

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ АММИАКА В ЦЕОЛИТЕ NaX

Рахматкариева Фируза Гайратовна

*д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Металлургические процессы и материалы»
 Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
 Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: rakhfi@yandex.ru*

Абдурахмонов Эльдор Баратович

*канд. хим. наук (PhD), старший научный сотрудник лаборатории «Металлургические процессы и материалы»,
 Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
 Узбекистан, г. Ташкент
 E-mail: eldor8501@mail.ru*

Худайберганов Мансур Сабурович

*магистр, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека
 Узбекистан, г. Ташкент*

ENERGETIC OF AMMONIA ADSORPTION IN ZEOLITE NaX

Firuz Rakhmatkariyeva

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

Eldor Abdurahmanov

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

Mansur Xudayberganov

*Magistr, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
 Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Измерены изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и термокинетика адсорбции аммиака в цеолите NaX при температуре 303K с помощью адсорбционной калориметрии. Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака имеют 4 фрагмента, соответствующих формированию от мономерных до трехмерных комплексов аммиака с катионами H⁺ и Na⁺ в позициях S_{III}⁺ и Na⁺ S_{II}. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции аммиака в NaX - 36,2 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 NaX 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 H⁺ and Na⁺ cations in the positions of S_{III}⁺ and Na⁺ S_{II}. The mean molar integral entropy of ammonia adsorption in NaX is - 36.2 J / mol*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 NaX, аммиак, адсорбционная калориметрия.

Keywords: Differential heats, NaX zeolite, ammonia, adsorption calorimetry.

Адсорбционно-калориметрическое исследование адсорбционных равновесий в системе газ-цеолит дает богатую информацию о свободной энергии, энтальпии и энтропии адсорбции. Цеолит, исследованный в данной работе, имеет анионную алюмосиликатную регулярную микропористую структуру [1]. Структура цеолитов X состоит из суперполостей, имеющих почти сферическую симметрию с диаметром ~0.125 нм и размером окна ~0.74 нм. Каждая полость связана с четырьмя другими полостями, расположенными тетраэдрически. Структура также содержит содалитовые полости, соединенные друг с другом сдвоенными шестичленными кольцами. Одновалентные внещелочные катионы преимущественно занимают кристаллографические позиции I, I', II и III'. Внутрикристаллическая среда структуры «хозяина» модифицируется катионным обменом, а «гостевые» молекулы, обычно, отличаются поляризуемостью, квадрупольным или дипольным моментами, формой и размером.

Вода является уникальной зондовой молекулой для исследования цеолитов из-за малых размеров и полярности. Однако, количественные и термодинамические исследования цеолитовой воды затруднены из-за её химической активности и побочных необратимых реакций. В связи с этим было принято решение исследовать равновесные свойства менее реакционно способной квадрупольной молекулы аммиака в кристаллической среде цеолита NaX, что и стало целью настоящего исследования.

Для осушки и очистки аммиака его пропускали через колонку с цеолитом. Растворенные газы удалялись замораживанием адсорбтива с последующей откачкой. Адсорбцию изучали объемным методом, а теплоты с помощью микрокалориметра, описанного

в [2,3]. Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило на порядок увеличить точность измерений теплоты адсорбции. Ещё одно и очень значимое преимущество нашего прибора-это его способность надежно измерять теплоту, выделяющуюся в течение неограниченного времени. Состав исследованного цеолита $H_6Na_{80}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}$.

Изотерма адсорбции аммиака на протонах и катионах Na^+ в позиции S_{III} резко повышается ее вверх (рис.1). Адсорбция на Na^+ в позиции S_{II} и формирование многомерных комплексов сопровождается почти линейным ростом. Изотерма удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор [5,6]:

$$N = 4722 \exp[-(A/45,40)^{15}] + 4691 \exp[-(A/27,83)^4] + 10650 \exp[-(A/15,36)^3],$$

где N – адсорбция в микропорах в $NH_3/(1/8)$ э.я., $A = RT \ln(P^0/P)$ является адсорбционной энергией в кДж/моль.

