

**ADSORPCIONE KARAKTERISTIKE MORDENITA****R. Petrović, N. Čegar, J. Penavin, B. Škundrić, S. Krnetić\***

Tehnološki fakultet, Banja Luka, RS Bosna i Hercegovina

\*Prirodnomatematički fakultet, Banja Luka, RS Bosna i Hercegovina

Sorpcione osobine mordenita i njegove H-forme ispitane su adsorpcijom azota na 77 K i adsorpcijom vode na 295 K.

Obe adsorpcione izoterme azota su Tipa I saglasno IUPAC klasifikaciji. Specifične površine određene su korištenjem BET-jednačine i Lengmirove jednačine. Uvođenje protona u strukturu mordenita dovodi do povećanja specifične površine i do povećanja adsorbovane količine azota.

Razlike u adsorpcionim osobinama mordenita i njegove H-forme procjenjivane su i upoređivanjem dobijenih adsorpcionih izoterma sa vodom. Rezultati pokazuju da uvođenje protona u strukturu mordenita dovodi do povećanja adsorbovane količine vode.

Ključne riječi: N<sub>2</sub> adsorpcija, BET-jednačina, Lengmirova jednačina, adsorpcija vode

**1.UVOD**

Zeoliti su mikroporozni materijali sa šupljinama manjim od 2 nm[1]. Osnovu njihove strukture čini trodimenzionalna mreža tetraedara SiO<sub>4</sub> i AlO<sub>4</sub> međusobno povezanih zajedničkim atomima kiseonika. Ovako dobro definisana trodimenzionalna struktura sadrži kanale, šupljine i pore molekularnih dimenzija unutar kojih se nalaze katalitički aktivni centri zeolita[2,3]. Aktivni centri dostupni su samo onim molekulama čije dimenzije su manje ili približno jednake dimenzijama ulaza u pore (efekat "molekularnog sита").

To su mikroporozni materijali koji se zahvaljujući svojim strukturnim i sorpcionim karakteristikama široko koriste u adsorpcionim i separacionim procesima, i kao heterogeni katalizatori. Ukupna specifična površina je ključan kriterijum za čvrste katalizatore budući da određuje pristupačnost aktivnim mjestima i na taj način utiče na katalitičku aktivnost. Arhitektura pora kontroliše fenomene transporta i upravlja selektivnošću katalizirane reakcije. Osobine kao što su zapremina pora i distribucija pora po veličini su važni parametri posebno kod «shape selective catalysis» [4].

Za određivanje ovih karakteristika koriste se različite moderne tehnike ( npr. difrakcija X-zraka, elektronska mikroskopija, atomska adsorpciona spektroskopija, NMR, ...) i klasična mjerenja ( npr. kalorimetrijska mjerenja, adsorpciono-desorpciona mjerenja para i gasova, ...).

Kod klasičnih metoda mjerenja najširu primjenu za karakterizaciju čvrstih poroznih supstanci imaju adsorpciona mjerenja gasa, posebno izoterme fizičke adsorpcije N<sub>2</sub> na

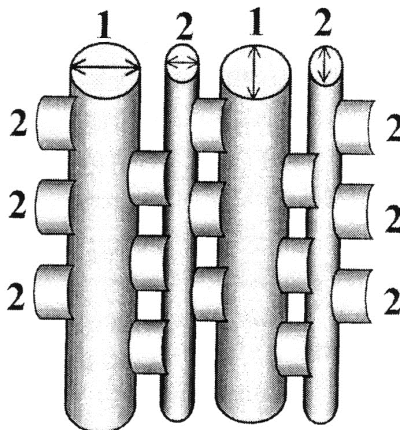
77 K koje su važne za karakterizaciju ukupne površine čvrstih poroznih supstanci. Tako, oblik kao i izmjena oblika dobijene adsorpcione izoterme ukazuju na naročite karakteristike površine porozne supstance. Analizom podataka dobijenih na osnovu izoterme fizičke adsorpcije dobija se ukupna specifična površina, zapremina i površina mikropora i mezopora, ukupna zapremina pora, distribucija pora po veličini, ... [5-9] Za procjenu aktivne površine čvrstih poroznih supstanci koriste se izoterme hemijske adsorpcije dobijene korištenjem molekulskih proba različite veličine, oblika i polarnosti. Tako, npr. izoterme dobijene hemijskom adsorpcijom molekula velike polarnosti (npr. metanol i voda) koriste se za lokaciju katijona ili funkcionalnih grupa unutar pora [10,11].

