

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ АММИАКА НА СИЛИКАЛИТЕ С КАТИОНАМИ Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>

Хаёт Бахронов<sup>1</sup>

Амирхон Султонов<sup>2</sup>

Маъруфжон Асфандиёров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ташкентский Университет Информационных Технологии имени Мухаммада ал-Хоразмий, г. Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Наманганский Инженерно-Технологический Институт, г. Наманган, Узбекистан

### Аннотация

В данной работе представлены результаты дифференциальных теплоты адсорбции аммиака на силикалите с катионами Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>. Найдена корреляция между адсорбционно-энергетическими характеристиками и выявлен молекулярный механизм адсорбции аммиака на силикалите с катионами Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>, во всей области заполнения. Аммиак, адсорбированный на силикалите с катионами Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>, располагается в первой координационной сфере с катионов Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>, образуя, соответственно, окта- и гекса-аммиачные комплексы. Из дифференциальных теплоты адсорбции определено, что катионы Li<sup>+</sup> располагаются в экранированных позициях кристаллической решетки цеолита ZSM-5. Адсорбция молекулы аммиака приводит к миграции катионов Li<sup>+</sup> из решетки цеолита в перекрестья, образованные пересечением прямых и зигзагообразных каналов и формированию в них ион/молекулярных комплексов различной кратности.

**Ключевые слова:** адсорбция, теплота адсорбции, катион, натрий, литий, микрокалориметр, аммиак.

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.

В данной работе изучены дифференциальные теплоты адсорбции аммиака в цеолитах NaZSM-5 и LiZSM-5 при температуре 303 К.

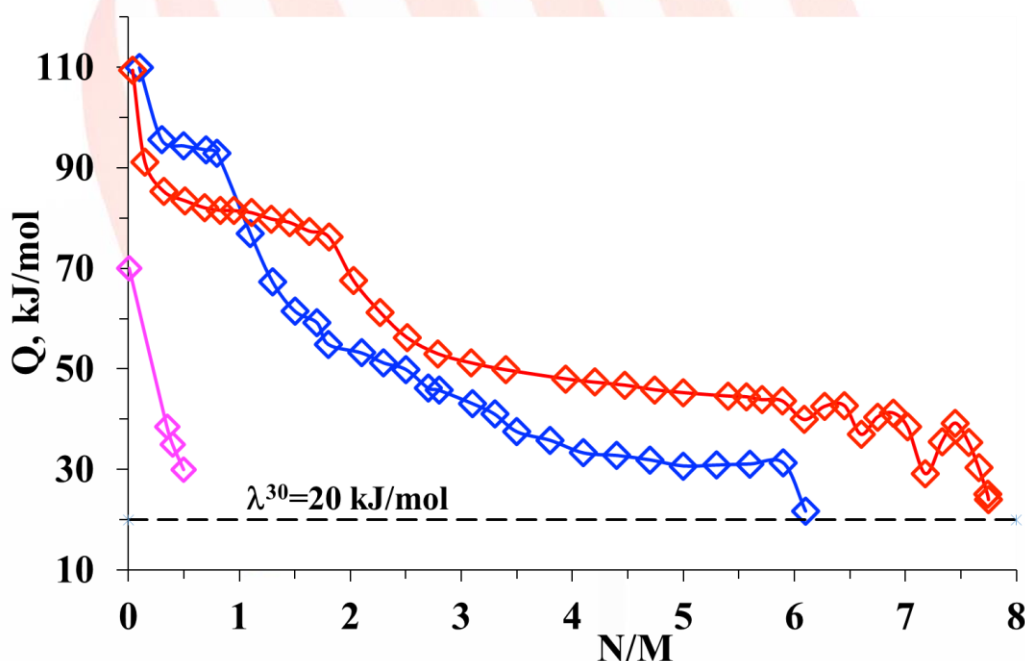
Сольватация катионов щелочных металлов аммиаком в растворах и газовой фазе была предметом многих исследований как экспериментальных, так и теоретических (расчетных) [1-3]. Сольватация катионов, -располагающихся на поверхности и в объеме микропористых материалов, таких как цеолиты, является процессом более сложной природы, так как здесь должно быть принято во внимание взаимодействие катионов и молекул адсорбата с анионной твердой матрицей, что может затруднять или даже препятствовать комплекс образованию в системе катион/молекула.