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) аммиака в NaX, измеренные при 303К, представлены на рисунке 2. Кривая Q_d имеет сложный волнообразный вид. Каждый фрагмент на кривой отражает стехиометрическое соотношение между числом однородных центров адсорбции и числом адсорбированных молекул. Общее число катионов, приходящихся на 1/8 э.я. или суперполость, составляет 10.75. Эти катионы располагаются следующим образом: 2 в позиции $S_{I'}$, 4 в позиции S_{II} , а остальные 2 распределены по позициям S_{III} . На кривой дифференциальных теплот адсорбции всего выделено 4 основных фрагмента: 0 – 4.0 (I фрагмент), 4.0 – 8.0 (II), 8.0 – 16.0 (III), 16.0 и 19.7 (IV) $NH_3/(1/8)$ э.я.

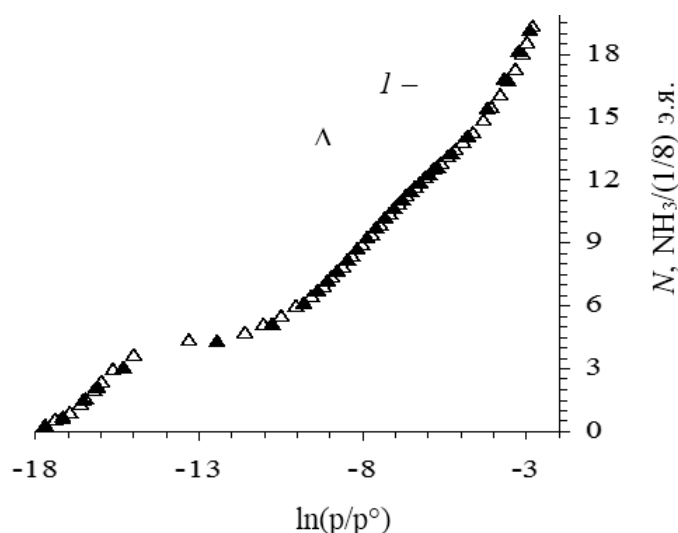


Рисунок 1. Изотерма адсорбции аммиака в цеолите NaX при 303К. 1- экспериментальные данные и 2 - рассчитанные с использованием теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)

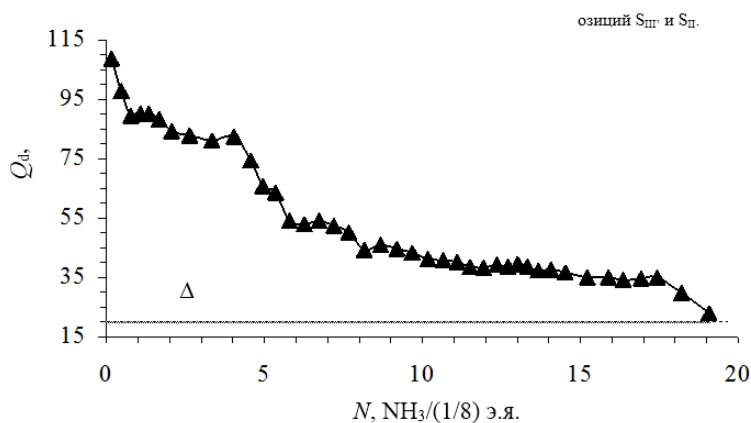


Рисунок 2. Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака в цеолите NaX при 303К. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации аммиака при 303К

Первый высокоэнергетический фрагмент (0-4.0 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я.) на кривой Q_d с теплотой, меняющейся от 109 кДж/моль до 85.6 кДж/моль, отнесен к адсорбции аммиака на катионах в позиции S_{III} , расположенных в 12-членных окнах суперполости. Это наиболее доступные катионы, поскольку они находятся в слабой координации к кислородным атомам решетки и поэтому адсорбция на них должна протекать с повышенными теплотами. Однако, с повышенными теплотами адсорбируется больше молекул аммиака (4.0 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я.), чем число катионов в этой позиции (2.75 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я.). Недостающие 1.25 катиона мигрируют из позиции S_{II} , находящейся в непосредственной близости от позиции S_{III} . Образование высокоэнергетических комплексов обусловлено взаимодействием аммиака с двумя смежными катионами натрия из позиций S_{III} и S_{II} .