U ovom radu ispitane su sorpcione karakteristike sintetskog zeolita mordenita (M) i njegove H-forme (HM) analizom izoterme dobijenih adsorpcijom azota na 77 K i adsorpcijom vode na 295 K.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Strukturne karakteristike mordenita

Osnovna jedinica građe minerala mordenita je  $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Poroznu strukturu mordenita čine dva tipa kanala. Kanal 1 je približno eliptičnog oblika, čine ga dvanaestočlani prstenovi kiseonikovih atoma dijametra 0,65x0,70 nm i predstavlja glavni sorpciono-difuzioni sistem kod mordenita, paralelan je kristalografskoj osi c. Kanal 2 je poredan naizmjenično, čine ga osmočlani prstenovi kiseonikovih atoma, takođe približno eliptičnog oblika dijametra 0,26x0,57 nm i paralelan je kristalografskoj osi b [12]. Struktura kanala mordenita prikazana je na sl 2.1.1.

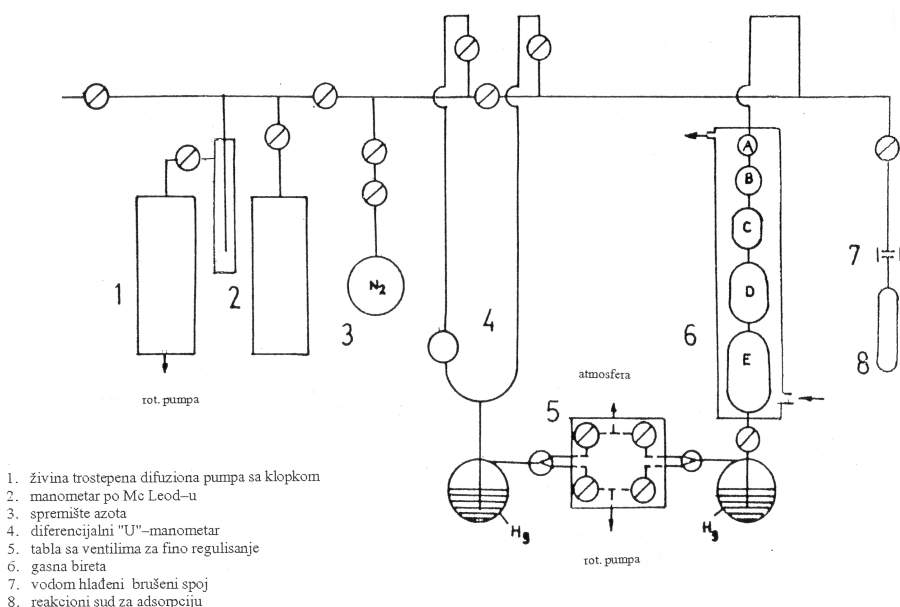


Sl.2.1.1. Struktura kanala 1 i kanala 2 kod mordenita [13]

Kanal 1 i kanal 2 povezani su međusobno poprečnim kanalima 2 (u obliku džepova) koji su paralelni kristalografskoj osi b. Ovaj sistem kanala je dvodimenzionalna mreža sa dvanaestočlanim eliptičnim otvorima i ograničenom difuzijom u pravcu kristalografske b ose. Katijonska mjesta nalaze se u centru osmočlanih prstenova koji su paralelni ili c ili b kristalografskoj osi. Ova katijonska mjesta se pravilno raspoređena i tako blokiraju pore oslobađajući dvanaestočlane kanale kao jedino slobodne za difuziju. Zapaženo je da mordenit ne dopušta prolaz molekulama većim od 0,42 nm.

