что и аммиак, и вода могут быть как ассоциированы с катионами натрия, так и просто сорбированы соответствующими цеолитными структурами, поэтому зависимости термодесорбции отражают потерю аммиака и воды не только катионами, но и этими структурами.

Так, если места  $S_1$  и  $S_1'$  в гексагональных призмах и содалитовых ячейках (их в сумме 48 [2]), заняты катионами, то туда, скорее всего, не могут проникнуть ни вода, ни аммиак. Если же в результате “свободного плавания” катионов позиции  $S_1$  и  $S_1'$  окажутся свободными, то в  $S_1$  могут внедриться молекулы воды, а в  $S_1'$  – как воды, так и аммиака.



**Рис. 2.** Промежуточные (группа III) зависимости 17, 18 и 21 термопрограммированной десорбции аммиака для дегидратируемого и повторно регидратируемого образца NaY

С этой точки зрения наиболее информативны зависимости группы II (рис. 1), на которых температурные максимумы при 255 и 264 °C отражают отдачу воды и аммиака, ассоциированных со “свободно плавающими” катионами в больших полостях. Капиллярные эффекты позволяют утверждать, что при данных температурах вода в этих полостях находится в состоянии, соответствующем жидкому. Исходя из того, что молекулы воды ассоциированы с катионами не так прочно, как молекулы аммиака [7], можно предположить, что приведенные значения  $T_{\max}$  отражают преимущественную потерю катионами то воды (255 °C), то аммиака (264 °C). Однако самую богатую информацию несут, как отмечено выше, обе ветви высокотемпературных участков зависимостей группы II, прежде всего их ниспадающие ветви.

Эти ветви весьма детально отражают потерю воды и аммиака содалитовыми ячейками, а также воды – гексагональными призмами. Можно предположить, что молекулы воды в гексагональных призмах, как и молекулы воды и аммиака в содалитовых ячейках, располагаются в энергетически наиболее выгодных позициях, тех, которые до того были заняты ( $S_I$  и  $S_I'$ ) или существуют, но, согласно [2], не заняты ( $S_{II}'$ ) катионами. Можно утверждать, что максимумы на изотермических участках зависимостей 2, 13, 20 и 29, совпадающие в пределах 6–7 мин, как раз отражают потерю воды содалитовыми ячейками. Плечи же на ниспадающих участках зависимостей 2, 20, 23 и 29 характеризуют потерю воды и аммиака из содалитовых ячеек и воды – из гексагональных призм. При этом в случае десорбции из содалитовых ячеек вода предваряет потерю аммиака. Ниспадающие ветви изотермических участков зависимостей 20 и 23 по конфигурации достаточно близки таковым для зависимости 2, однако в опыте 20 десорбционные процессы завершаются по существу содалитовыми ячейками.

Ниспадающая ветвь зависимости 13 означает, что в содалитовых ячейках молекулами аммиака оккупирована лишь одна разновидность энергетически выгодных позиций, скорее всего  $S_I'$ . Об уменьшающемся количестве аммиака за счет сорбированной воды в содалитовых ячейках свидетельствует ниспадающая ветвь зависимости 9. О несколько большем его количестве в этих позициях свидетельствует ниспадающая ветвь зависимости 14. По ниспадающему участку зависимости 29 можно заключить о наличии воды в гексагональных призмах. На восходящей ветви данной зависимости внимание привлекает явный  $T_{\max}$  при 457 °C, который обозначен едва заметными плечами на зависимостях 2 и 13. Нам представляется, что данный  $T_{\max}$  отражает потерю воды содалитовыми ячейками, и в этом состоит причина перемещения максимумов изотермических участков зависимостей 9, 14, 22 и 24 в сторону меньших времен удерживания сорбата: содалитовые ячейки наряду с аммиаком содержат заметное

количество воды.

Анализ последовательности зависимостей ТПД того или иного типа позволяет сделать следующие предположения о специфике распределения катионов по структурным элементам цеолита.

