

РЕАКЦИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АММОНИЙНОГО АНАЛЬЦИМА

А.Ю.Лихачева, Е.А.Паукштис*, Ю.М.Мирошниченко

Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск

*Институт катализа им.Борескова СО РАН, Новосибирск

Вестник ОГГГН РАН № 5 т.1(15)'2000

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term8

Для изучения механизма термического разложения природных аммонийсодержащих алюмосиликатов в качестве модельного объекта был взят аммонийный анальцим, полученный ионным обменом в гидротермальных условиях из природного анальцима $\text{Na}_{1.83}[\text{Al}_{1.88}\text{Si}_{4.12}\text{O}_{12}] \times 1.97\text{H}_2\text{O}$ (р.Нидым, Сиб. платформа), степень замещения близка к 100%. Термическое разложение NH_4 -анальцима изучалось методами ДТГ, газовой хроматографии и ИК-спектроскопии при 25-700°C.

Кривая ДТГ NH_4 -анальцима содержит один пик в интервале 400-700° с максимумом на 600°, отвечающий потере веса на 12.2%. По данным газовой хроматографии, в данном интервале температур из NH_4 -анальцима выделяется 12.3 вес.% воды и 1.5 вес.% азота. При нормальных условиях аммонийный анальцим безводен. Тогда следует предположить, что при его нагревании вода образуется в результате реакции между протонами аммония и кислородом каркаса (дегидроксилирование), что, очевидно, приводит к значительному разрушению структуры. При этом образовавшийся при разложении аммония азот задерживается в образце и лишь частично удаляется при 700°.

ИК-спектр NH_4 -анальцима при комнатной температуре содержит в области 2500-4000 cm^{-1} только полосы поглощения NH_4^+ -иона (cm^{-1}): 1430, 3060, 3250 и обертоном 2850. Нарушение правил отбора для тетраэдрической молекулы - появление в ИК-спектре полосы ν_1 (3060 cm^{-1}) и наблюдаемое при -160° расщепление полосы ν_4 (1430 cm^{-1}) на три компоненты, - говорит о понижении симметрии NH_4^+ -иона [1] под влиянием водородных связей с кислородом каркаса.

Интенсивность полос NH_4^+ -иона в ИК-спектре понижается при 400° (рис.1), что соответствует началу разложения аммония. При 550° около половины исходного количества аммония разлагается, оставшиеся NH_4^+ -ионы приобретают конфигурацию, близкую к идеальной тетраэдрической, судя по сужению полосы деформационных колебаний. Это говорит об изменении водородных связей аммония с каркасом и, возможно, связано с деформацией структурных каналов.

При $t=550-650^\circ$ в ИК-спектре наблюдаются полосы 1330 и 1625 cm^{-1} , отвечающие поглощению комплекса аммиака, адсорбированного на координационно ненасыщенном алюминии $\equiv\text{Al}:\text{NH}_3$ [2].

Интенсивность их сначала растет с температурой параллельно с понижением интенсивности полос NH_4^+ -иона, а к 700° падает. Льюисовские центры - координационно ненасыщенный алюминий - возникают, судя по всему, в каркасе при дегидроксилировании, интенсивно проходящем при $t=550-650^\circ$. Известно, что аммиак прочно адсорбируется на таких центрах, образуя комплексы высокой устойчивости [3].

Дегидроксилирование приводит к сильной деформации каркаса и начинающемуся его разрушению, судя по резкому изменению формы спектра в области обертоновых колебаний каркаса 1500-2000 cm^{-1} при 550°.

В области 3600 cm^{-1} , начиная с 550°, обособляется плечо, отвечающее валентным колебаниям ОН-групп, скорее всего, локализованных на каркасе. При повышении температуры плечо смещается к высоким частотам, и при 650° здесь имеется полоса 3660 cm^{-1} , соответствующая, по-видимому, смешанным колебаниям ОН-групп и молекулярной воды.