## 2.2. Priprema zeolita i sorpciona mjerenja

Zeolit korišten u ovom radu je sintetski mordenit sa odnosom Si/Al = 13 i njegova H-modifikacija. Modifikacija mordenita vršena je metodom jonske izamjene iz rastvora  $\text{NH}_4\text{Cl}$  čime je mordenit preveden u  $\text{NH}_4^+$ -formu jonskom zamjenom  $\text{Na}^+$  jona iz zeolitne rešetke sa  $\text{NH}_4^+$ -jonom iz vodenog rastvora  $\text{NH}_4\text{Cl}$  koncentracije  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Mordenit je bio u kontaktu sa rastvorom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  24 časa na sobnoj temperaturi uz povremeno miješanje. Nakon toga mordenit je odfiltriran i žaren na temperaturi od 673 K 4 časa nakon čega je uklonjen sav amonijak uklonjen i nastala je H-forma mordenita. Adsorpciona mjerenja izvedena su na aparaturi prikazanoj na sl. 2.2.1. Tip aparature koja inače služi za određivanje specifične površine po BET-metodi prilagođena je mjerenjima adsorpcije na granici čvrsto-gas.



Sl.2.1.1. Šematski prikaz aparature za određivanje specifične površine po BET-metodi

Aparatura se prema funkciji dijeli na dva dijela:

-dio aparature koji služi za mjerenje adsorbovane količine azota

-dio aparature pomoću kojeg postizemo i mjerimo vakuum

Prvi dio aparature sastoji se od:

-reakcione posude (8), u koju se odvaže supstanca čija se specifična površina želi odrediti

-gasna bireta (6), sastoji se od pet staklenih balona: A,B,C,D i E. Oko balona je plašt za dovod vode za rashlađivanje. Baloni se pune živom odozdo prema gore i služe za promjenu zapremine pri mjerenju količine adsorbovanog azota na supstanci. Stakleni baloni u gasnoj bireti pune se i prazne živom pomoću odgovarajućih ventila.

-diferencijalni U-manometar (4), služi za očitavanje ravnotežnih pritisaka.

-balon za azot (3), služi za dodavanje azota u malim dozama u aparaturu. Potrebna količina azota unosi se pomoću odgovarajućih ventila i reguliše prema željenom pritisku na U-manometru.

Drugi dio aparature sastoji se iz:

-manometra po Mc-Leod-u (2), služi za mjerenje vakuuma

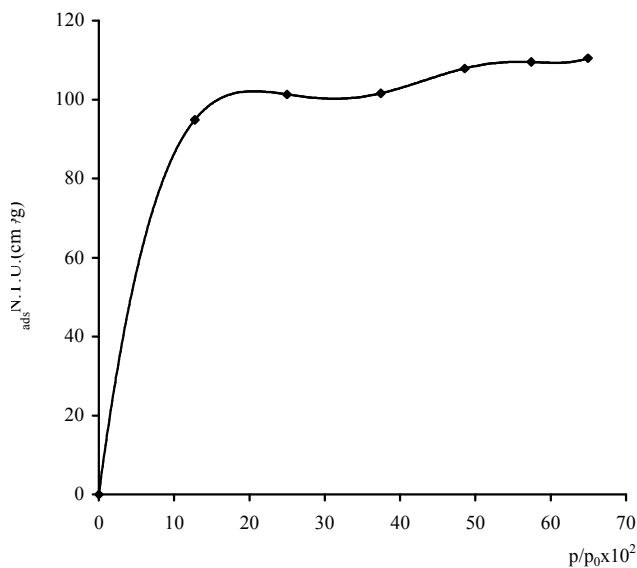
-klopka (1), služi za kondenzovanje živinih para i drugih gasova ukoliko ih ima u aparaturi a to se postiže tako što se klopka stavlja u Djuar-ov sud sa tečnim azotom.

