

## КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ АММИАКА В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ LiLSX

**Рахматкариева Фируза Гайратовна**

*д-р хим. наук, гл. науч. сотр. лаборатории «Металлургические процессы и материалы»  
 Институт общей и неорганической химии АН РУз.,  
 Узбекистан, г. Ташкент  
 E-mail: [rakhfi@yandex.ru](mailto:rakhfi@yandex.ru)*

**Абдурахмонов Элдор Баратович**

*канд. хим. наук (PhD), ст. науч. сотр. лаборатории «Металлургические процессы и материалы»,  
 Институт общей и неорганической химии АН РУз.,  
 Узбекистан, г. Ташкент  
 E-mail: [eldor8501@mail.ru](mailto:eldor8501@mail.ru)*

**Жабборов Алишер Олтибоевич**

*ассистент, Ташкентский химико-технологический институт,  
 Республика Узбекистан, г. Ташкент*

**Абдурахмонов Аброр Баратович**

*магистрант, Ташкентский химико-технологический институт,  
 Республика Узбекистан, г. Ташкент*

## REGULARITIES OF AMMONIA ADSORPTION IN A NANOSTRUCTURED ZEOLITE LiLSX

**Firuz Rakhmatkarieva**

*DSc, leading researcher, «Metallurgical processes and materials» laboratory  
 Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,  
 Republic of Uzbekistan, Tashkent*

**Eldor Abdurakhmonov**

*PhD, senior researcher, «Metallurgical processes and materials» laboratory  
 Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,  
 Republic of Uzbekistan, Tashkent*

**Alisher Jabborov**

*assistant, Tashkent Chemical-Technological Institute  
 Republic of Uzbekistan, Tashkent*

**Abror Abdurakhmonov**

*Master student, Tashkent Chemical-Technological Institute  
 Republic of Uzbekistan, Tashkent*

## АННОТАЦИЯ

Измерены изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и термокинетика адсорбции аммиака в цеолите LiLSX при температуре 303К с помощью адсорбционной калориметрии. Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака имеют 4 фрагмента, соответствующих формированию от мономерных до трехмерных комплексов аммиака с катионами Li<sup>+</sup> в позициях S<sub>III</sub> и Li<sup>+</sup> S<sub>II</sub>. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции аммиака в LiLSX - 63,98 Дж/моль\*К, откуда следует, что подвижность адсорбированных молекул аммиака заметно ниже, чем у молекул аммиака в жидкости. Изотерма адсорбции описана трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

## ABSTRACT

Isotherm, differential heats, entropy and thermo kinetics of ammonia adsorption in LiLSX zeolite at 303K have been measured by means of adsorption calorimetry. Differential heats of ammonium adsorption have 4 fragments corresponding to the formation of monomeric to three-dimensional ammonia complexes with the  $\text{Li}^+$  cations in the positions of  $\text{S}_{\text{III}}$  and  $\text{Li}^+ \text{S}_{\text{II}}$ . The mean molar integral entropy of ammonia adsorption in LiLSX is  $-63.98 \text{ J / mol} \cdot \text{K}$ , the mobility of adsorbed ammonia molecules is noticeably lower than that of ammonia molecules in liquid. The adsorption isotherm is quantitatively reproduced by three-term VOM theory equations.