Так, зависимости опытов 9–12 (рис. 1, при этом номером обозначена только зависимость 9, а зависимости 10–12 входят в группу I и отдельными номерами не обозначены) свидетельствуют о переходе от частичного заполнения содалитовых ячеек катионами (зависимость 9) к их полному заполнению (зависимости 10–12), когда эти ячейки заблокированы для доступа воды и аммиака. Однако уже ближайший к нему седловидный профиль 13 свидетельствует о повторном частичном освобождении этих ячеек от катионов, открывая доступ молекулам воды и аммиака в эти структурные элементы. А профиль следующего за ним опыта 14 дает основание говорить об обратной тенденции: повторном частичном заполнении содалитовых ячеек катионами, что подтверждается дальнейшей серией опытов 15, 16 и 19 (зависимости данных опытов также входят в группу I пологих зависимостей ТПД аммиака).

Проведенный анализ позволяет утверждать, что в опытах, дающих зависимости группы I, большая часть катионов находится в содалитовых ячейках и гексагональных призмах, меньшая же их часть локализована на стенках больших полостей. Если говорить об отражении полученными ТПД-профилями числа катионов натрия в исследуемом образце, то более адекватно это число отражается низкотемпературными максимумами седловидных зависимостей, когда основное количество катионов сосредоточено в больших полостях со свободным доступом в них молекул аммиака и воды.

Значительное различие площадей под седловидными зависимостями, например 2 и 23, которые, будучи конфигурационно идентичными, приблизительно в 2 раза различаются по очерчиваемым ими площадям, связано с различным количеством десорбируемой воды и аммиака из содалитовых ячеек, а также воды из гексагональных призм в силу различной наполненности тех и других катионами и молекулами сорбатов. Нельзя, естественно, сбрасывать со счета и частичное разрушение структуры образца в течение 23 процедур дегидратации, термодесорбции аммиака и регидратации. Именно – частичное (на уровне 50 %), причем примерно одинаковое для всех структурных элементов образца, поскольку все 9 ТПД-профилей группы II принципиально идентичны, т. е. образец сохраняет все свои структурные элементы. Если бы разрушение структуры образца было полным или выборочным, то термодесорбционные профили не удалось бы получать вовсе или же получать с выпадением определенных участков, т. е. использованный нами метод ТПД аммиака является одновременно методом контроля степени сохранности цеолитной структуры в течение опыта.

Использованный метод не позволяет, к сожалению, различать термодесорбируемые воду и аммиак, однако, если исходить из естественной последовательности десорбции, отражаемой ТПД-зависимостями (большие полости, содалитовые ячейки, гексагональные призмы), то данный недостаток метода не является существенным. Важно то, что он дает возможность судить о различной и периодически повторяющейся наполненности катионами соответствующих структурных элементов образца. В частности, при максимальной катионной наполненности содалитовых ячеек и гексагональных призм доступ сорбатов в эти структурные элементы заблокирован. Тогда термодесорбция отражается группой I ТПД-профилей. Наоборот, в случае освобождения катионами этих структурных элементов их пространство становится доступным для молекул воды и аммиака (содалитовые ячейки) или воды (гексагональные призмы). Теперь термодесорбция отражается группой седловидных ТПД-профилей.

Сделанные выводы об изменяющейся дислокации катионов от опыта к опыту между отдельными структурными элементами цеолита NaY находятся в хорошем соответствии с результатами математического моделирования перераспределения катионов между этими элементами данного цеолита под воздействием воды [5]. Авторами работы [5] показано, что в результате адсорбции воды дегидратированным образцом NaY имеет место переход катионов не только из позиций  $S_1$  в позиции  $S_1'$ , но и обратный переход из  $S_1'$  в  $S_1$ . Авторы, однако, замечают, что из полученных расчетных результатов нельзя сделать вывод о равновесности получаемого ими катионного распределения и находят весьма вероятной возможность реализации метастабильных состояний при экспериментально обнаруживаемом распределении катионов. Исходя при осуществлении математического моделирования из некоторого начального распределения катионов по отдельным элементам структуры NaY, авторы работы [5] рассчитывали прийти к равновесному их распределению. Однако экспериментально последнее не достигнуто, откуда сделано заключение, что заполненность катионами содалитовых ячеек препятствует доступу в них молекул воды, которой авторы отводят большую роль в перераспределении катионов по элементам цеолитной структуры.