-živina difuziona pumpa (1), služi za poboljšanje vakuuma u aparaturi. Ova je pumpa preko šlifa spojena sa cijevi koja je preko slavine spojena sa uljnom vakuum pumpom.

Reakcioni sud sa uzorkom zeolita se spoji na prethodno evakuisanu aparaturu. Kada je postignut vakuum od cca  $10^{-6}$  kPa oko reakcionog suda se diže peć u koju se stavlja termometar i nakon postizanja temperature od 673 K zeolita se pri ovoj temperaturi i ovom vakuumu desorbuje 2 časa. Za svaki eksperiment korištena je svježa odvaga zeolita od  $\pm 0.1000$  g. Nakon desorpcije reakcioni sud sa zeolitom se ventilom odvoji od ostalog dijela aparature i hladi na sobnu temperaturu, a u ostali dio aparature se pomoću U-manometra dozira gasoviti azot. Reakcioni sud sa zeolitom ohlađen na sobnu temperaturu, se uroni u Djuar-ov sud u tečni azot i priključi na ostatak aparature te tako počinje mjerenje. Punjenjem balona gasne birete živom odozdo prema gore mjenja se pritisak azota u sistemu (mjeri se na U-manometru) i na taj način se dobiju eksperimentalni podaci za adsorpcione tačke u dijagramu. Specifične površine za NaM i HM izračunate su korištenjem BET-jednačine i Lengmirove jednačine.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Adsorpcine izoterme azota na 77 K dobijene na mordenitu i H-formi mordenita prikazane su na sl.3.1. i sl.3.2.



Sl.3.1. Adsorpciona izoterma azota na NaM na 77 K

Obe dobijene adsorpcione izoterme su Tipa I saglasno IUPAC [14] klasifikaciji. Izoterme Tipa I karakteristične su za čvrste mikroporozne supstance sa malom vanjskom površinom. Tabela 3.1. prikazuje vrijednosti parametara dobijenih analizom izoterme kao što su specifična površina izračunata iz BET-jednačine i Lengmirove jednačine.

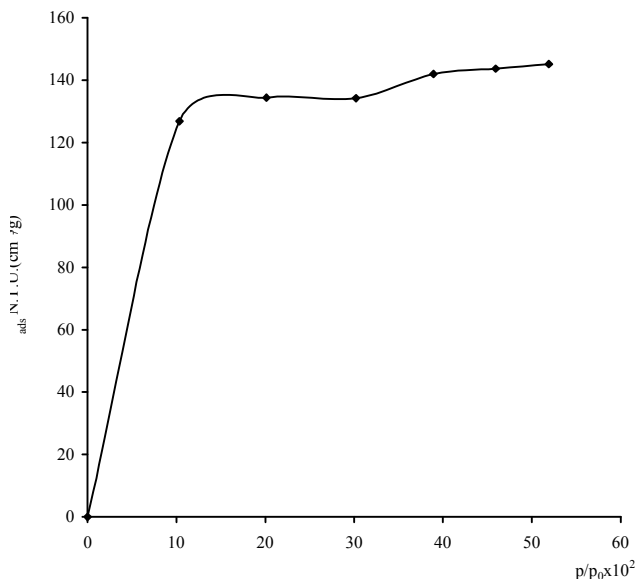
Tabela 3.1. Teksturalne osobine mordenita i H-forme mordenita

Zeolit	$SP_{BET}(m^2/g)^*$	$C_{BET}^{**}$	$SP_{LANG}(m^2/g)^{**}$
NaM	402,60	-100,75	581,53
HM	450,55	-100,30	608,42

$SP_{BET}(m^2/g)^*$  - specifična površina izračunata po BET-jednačini

$C_{BET}^{**}$  - konstanta BET-jednačine

$SP_{LANG}(m^2/g)^{***}$  - specifična površina izračunata po Lengmirovjoj jednačini