**Ключевые слова:** Дифференциальные теплоты, цеолит LiLSX, аммиак, адсорбционная калориметрия.

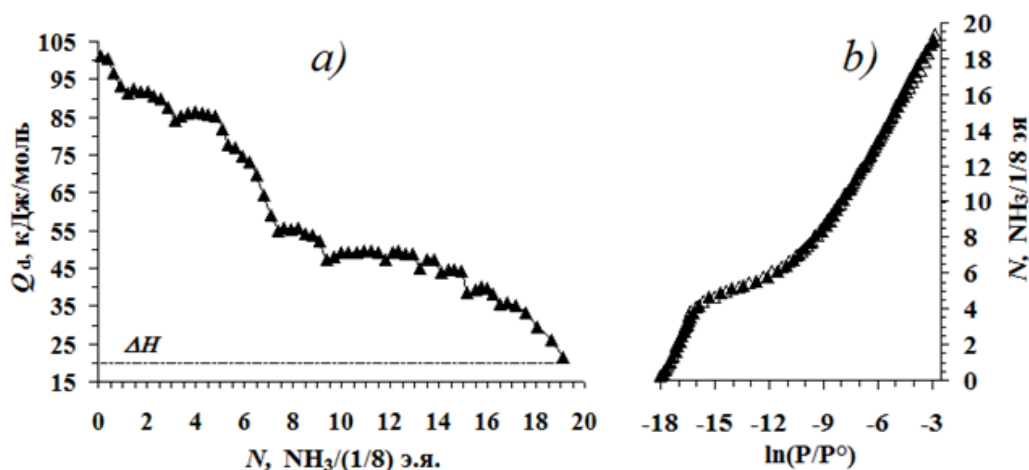
**Keywords:** Differential heats, LiLSX zeolite, ammonia, adsorption calorimetry.

**Введения.** В настоящее время в мире одними из потенциальных материалов для селективной адсорбции и разделения являются нанопористые молекулярные сита – цеолиты. Они представляют большой интерес из-за возможности регулировать их текстуру (размер и архитектуру пор) или химические свойства (соотношение Si/Al) и природу внерешеточных катионов, которые в конечном счете влияют на адсорбционные свойства. Адсорбционные и каталитические свойства кристаллических адсорбентов в значительной степени зависят от их структуры, числа, силы и природы содержащихся в них активных центров. Однако, до сих пор неясны ряд вопросов специфики строения цеолитов, в особенности, относящиеся к проблеме расселения активных центров, механизма адсорбции полярных и неполярных молекул, природы и участия дефектов в адсорбции. Решение этих вопросов имеет решающее значение для успешного применения адсорбентов и направленного регулирования их свойств, а также дает возможность исследования и установления общих закономерностей адсорбции и катализа. Дифференциальные теплоты адсорбции вместе с другими дифференциальными адсорбционно-энергетическими характеристиками (энтальпия, свободная энергия и энтропия) наиболее

полно характеризуют физическую, химическую, кристаллохимическую и геометрическую природу поверхности адсорбента и позволяет изучать адсорбционные явления на молекулярно-структурном уровне [1].

**Результаты и обсуждение.** Изменение дифференциальных теплот адсорбции ( $Q_d$ ) аммиака в цеолите LiLSX в зависимости от величины адсорбции  $a$  представлены на рис. 1(a). Прерывистой линией на рисунке показана теплота конденсации аммиака  $\Delta H_v$ . Теплоты для LiLSX начинаются со  $101 \text{ кДж/моль}$  и падают до  $91 \text{ кДж/моль}$  при  $1,21 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$ , затем образуются две одинаковые ступеньки протяженностью  $1,95 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$  каждая, в интервале от  $1,21-3,15$  и  $3,15-5,10 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$  Далее теплоты резко снижаются до  $54,8 \text{ кДж/моль}$  ( $5,8-7,4 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$ ) Начиная с  $7,4 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$  наблюдается ступенчатое снижение теплоты до теплоты конденсации аммиака при  $303\text{K}$ .

В соответствии со ступенчатой кривой  $Q_d$ , калориметрические данные можно подразделить на 3 фрагмента:  $0,13-3,15$ ;  $3,15-7,39$ ;  $7,39-19,14 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$  Всего цеолит LiLSX адсорбирует  $19,14$  молекул аммиака на  $1/8 \text{ э.я.}$  или одну суперполость.



