ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00410

ИЗОТЕРМА, ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИИ АДСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ЦЕОЛИТЕ NaX

Феруза Гайратовна Рахматкариева
Старший научный сотрудник институт общей и неорганической химии Академии наук Республика Узбекистан
rakhfi@yandex.ru

Толибжон Долимжанович Абдулхаев
PhD, Наманганский инженерно-технологический институт
abdulxavev1987@mail.ru

Олимжон Кутбидинович Нуридинов
Старший преподаватель Наманганский инженерно-технологический институт.
nolimjon@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Изотерма адсорбции диоксид углерода в цеолитах NaX, были измерены при 303 К. На основе полученных данных раскрыт детальный механизм адсорбции диоксид углерода в цеолитах NaX от нулевого заполнения до насыщения. Изотерма адсорбции обработана уравнением ТОЗМ. Изотермы адсорбции диоксид углерода в цеолите удовлетворительно и полностью описываются двухчленным и трехчленным уравнениями ТОЗМ.

Ключевые слова: изотерма, адсорбция, ион-молекулярные комплексы, цеолиты NaX, дифференциальная теплота, цеолит NaX, адсорбционная калориметрия, механизм адсорбции.

ISOTHERM, DIFFERENTIAL HEATS, AND ENTROPIES OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION IN NaX ZEOLITE

Feruza Gayratovna Raxmatkariyeva
Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Tolibjon Dolimjanovich Abdulhayev
PhD, Senior Teacher, Namangan Institute of engineering and technology,

Olimjon Kutbidinovich Nuridinov
Senior teacher, Namangan Institute of Engineering and Technology

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00410

ABSTRACT

The adsorption isotherm of carbon dioxide in NaX zeolites was measured at 303 K. Based on the data obtained, a detailed mechanism of adsorption of carbon dioxide in NaX zeolites from zero filling to saturation has been disclosed. The adsorption isotherm is processed by the VOM equation. The adsorption isotherms of carbon dioxide in the zeolite are satisfactorily and completely described by the two-term and three-term equations of the VOM.

Keywords: isotherm, adsorption, ion-molecular complexes, NaX zeolites, differential heat, NaX zeolite, adsorption calorimetry, adsorption mechanism.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы очистки природного газа от диоксида углерода основаны на высокой избирательности адсорбции их цеолитами. Молекулы диоксида углерода достаточно малы (~0,31 нм), что позволяет им проникать в большие полости цеолитов. Малые содалитовые полости недоступны для молекул диоксида углерода.

Механизм адсорбции воды в фажазитах, особенно, в синтетических цеолитах X и Y является предметом интенсивных исследований молекула/цеолит взаимодействий [8, 9, 10, 6]. Значительно меньше внимания уделяется исследованию адсорбции диоксида углерода в цеолитах. В связи с парниковым эффектом интерес к этой системе непрерывно растет [11, 12, 13, 4, 7].

МЕТОДОЛОГИЯ

Элементарная ячейка этих двуполостных цеолитов содержит восемь β-полостей диаметром 0,8 нм и восемь суперполостей диаметром 1,2 нм. Усовершенствование микрокалориметра и высоковакуумной адсорбционной установки, а также методики эксперимента позволили более чем вдвое по сравнению с прежними данныи увеличить число ступенек на кривой дифференциальных теплот адсорбции H_2O в NaX и тем самым выявить новые, ранее неизвестные, тонкие детали сорбционного процесса в NaX. Небольшая молекула H_2O способна проникать не только в суперполости, но и в β-полости цеолита NaX и поэтому получаемая информация создает определенные трудности при интерпретации хозяин/гость взаимодействий в цеолитовой матрице. Поэтому использование диоксида углерода, молекулы, не проникающей в малые полости, а адсорбирующейся исключительно в больших

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00410

полостях NaX, представляет большой интерес для тестирования центров адсорбции. К тому же, довольно слабое ион-квадрупольное взаимодействие не в состояние извлечь катионы из β-полостей.

Состав элементарной ячейки исследованного нами цеолита NaX – 86 $NaAlO_2$*106SiO_2. Каждая большая полость цеолита (1/8 элементарной ячейки (эя)) содержит 10,75 катионов Na^+, включая 4 катиона в позиции S_I, располагающиеся в кубооктаэдрах (малые полости), 4 катиона в больших полостях у шестичленных колец, связывающих кубооктаэдры и большие полости (позиция S_{II}). Таким образом, позиции этих двух типов полностью заняты катионами. Около 0,37 катионов Na^+ располагаются в гексагональных призмах (позиция S_I) и остальные катионы вблизи четырехчленных колец больших полостей (позиция S_{III}).