Sl. 3.2. Adsorpciona izoterma azota na HM na 77 K

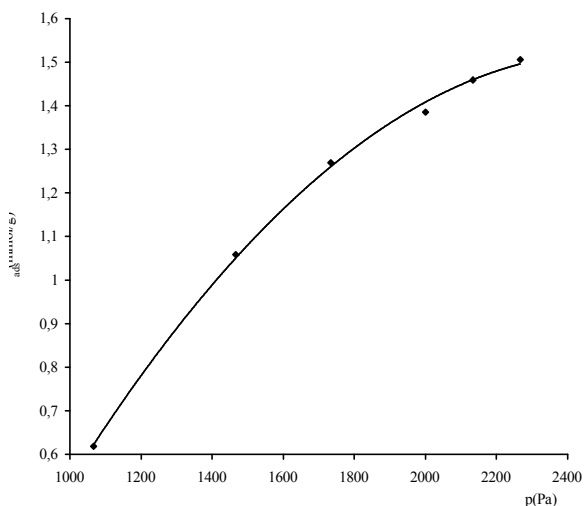
Glavna karakteristika čvrstih supstanci koje daju adsorpcionu izotermu azota Tipa I je odvijanje monoslojne adsorpcije koja se javlja na niskom relativnom pritisku u poređenju sa monoslojnom adsorpcijom na ravnoj površini. Interakcija  $N_2$  sa površinom mikropora je mnogo veća od interakcije sa ravnom površinom. U području niskog relativnog pritiska mogu se razmatrati različiti stadija punjenja mikropora koji se mogu povezati sa različitom strukturom mikropora. Tako se, područje niskog relativnog pritiska kod adsorpcione izoterme azota može opisati s obzirom na dva stadijuma punjenja mikropora [15]: početni proces na  $p/p_0 < 0,005$ , dešava se u porama čije dimenzije su jednake dimenzijama molekula azota i nazvane su ultramikropore, i kooperativni efekat koji se javlja na većem relativnom pritisku od 0,005 (0,005-0,2). U ovom drugom području relativnog pritiska, moguće je takođe, razmatrati dvije veličine mikropora nazvane mikropore i supermikropore [16], u području relativnog pritiska 0,005-0,08 i 0,08-0,2 respektivno. Početni proces je povezan sa monoslojnom adsorpcijom na svakom zidu mikropore na kojem se formiraju jedan ili dva sloja. Sekundarni proces može se povezati sa punjenjem preostalog prostora između suprotnih monoslojeva na zidovima mikropore [17].

Adsorpciona izoterma azota na NaM i HM pokazuje izraženu adsorpcionu stepenicu u području niskog relativnog pritiska i to kod NaM u području  $0 < p/p_0 < 0,20$  a kod HM u području  $0 < p/p_0 < 0,22$  i odgovara naprijed opisanom procesu punjenja mikropora. Na višem relativnom pritisku dobija se blagi, skoro neznan porast sorpcionog kapaciteta i kod NaM i kod HM i odgovara potpuno punim porama. Mala adsorpciona stepenica koja se javlja kod NaM i HM na  $p/p_0 \approx 0,35$  može se pripisati adsorpciji na vanjskoj površini. Poređenjem sl.3.1. i sl.3.2. vidi se da je količina adsorbovanog azota kod HM veća nego kod NaM. Vrijednosti specifičnih površina za NaM i HM izračunate korištenjem BET-jednačine i Lengmirove jednačine i date su u tabeli 3.1. Pokazalo se

da uvođenje protona u strukturu mordenita ima za posledicu povećanje specifične površine i povećanje sorpcionog kapaciteta HM u odnosu na NaM. Pri tome se računa sa dva efekta koji vjerovatno djeluju u istom pravcu; prvi, uvedeni proton koji zamjenjuje jone natrijuma u izvornoj formi olakšava pristup cjevastim kanalima mordenita i tako strukturu mordenita čini otvorenijom i pristupačnijom. I drugi, uvedeni proton vjerovatno zauzima i drugačiji položaj u strukturi mordenita te tako ponovo deblokira sistem kanala i šupljina od kojih se sastoji unutrašnja struktura mordenita.