**Рисунок 1.** а) Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiLSX при 303К. Горизонтальная пунктирная линия-теплота конденсации бензола при 303К. б) Изотерма адсорбции бензола в цеолите LiLSX при 303К.  $\Delta$ -экспериментальные данные и  $\blacktriangle$ -рассчитанные с использованием теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)

Согласно [4] распределение катионов в структуре цеолита следующее: 4 катиона на  $1/8$  элементарной ячейки ( $1/8 \text{ э.я.}$ ) располагаются в позиции  $\text{SI}'$  (у

шестиугольных колец связывающих кубооктаэдры и гексагональные призмы), 4 катиона на  $1/8 \text{ э.я.}$  располагаются в позиции  $\text{SII}$  (в шестиугольных кольцах,

связывающих кубоктаэдри и большие полости) и остальные 4 катиона на 1/8 э.я. располагаются в позиции SIII' (у четырехчленных колец большой полости). Всего на 1/8 э.я. или большую полость приходится 12 катионов или в пересчете на элементарную ячейку 96 катионов. Как видно из состава цеолиты имеют очень высокую плотность заряда. Поскольку содалитовые полости с диаметром входного шестичленного кислородного окна ~ 0,25 нм. не доступны для молекул аммиака, то мы исключаем из рассмотрения центры адсорбции в этих полостях. Следовательно, адсорбция, в основном протекает в суперполостях. Высокоэнергетический фрагмент (0,13-3,15 NH<sub>3</sub>/(1/8) э.я.) на кривой Q<sub>a</sub>, отнесен к адсорбции аммиака на катионах в позиции SIII'. Это наиболее доступные катионы, поскольку координированы к 2-4 кислородным атомам решетки и поэтому адсорбция протекает с повышенной теплотой.

Способность адсорбирующихся в суперполостях молекул извлекать малые по размерам катионы Li<sup>+</sup> из содалитовых ячеек, была показана нами ранее при адсорбции полярной молекулы H<sub>2</sub>O и квадрупольной молекулы CO<sub>2</sub>. Второй фрагмент в интервале 3,15-7,39 NH<sub>3</sub>/(1/8) э.я. относится к адсорбции аммиака на катионах Li<sup>+</sup> в позиции SIII, находящихся в 4-х членных кислородных кольцах. Появление катионов Li<sup>+</sup> в позициях SIII обусловлено миграцией их из позиции SI'. Миграция катионов лития является активированным процессом, и поэтому, результирующая теплота адсорбции аммиака заметно ниже, чем в случае, если бы катионы находились непосредственно в суперполостях [1]. Катионы лития в позиции SIII наиболее предпочтительные центры адсорбции, так как находятся в четырехчленных кислородных кольцах, смещенных в суперполость. А катионы лития в позиции SII погружены в шестичленные кислородные кольца.

В третьем фрагменте теплота снижается с заполнением от 55 до 35 кДж/моль, затем падает до теплоты конденсации аммиака. Здесь адсорбция 12 NH<sub>3</sub>/(1/8) э.я. протекает на катионах в позиции SII. Если учесть, что в этой позиции располагаются четыре катиона Li<sup>+</sup> на 1/8 э.я., то на каждый центр приходится по 3 молекулы аммиака.

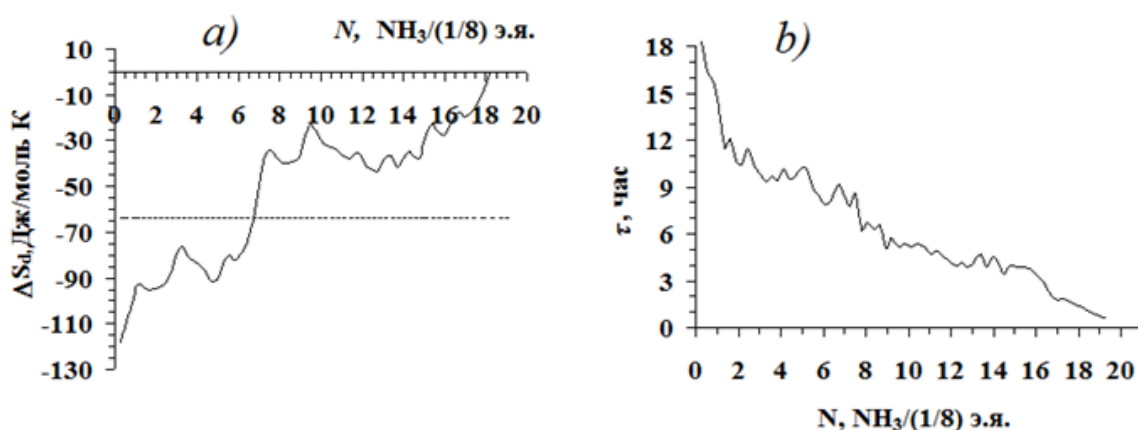
Изотерма адсорбции аммиака в LiLSX представлена на рисунке 1 (b). Наблюдается хорошая корреляция между теплотами адсорбции и изотермой. Изотерма также, как и теплоты адсорбции, имеет три сегмента. При адсорбции на катионах Li<sup>+</sup> в позиции SIII' она резко поднимается, затем наклоняется к оси адсорбции и растет до 7 NH<sub>3</sub>/(1/8) э.я. После перегиба изотерма с небольшим уклоном к оси адсорбции линейно растет до насыщения (SII).