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d, рис 1) измеряли при помощи микрокалориметра Тиана - Кальве компенсационным методом (эффект Пельтье) [3]. Перед началом опыта адсорбенты откачивались при 723К в течение 10 ч. до высокого вакуума (10^{-3} Па).

Диоксид углерода не обладает дипольным моментом, но полярность связей С=О и участие не поделённых пар атомов кислорода в образовании связей проявляются в несимметричном распределении электронов относительно атомных ядер. Несимметричному распределению электронной плотности молекула диоксида углерода обязана значительным квадрупольным моментом – 3,2*10-28 эл.-ст. ед.

Энергия адсорбции диоксида углерода на цеолитах значительно увеличивается за счет взаимодействия квадруполь-катион, а также донорно-акцепторных взаимодействий с привлечением не поделённых электронных пар атомов кислорода и вакантных орбит катионов. Способность адсорбированных молекул в суперкадрах извлекать катионы Li^+ небольшого размера из содалитовых ячеек была показана нами при адсорбции полярных молекул H_2O и квадрупольных молекул CO_2 [2].

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) CO_2 в NaX в интервале 70-51,2 кДж/моль при малых заполнениях до адсорбции a = 0,53 ммоль/г или в пересчете на число молекул CO_2, приходящееся на 1/8 эя или одну суперполость, обусловлены адсорбцией CO_2 на протонах H^+, локализованных в суперполостях цеолита (рис.1).

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00410

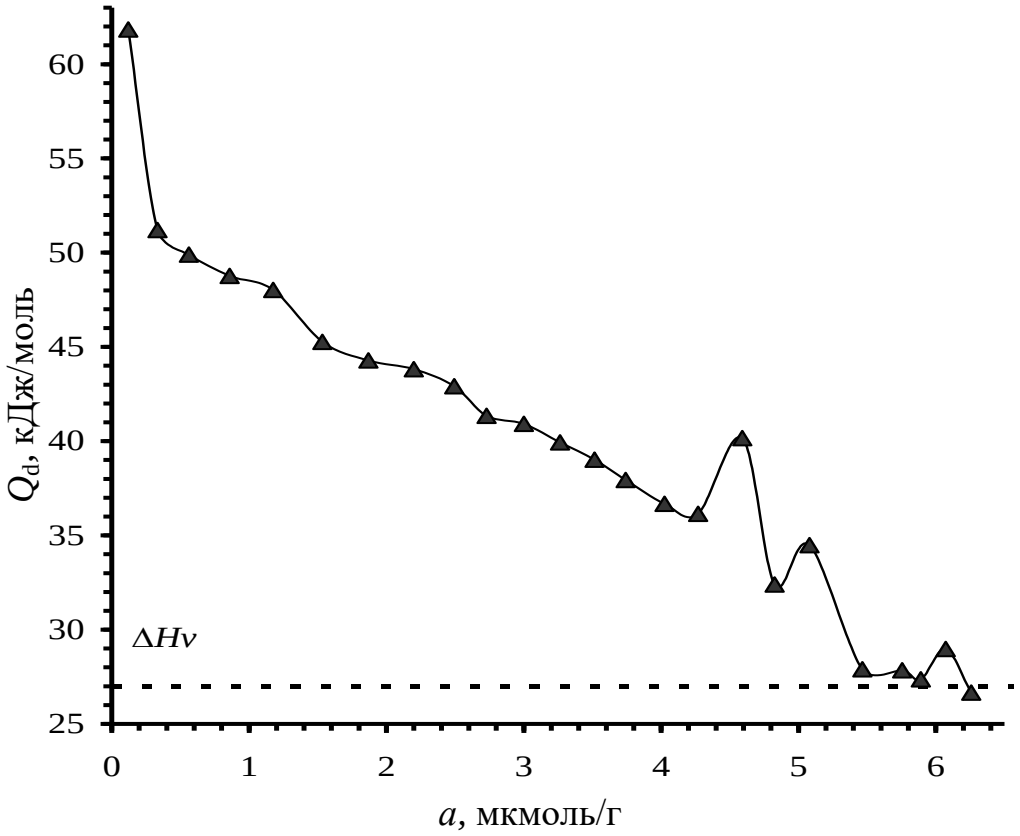


Рис 1. Дифференциальные теплоты адсорбции CO_2 в цеолите NaX при 303К. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации CO_2 при 303К. Затем, начиная с адсорбции a = 0,31 ммоль/г (0,53 CO_2/1/8 эя) и теплоты Q_d = 51,2 кДж/моль, кривая ступенеобразно снижается до теплоты, несколько превышающей теплоту конденсации (27кДж/моль) при a = 5,37 ммоль/г (9,1 CO_2/1/8 эя).