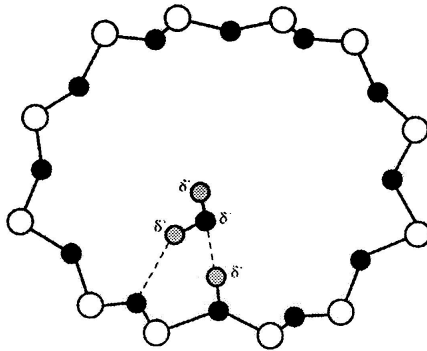
Kod oba uzorka zeolita dobijene su negativne vrijednosti konstante  $C_{BET}$  što već ukazuje na izvjestan stepen mikroporoznog karaktera uzoraka [18].

Adsorpcione izoterme vode na NaM i na HM na 295 K prikazane su na sl.3.3. i sl.3.4. Obe adsorpcione izoterme vode, i na NaM i na HM pokazuju rast adsorpcije u posmatranom području pritiska. Poređenjem sl.3.3. i sl.3.5. vidi se da je količina adsorbovane vode na HM veća nego na NaM. Premda je adsorpcija vode uključena u niz važnih praktičnih procesa, mehanizam adsorpcije vode još potpuno nije razjašnjen i predmet je mnogih diskusija[7,19,20]. Uglavnom razmatraju se dva moguća puta: prvi, adsorpcija molekule vode na Brønsted-ovo kiselo mjesto u zeolitu, i drugi, konfiguracija u kojoj je molekula vode protonirana i vodi formiranju hidroksonijum katjona ( $H_3O^+$ ) [21].



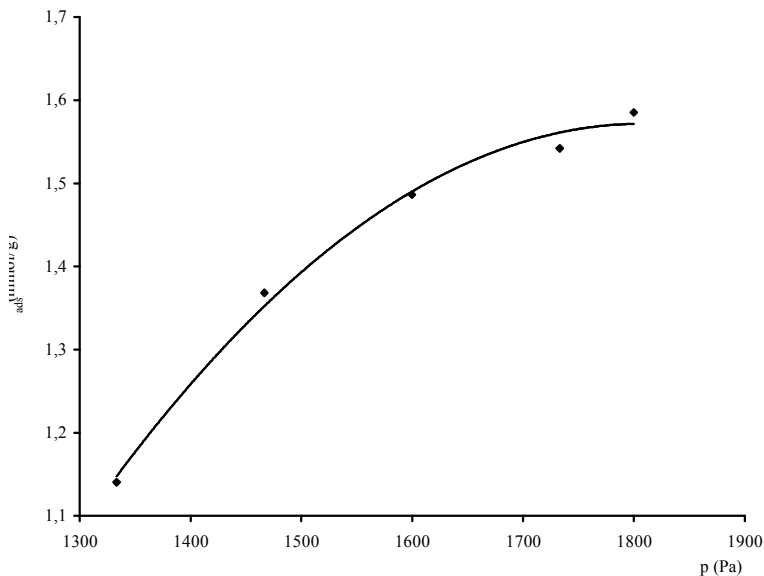
Sl.3.3. Adsorpciona izoterma vode na NaM na T = 295 K

Neke studije adsorpcije vode na mordenitu daju prednost prvom mehanizmu adsorpcije kod kojeg je u neutralnom kompleksu voda snažno adsorbovana preko dvije različite vodonikove veze, jake između kiselog mjesta i kiseonikovog atoma vode, i slabe između vodonikovog atoma adsorbovane molekule i kiseonikovog atoma zeolitne rešetke [22](sl.3.4.)