В пределах фрагмента I мы наблюдаем повышенные теплоты в интервале от 0 до 0.77 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я. Изотермы и теплоты адсорбции аммиака в области самых малых заполнений на этих двух адсорбентах очень близки. Это указывает на то, что центр адсорбции на этих двух образцах один и тот же. Следовательно, ответственными за высокие теплоты адсорбции являются катионы Na^+ , а именно катионы H^+ , присутствие которых обнаружено на этих двух образцах методом ИК-

спектроскопии. Высокие теплоты являются следствием взаимодействия основной молекулы аммиака с кислотным центром.

Далее адсорбция идет на катионах натрия (S_{II}) с теплотой ~ 90 кДж/моль. Второй фрагмент характеризуется резким падением теплоты с 92 до 49 кДж/моль в интервале 4.0 – 8 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я. На этой стадии адсорбция теоретически может протекать как на катионах Na в позиции S_{II} , так и на катионах S_I в содалитовых полостях. Однако, исследование адсорбции аммиака в NaY [4] показало, что, несмотря на соизмеримость кинетического диаметра молекулы аммиака с диаметром входного в содалитовую полость шестичленного кислородного окна, аммиак не в суперполости. Недостающие катионы S_{II} (из-за миграции их в позицию S_{III}) восполняются за счет катионов из позиции S_I . После адсорбции на этих катионах аммиак формирует бинарные комплексы с катионами на S_{III} и S_{II} (фрагмент II) до адсорбции 16 $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я. с энергией, меняющейся от ~ 46 до ~ 34 кДж/моль. И, наконец, пятый фрагмент, где ~ 4 молекулы $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я. адсорбируются с теплотой, меняющейся от ~ 34 до ~ 23 кДж/моль, мы можем отнести к адсорбции третьей молекулы на димерном комплексе с катионами H^+ и Na^+ в позиции S_{III} .

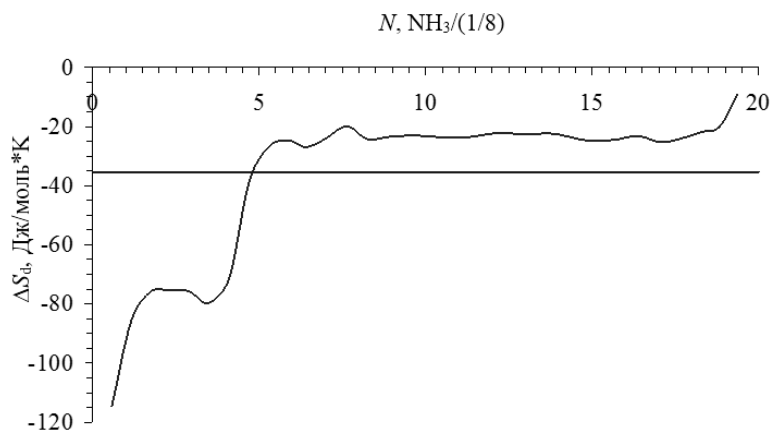


Рисунок 3. Дифференциальная энтропия адсорбции аммиака в цеолите NaX при 303К. Энтропия жидкого аммиака принята за нуль. Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия

При экстраполяции кривой Q_d к нулевому заполнению на оси получаем теплоту адсорбции аммиака на H^+ , равную 110 кДж/моль, а на катионе Na в позиции S_{III} - ~ 90 кДж/моль.

Используя прецизионные значения изотермы дифференциальных теплот адсорбции, рассчитали дифференциальную мольную энтропию адсорбции (ΔS_d) аммиака в NaX по уравнению Гиббса-Гельмгольца (рис.3.):

$$\Delta S_d = -\frac{Q_d - \Delta_v H}{T} - R \ln(P/P^\circ) \quad (3.5)$$

где P - давление паров аммиака, P° (303K) = 4,24 кПа.