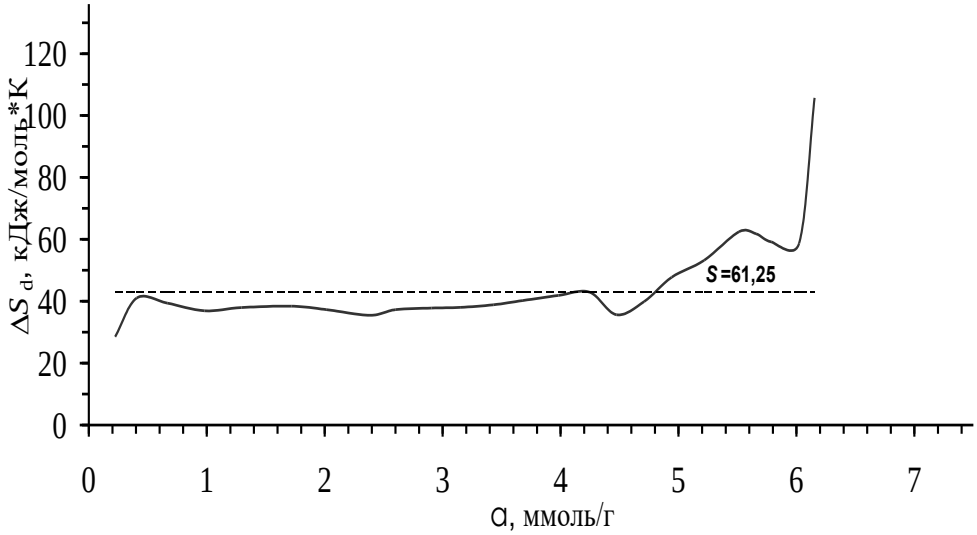


Рис 2. Дифференциальная энтропия адсорбции CO_2 в NaX при 303К. Энтропия жидкого CO_2 принята за нуль. Горизонтальная

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00410

штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия.

На рис. 2. представлена мольная дифференциальная энтропия адсорбции CO_2 (ΔS_d) в цеолите NaX.

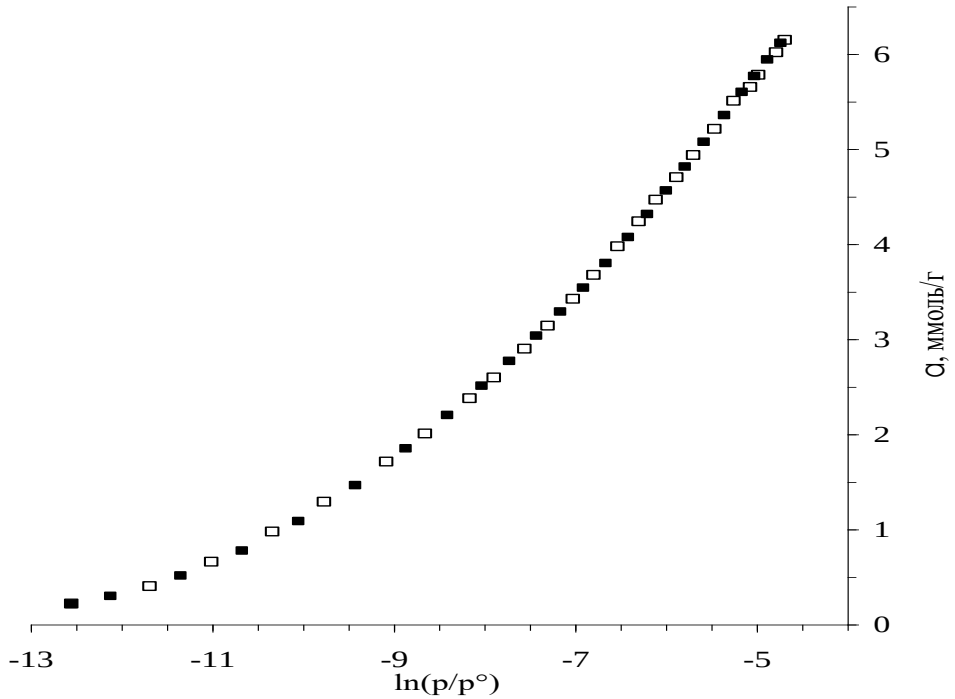


Рис 3. Изотерма адсорбции CO_2 в цеолите NaX при 303К.