Из факта динамики катионов в образце вытекает самый важный вопрос: что является причиной перемещения катионов из позиций с минимумом потенциальной энергии в энергетически менее выгодные позиции и, наоборот, что препятствует катионам из энергетически невыгодных позиций перемещаться в равновесные позиции, т. е. позиции с минимумом энергии?

Полученные нами экспериментальные данные (рис. 1) отражают, как нам кажется, передислокацию катионов в образце от опыта к опыту и находятся в соответствии с приведенными выше экспериментальными и

расчетными данными, взятыми из литературы. При этом сильно (в 4–5 раз) различающиеся площади, очерчиваемые зависимостями групп I и II, свидетельствуют, что в этом перемещении задействованы не только катионы, расположенные в больших полостях, но и в других структурных элементах цеолита.

Смещение катионов с позиций с минимумом потенциальной энергии, с нашей точки зрения, является прямым и весьма важным следствием теоремы Ирншоу – одной из основных теорем электростатики [8–11]. Согласно данной теореме, система неподвижных точечных зарядов, находящихся на конечном расстоянии друг от друга, не может быть устойчивой. Теорема доказывает, что потенциальная энергия статической системы зарядов не может иметь минимума, наличие которого является необходимым условием устойчивости системы.

Цеолиты, представляя собой систему точечных зарядов, с одной стороны являются идеальным примером объектов, подпадающих под действие теоремы Ирншоу, однако с другой стороны, цеолиты – объекты вполне устойчивые. В связи с этим приходится сделать заключение, что эта устойчивость приобретена ими за счет динамики заряженных частиц. Атомы кремния и кислорода фиксированы в соответствующих кристаллографических узлах цеолитной решетки достаточно жестко, поэтому такими частицами могут быть лишь компенсирующие катионы, которые, не обладая жесткой фиксацией в цеолитной структуре, сохраняют подвижность. При локализации катионов в позициях с минимумом потенциальной энергии цеолитная структура существовать может, однако ее состояние будет термодинамически неустойчивым: достаточно ничтожно малого по интенсивности возмущающего фактора и система потеряет устойчивость, что выразится в смещении катионов с позиций с минимальной энергией.

Следствием теоремы Ирншоу является также динамика катионов, локализованных на стенках больших полостей, о чем свидетельствует значительный (283–318 °C) разброс величин  $T_{\max}$  для зависимостей группы I, как и заметный разброс площадей, очерченных зависимостями данной группы. Последнее, впрочем, может быть связано с группированием катионов на стенках больших полостей в кластеры [12].

В качестве факторов, приводящих катионы в движение, служат процедуры дегидратации–регидратации цеолита и, по-видимому, в меньшей мере сорбции–десорбции на нем аммиака. При этом процесс смещения катионов может приобретать кооперативный характер, откуда – макроскопическое, по существу, проявление следствий этого процесса в виде сильно различающихся зависимостей ТПД аммиака.

Роль данных факторов в попеременном движении катионов не стоит, однако, преувеличивать. Если бы эта роль была решающей, то в каждом опыте следовало бы ожидать выноса катионов из мелких элементов

пористой структуры в большие полости цеолитных кристаллов на стадии, например, дегидратации и повторного их возврата в эти элементы на стадии регидратации образца. Однако в 9 опытах зафиксировано распределение как катионов, так и сорбатов по отдельным структурным элементам цеолита, т. е. поток воды, направленный наружу, оказался неспособным в этих случаях вынести катионы в большие полости. Равно как он не всегда способен “вырвать” катионы из гексагональных призм, т. е. те катионы, которые наиболее прочно связанные с цеолитной решеткой. Это значит, что, несмотря на направленность потока воды при каждой дегидратации изнутри кристаллов наружу, катионы могут двигаться или в обратном направлении, или вовсе не затрагиваться потоком молекул воды. С водой конкурирует вводимый в цеолит аммиак, что еще больше осложняет картину. Тем не менее причина попеременного движения катионов в цеолите иная, а проводимые процедуры дают лишь толчок катионной динамике, которая впоследствии осуществляется независимо от них.