Sl.3.4. Šematski prikaz adsorpcije molekule vode na Brønsted-ovo kiselo mjesto u mordenitu; svijetli krugovi predstavljaju atome silicijuma ili aluminijuma; tamni krugovi atome kiseonika; sivi krugovi atome vodonika

Termičkim tretiranjem  $\text{NH}_4^+$ -forme mordenita na 673 K nastaju uz otcjepljenje  $\text{NH}_3$  novi Brønsted-ovi kiseli centri. Kod ove temperature je proces deaminacije praktično završen, a dehidroksilacija je svedena na najmanju mjeru, tako da je prevođenjem NaM u H-formu dobijen zeolit kod kojeg je povećan broj Brønsted-ovih kiselih centara, a što ima za posledicu povećanje količine adsorbovane vode kod HM u poređenju sa NaM. Pored toga se i pristupačnost unutrašnjoj strukturi mordenita povećala jer se prevođenjem u H-formu specifična površina mordenita povećala za cca 10,6 % tako da je i molekulama vode pristupačna površina znatno veća.



Sl.3.5. Adsorpciona izoterma vode na HM na T = 295 K



## 5. ZAKLJUČAK

Uvođenje protona u strukturu mordenita ima za posledicu povećanje specifične površine i povećanje sorpcionog kapaciteta HM u odnosu na NaM. Takođe, može se na osnovu poređenja adsorpcininih izoterma vode na HM i NaM zaključiti da HM raspolaže pored veće pristupačne površine i sa većim brojem dostupnih kiselih centara (Brønsted-ovih kiselih centara)

## 6. LITERATURA

1. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57(1985)603-619
2. A. Corma, *J. Catal.*, 216(2003)298-312
3. D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, Chap. 6., J Wiley & Sons, New York, 1974
4. S. Storck, H. Bretinger, W.F. Maier, *Appl. Catal. A: General*, 174(1998)137-146
5. J. Seifert, G. Emig, *Chem.-Ing.-Tech.* 59(1987)475
6. K. Sing, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187(2001)3-9
7. S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, second ed., Academic Press, London, 1982, p.303
8. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999, p.467
9. P.A. Webb, MIC Technical Publications, 2003
10. K.S.W. Sing, R.T. Williams, *Part. Part. Syst. Charact.* 21(2004)71-79
11. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999, p.219-228
12. P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Synthesis of High-silica Aluminosilicate Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, (1987)321-323
13. M.A. Hernandez, L. Corona, F. Royas, *Adsorption* 6(2000)33-45
14. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57(1985)603-619
15. K.S.W. Sing, *Carbon* 27(1989)5-11
16. K. Kakei, S. Ozeki, T. Suzuki, K. Kaneko, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86(1990)371-376
17. K. Kaneko, "Micropore Filling Mechanism in Inorganic Sorbents", *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, A. Dabrowski, V.A. Tertyth (Eds.), p.573-598, Elsevier, Amsterdam, 1996
18. A. Gervasini, *Applied Catalysis A: General* 180(1999)71-82
19. D.D. Do, H.D. Do, *Carbon*, 38(2000)767-773
20. F. Stoeckli, D. Huguenin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90(1994)783-786
21. M. Krossner, J. Sauer, *J. Phys. Chem.*, 100(1996)6199

22. Th. Demuth, L. Benco, J. Hafner, H. Toulhoat, Inter. J. Of Quan. Chem.,  
84(2001)110-116

## **Summary**

### **ADSORPTION CHARACTERISTICS OF MORDENITE**

#### **Scientific paper**

**R. Petrovic, N. Cegar, J. Penavin, B. Skundric, S. Krnetic\***

Technological Faculty, Banja Luka, RS, Bosnia and Herzegovina

\*Faculty of Science, Banja Luka, RS, Bosnia and Herzegovina

Adsorption characteristics of mordenite and its H-form have been examined by the method of adsorption of nitrogen at 77K and adsorption of water at 295K.

Both adsorption isotherms of nitrogen are of Type I according to IUPAC classification. Specific surfaces have been determined by the use of BET-equation and Langmuir equation. The introduction of protons into the structure of mordenite results in the increase of specific surface and increase of adsorbed quantity of nitrogen.

The differences in the adsorption characteristics of mordenite and its H-form have also been assessed by comparing the obtained adsorption isotherms with water. The results show that the introduction of protons in the structure of mordenite causes increase of the adsorbed quantity of water.