□ - экспериментальные данные; ▲ - рассчитанные с помощью ТОЗМ.

ΔS_d с ростом заполнения почти горизонтальна и параллельна линии, соответствующей линии среднемольной интегральной энтропии до a = 8 CO_2/1/8 эя (4,8 ммоль/г), затем ΔS_d пересекает линию среднемольной интегральной энтропии, проходит максимум и резко поднимается вверх. В целом подвижность CO_2 в суперполости NaX существенно выше подвижности жидкого диоксида углерода. Изотерма адсорбции CO_2 на цеолите NaX (рис.3.) от нулевого заполнения и почти до насыщения удовлетворительно описывается двухчленным уравнением теории объемного заполнения микропор.

$$A = 5{,}943\exp[-(A/21{,}24)^3] + 2{,}165\exp[-(A/13{,}39)^4],$$

где a – адсорбция в микропорах в ммоль/г, а $A = RT \ln(p^o/p)$ является адсорбционной энергией в кДж/моль.

Изотерма адсорбции CO_2 на цеолитах CaA (М-22) при 303 К рассчитана по формуле $\ln(p/p^0)$ (где, p^0-54806 torr, p^0- давление насыщения CO_2 при 303К), изображена на рис.4 и количество адсорбции представлено в ммоль/г. [1, 5]

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00410

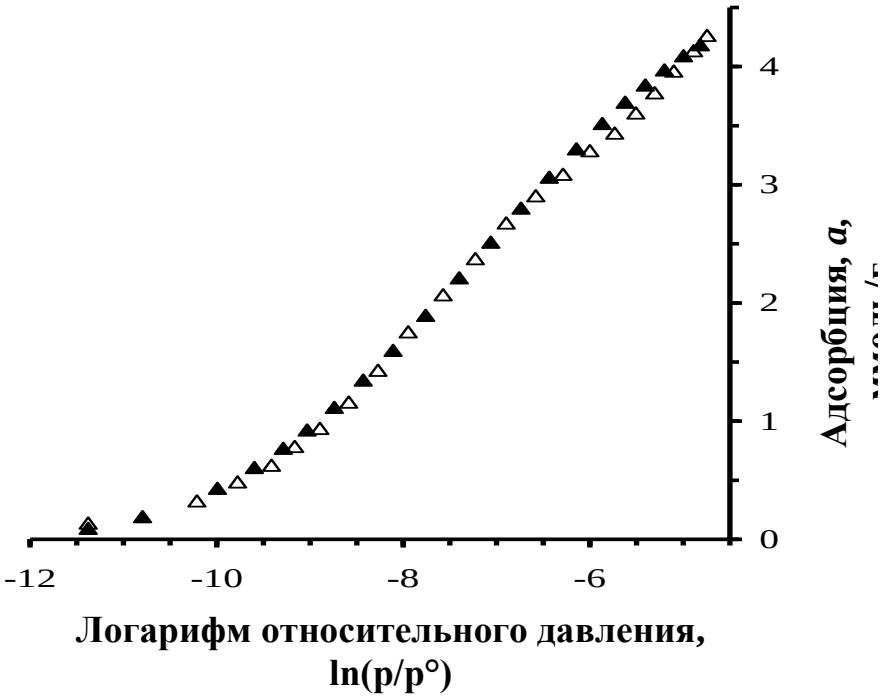


Рис. 4. Изотерма адсорбции CO_2 на цеолитах CaA_{22} при 303 К. Δ-экспертментальное значение; ▲-точки рассчитанные уравнением ТОЗМ