Прекращение действия возмущающего фактора не означает прекращение длительной колебательной динамики катионов, движущей силой которой является возникновение разности химических потенциалов между скоплениями катионов в больших полостях, с одной стороны, и в содалитовых ячейках и гексагональных призмах – с другой. Можно даже заключить, что катионы находятся в непрерывном попеременном движении в цеолитах при их хранении в обычных условиях. Следует полагать, что первопричина возникновения попеременной динамики катионов в хранящихся образцах заложена в неравновесности условий синтеза цеолитов, неравновесности процедур ионного обмена или каких-либо иных процедур модификации цеолитов. Согласно теореме Ирншоу, эта неравновес-

ность и является условием кажущегося равновесного существования цеолитных систем, а катионы, локализованные в позициях  $S_1$  и  $S_1'$ , могут покидать данные позиции.

1. Репецкий Г.А., Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Яковенко А.В., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2013, **4** (3), 314–319.
2. Брек Д. *Цеолитовые молекулярные сита*, пер. с англ., М., Химия, 1976.
3. Norby P., Poshni F.I., Gualtieri A.F. et al., *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102**, (5), 839–856.
4. Lella A., Desbiens N., Boutin A. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 5396–5406.
5. Lee Y., Vogt Th., Hriljac J.A. et al., *Nature*, 2002, **420**, 485–488.
6. Іваненко В.В., *Дис. ... канд. хім. наук*, Київ, 2011.
7. Яковенко А.В., Патриляк Л.К., Манза И.А., Патриляк К.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2000, **36** (5), 247–250. – [*Theor. Exp. Chem.*, 2000, **36** (5), P. 286–289 (Engl. Transl.)].
8. Earnshaw S., *Trans. Camb. Phil. Soc.*, 1842, **7**, P. 97–112.
9. Jones W., *Eur. J. Phys.*, 1980, **1**, P. 85–88.
10. Линьков Р.В., Миллер М.А., *Физическая энциклопедия*, М., Сов. энциклоп., 1990, **2**, 216.
11. Тамм И.Е. *Основы теории электричества*, М., ФИЗМАТЛИТ, 2003.
12. Barthomeuf D., *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 1996, **38** (4), 521–612.

Поступила в редакцию 25.09.2014 г.

## Особливості термодесорбції аміаку з поверхні цеоліту NaY

*К.І. Патрляк, Л.К. Патрляк, О.П. Пертко, М.М. Демиденко*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, E-mail: patrylak@visti.com*

Виявлено кардинально відмінну в паралельних дослідах термодесорбцію аміаку зі зневодненого-обводненого цеоліту NaY. Явище інтерпретовано на основі розгляду цеоліту як системи точкових зарядів, яка відповідно до теореми Ерншоу не може мати мінімуму енергії, і будь-яка незначна дія здатна вивести цеоліт зі стану нестійкої рівноваги. Умовою існування цеолітної структури є динаміка обмінних катіонів.

## Peculiarities of ammonia thermodesorption from the surface of NaY zeolite

*K.I. Patrylak, L.K. Patrylak, O.P. Pertko, M.M. Demydenko*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmansk Str., 02660 Kyiv, Ukraine, E-mail: patrylak@visti.com*

Cardinally different ammonia thermodesorption from the dehydrated-rehydrated NaY zeo-lite in the parallel experiments has been revealed. The phenomenon was interpreted on the base of considering the zeolite as the system of point charges, which according Earnshaw theorem cannot has the energy minimum, and so any negligible action can turn out the zeolite from the state of unstable equilibrium. The dynamics of exchange cations is the condition for the existence of the zeolite structure.