Энтропия адсорбции отложена от энтропии жидкого аммиака при измеряемой температуре. Вся кривая расположена ниже уровня энтропии жидкого аммиака. Кривая начинается с низких отрицательных значений (-115 Дж/моль*К и растет до -23.38 Дж/моль*К при 8 $NH_3/(1/8)$ э.я., после чего волнообразно растет до насыщения цеолита аммиаком. Интегральная среднемольная энтропия адсорбции составляет -25,3 Дж/моль*К, что указывает на потерю подвижности адсорбированных молекул аммиака в порах цеолита NaX, которая занимает промежуточную позицию между подвижностью в жидком и твердом аммиаке.

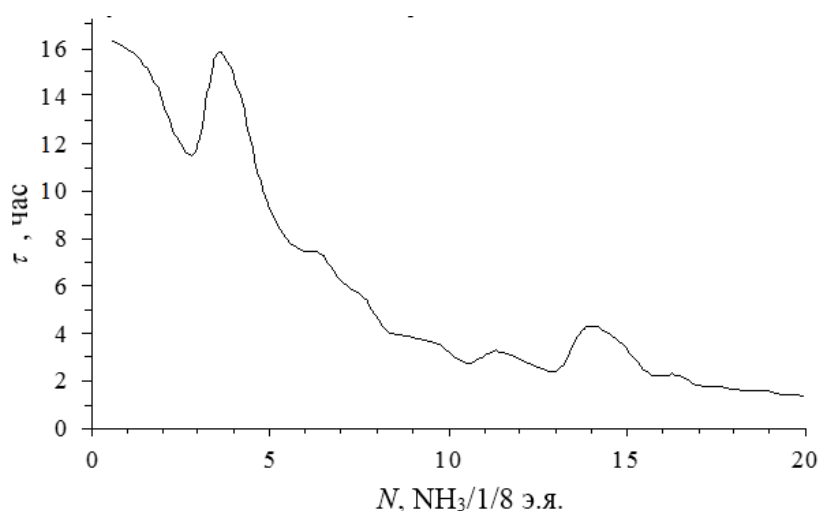


Рисунок 4. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции бензола в цеолите NaX при 303K

Время установления адсорбционного равновесия (τ) при малых заполнениях (до 8 $NH_3/(1/8)$ э.я.) сильно замедлено (рис.4.) и снижается от 16 до 10 часов, далее τ снижается ступенеобразно, а к насыщению процесс завершается менее, чем за один час.

Суперполость цеолита NaX при насыщении вмещает около 20 молекул аммиака. Теплота адсорбции аммиака на H^+ равна 115 кДж/моль, а на катионе Na^+

в позиции S_{III} - 95 кДж/моль. В процессе адсорбции наблюдается миграция катионов из позиций S_{II} в S_{III} и из $S_{I'}$ в S_{II} . Время установления адсорбционного равновесия в системе NH_3 -NaX при малых заполнениях сильно замедлено. Равновесие устанавливается за 16-10 часов. Изотерма адсорбции полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ.

Список литературы:

1. Mortier W. J. Compilation of Extraframework Sites in Zeolites // Butterworth: Guildford. U.K., 1982.
2. Mentzen B.F., Rakhmatkariev G.U. Host/Guest interactions in zeolitic nonostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Узб. хим. журнал. -2007. -№6. -С.10-31.
3. Rakhmatkariev G.U. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. -2006. -V. 54. -P. 423-430.
4. Boddenberg B., Rakhmatkariev G., Wozniak A., Hufnagel S. A Calorimetric and Statistical Mechanics Study of Ammonia Adsorption in Zeolite NaY // Phys. Chem. Chem. Phys. -2004. -V.6 (9) - P. 2494-2501.
5. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотерм адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор // Изв. АН СССР. Сер.хим. -1988. -№ 11. -С.2644.
6. Dubinin M.M. Physical adsorption of gases and vapors in micropores // Progress in Surface Membrane Science. New York -1975. -V. 9. -P. 1-70.