Изотерма адсорбции аммиака в молекулярном сите LiLSX удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор [2-3]:

$$N = 5,014 \exp[-(A/43,11)^{22}] + 10,827 \exp[-(A/22,01)^3 + 4,583 \exp[-(A/11,53)^3]],$$

где:  $N$  – адсорбция в микропорах в NH<sub>3</sub>/(1/8) э.я.,  $A = RT \ln(P^0/P)$  – адсорбционная энергия в кДж/моль.

Энтродпия адсорбции, рассчитанная по уравнению Гиббса-Гельмгольца, указывает на заторможенное состояние молекул аммиака в цеолите. Молярная дифференциальная энтропия аммиака (рис.2(a).) на LiLSX существенно ниже энтропии жидкого аммиака. Это указывает на сильное ограничение подвижности аммиака в полостях цеолита. Аммиак в одинаковом количестве, но с разной силой адсорбируется на цеолитах LiLSX.  $\beta$ -полости недоступны для молекул аммиака при стандартных условиях. Подвижность аммиака в полостях ниже, чем в жидкости.



**Рисунок 2. а) Дифференциальные энтропии адсорбции бензола в цеолите LiLSX при 303K. Энтропия жидкого бензола принята за нуль. Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия. б) Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции бензола в цеолите LiLSX при 303K**

Время установления адсорбционного равновесия в системе NH<sub>3</sub>-LiLSX при малых заполнениях сильно

замедлено. Равновесие устанавливается за 10-18 часов. Затем процесс ускоряется, оставаясь все еще

медленным вплоть до  $a = 8 \text{ NH}_3/(1/8)$  э.я. Термокинетика адсорбции аммиака на цеолите LiX указывает на то, что первые молекулы аммиака адсорбируются с низкой скоростью (рис.2 (b)), в последующем адсорбционное равновесие устанавливается за 1 час.

**Заключение.** В соответствии со ступенчатой кривой  $Q_d$ , calorиметрические данные можно подразделить на 3 фрагмента: 0,13-3,15; 3,15-7,39; 7,39-19,14  $\text{NH}_3/(1/8)$  э.я. Всего цеолит LiLSX адсорбирует 19,14 молекул аммиака на 1/8 э.я. или одну суперполость. В процессе адсорбции наблюдается миграция

катионов из позиций SI' в SII. Изотерма адсорбции полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ. Мольная дифференциальная энтропия аммиака на LiLSX существенно ниже энтропии жидкого аммиака. Это указывает на сильное ограничение подвижности аммиака в полостях цеолита. Время установления адсорбционного равновесия в системе  $\text{NH}_3$ -LiLSX при малых заполнениях сильно замедлено. Равновесие устанавливается за 10-18 часов.

#### Список литературы:

1. Рахматкариев Г.У., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г., Долиев Г.А.. Энергетика адсорбции аммиака в цеолите LiX// Ўзбекистон кимё журналы 2017 й. №5, 3-8 б.
2. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотермы адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор //Изв.АН СССР, Сер.хим. -1988. -№11. -С.2644-2645.
3. Dubinin M.M. Progress in Surface Membrane Science, New York 1975. Vol. 9. P. 1-70.
4. J. Plevert, F.Di Renzo, F. Fajula, G. Chiari. 12<sup>th</sup> International zeolite conference. 1999, Material research society. P. 135-139.