На рисунка 1 представлены дифференциальные теплоты адсорбции аммиака на цеолите NaZSM-5. Начальная теплота адсорбции равна 110 кДж/моль. В полном соответствии с изотермой находится и теплота адсорбции (рисунок 1). Две молекулы аммиака адсорбируются с теплотой ~80 кДж/моль, мало меняющейся с заполнением. Адсорбция последующих молекул аммиака сопровождается резким понижением теплоты.

До адсорбции  $6\text{NH}_3/\text{Na}^+$  кривая образует протяженное плато на уровне 47 кДж/моль. Всего адсорбируется 8 молекул аммиака на каждый катион, после чего теплота снижается до уровня теплоты конденсации аммиака (20 кДж/моль). В районе адсорбции 6-8 молекул наблюдаются экстремумы на кривой теплоты.

Теплоты адсорбции аммиака на цеолите LiZSM-5 (рисунок 1) также находятся в соответствии с изотермой. Высокоэнергетический комплекс образуется только с одной молекулой  $\text{NH}_3$  (~93 кДж/моль). С заполнением теплота адсорбции меняется от 93 кДж/моль до 54 кДж/моль при адсорбции 2 N/M.

Далее с увеличением адсорбции идет последовательное формирование комплексов катиона  $\text{Li}^+$  с тремя и четырьмя молекулами аммиака с линейным уменьшением теплоты до 34 кДж/моль. Адсорбция пятой и шестой молекулы аммиака идет с постоянной теплотой 31 кДж/моль, которая при завершении резко падает до теплоты конденсации - равной 20 кДж/моль.



**Рисунок 1.** Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака на цеолитах:  $\blacklozenge$ -NaZSM-5,  $\blacklozenge$ -LiZSM-5 и  $\blacklozenge$ -силикалит. Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации. Комплексы  $\text{Li}^+$  с шестью молекулами воды располагаются в перекрестьях прямых и зигзагообразных каналов. Это связано с малым по сравнению с Na размером катиона

Li<sup>+</sup>, т.е. большой по размерам Na<sup>+</sup> способен удерживать больше молекул аммиака на поверхности.

Таким образом, аммиак, адсорбированный в цеолитах NaZSM-5 и LiZSM-5 располагается в первой координационной сфере с катионов Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> образуя окта- и гекса- аммиачные комплексы.

### **Literatures**

1. Boddenberg B., Rakhmatkariev G.U., Viets J. and Bakhranov Kh.N. Statistical thermodynamics of ammonia-alkali cation complexes in zeolite ZSM-5. Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Zeolite Conference, July 5-10 1998, Baltimore, Maryland, U.S.A., P. 481-488.
2. Kh, Bakhronov, O. Ergashev, Kh. Kholmedov, A. Ganiev, M. Kokhkharov, N. Akhmedova, Adsorption of Carbon Dioxide in Zeolite LiZSM-5, International Conference on Problems and Perspectives of Modern Science (ICPPMS-2021), Tashkent, (AIP Conference Proceedings 2432, 2022), pp. 050050-050055.
3. Kh. Bakhronov, O. Ergashev, Kh. Karimov, T. Abdulkhaev, Y. Yakubov, A. Karimov, Thermodynamic Characteristics of Paraxylene Adsorption in LiZSM-5 and CsZSM-5 Zeolites, International Conference on Problems and Perspectives of Modern Science (ICPPMS-2021), Tashkent, (AIP Conference Proceedings 2432, 2022), pp. 050056-050061.