При 700° разложение аммония и комплексов $\equiv\text{Al}:\text{NH}_3$, а также удаление воды из образца практически завершается, судя по минимальной интенсивности соответствующих полос в ИК-спектре. Расчет потери веса в NH_4 -анальциме показывает, что для образования 12.3 вес.% воды при нагревании необходимо полное разложение аммиака на азот и водород. Очевидно, это и происходит в данном случае, так как аммиак мало устойчив при повышенных температурах. Кроме того, возможно, сам каркас, претерпевший дегидроксилирование, оказывает каталитическое воздействие на разложение аммиака.

Кинетический диаметр молекулы азота превышает размер пор каркаса анальцима примерно на 1А [4]. Это является одной из причин фиксации азота в исследуемом образце. Следует также предположить, что часть атомов азота образует химическую связь с атомами каркаса, что требуется для восстановления баланса зарядов, нарушенного при дегидроксилировании, когда каркас анальцима теряет около одной пятой части общего количества кислорода.

Таким образом, можно выделить несколько стадий разложения аммонийного анальцима:

400°C - начало разложения аммония на аммиак и протоны, образование каркасных гидроксильных групп;

550°C - начало дегидроксилирования, дальнейшее разложение аммония, образование комплексов $\equiv\text{Al}:\text{NH}_3$, сильная деформация каркаса;

600-650°C - разрушение комплексов $\equiv\text{Al}:\text{NH}_3$ и разложение аммиака, дегидроксилирование с массовым выделением воды;

700°C - завершение разложения аммония и аммиака, разрушения комплексов $\equiv\text{Al}:\text{NH}_3$ и дегидроксилирования, частичное удаление азота.

Особенность структуры анальцима - наличие узких каналов в его каркасе, - обуславливает активное взаимодействие

продуктов распада ионов аммония с каркасом, приводящее к его разрушению при 700°C.

1. *Chourabi B, Fripiat J.J.* Clays and Clay Miner., **29**, n4, 260-268, (1981)
2. *Knozinger H., Kriitenbrink H., Ratnasamy P.* J.Catal., **48**, 436, (1977)
3. *Corma A.* Chem.Rev., **95**, 559-614, (1995)
4. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М. (1976)

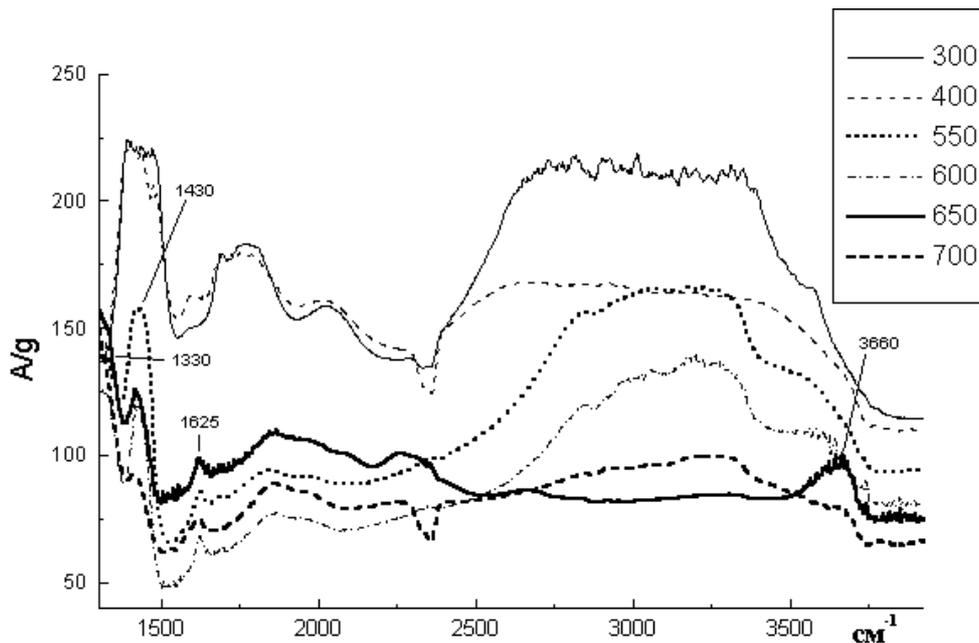


Рис.1. ИК-спектры NH_4 -анальцима при $t=300\text{-}700^\circ\text{C}$ (A/g - приведенная оптическая плотность)