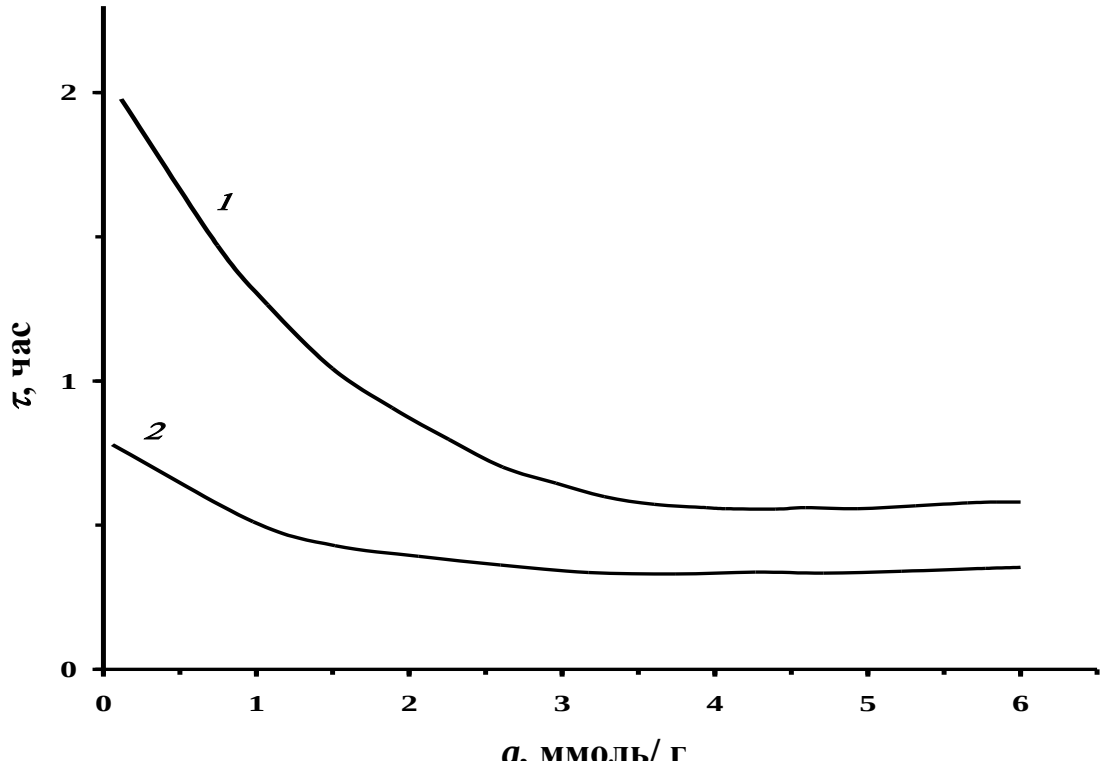


Рис. 5. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции; 1- система CO_2-CaA, 2- система CO_2-NaX.

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00410

Начиная с a = 0,31 ммоль/г (0,53 CO_2/1/8 эя) на кривой Q_d можно выделить 5 ступеней протяженностью в 2 (1,2 ммоль/г), 2, 2,55 (1,6 ммоль/г), 2 и 2 CO_2/1/8 эя. Первая и вторая ступени на уровне ~ 48 и ~ 43 кДж/моль соответствуют адсорбции CO_2 на катионах Na^+, расположенных в позиции S_{III}. Третья ступень на уровне ~ 38,74 кДж/моль соответствует адсорбции третьей молекулы CO_2 на том же центре, а также второй молекулы CO_2 на H^+. Четвертая и пятая ступени обусловлены адсорбцией CO_2 на катионах в позиции S_{II}, причем в первом случае реализуется двуцентровой механизм адсорбции с катионами Na^+ в позиции S_{III}.

Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от заполнения для системы CO_2-NaX мало меняется в отличие от системы CO_2-CaA. В случае NaX равновесие наступает очень быстро за ~30 минут, а для CaA при малых заполнениях требуются часы (рис.4).

ВЫВОД

При очистке газа скорость газового потока значительно влияет на величину динамической активности. При высоких скоростях активность слоя цеолитов NaX значительно выше, чем у обычно применяемых цеолитов CaA, что связано с более медленной диффузией молекул диоксида углерода через более узкие входные окна кристаллита CaA. Скорость адсорбции, от которой зависит высота работающего слоя, значительно больше у цеолитов NaX. Учитывая кинетический фактор, использование цеолита NaX более предпочтительно в промышленных установках.

REFERENCES

1. Эргашев О.К, Коххаров М.Х, Абдурахмонов Э.Б. Энергетика Адсорбции диоксид углерода в цеолите CaA // Universum: Химия и биология. – 2019. – М. 7, - №61. – С. 23-27.
2. Abdurakhmonov E.B, Rakhmatkariev G.U, Rakhmatkarieva F.G, Ergashev O.K. Adsorption-microcalorimetric investigation of benzene condition and distribution in the zeolite LiY // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – 2018. – Avstraliya. 2, - №5. – С. 72-76.
3. Эргашев О.К, Рахматкариева Ф.Г, Абдурахмонов Э.Б, Мамажонова М.А. Ион-молекулярные комплексы в наноструктурированных цеолите нитрит содалит // Universum: Химия и биология. – 2018. – М. 51, - №9. – С. 14-17.

ISSN: 2181-1385
Scientific Journal Impact Factor (SJIF) 2021: 5.723
DOI: 10.24411/2181-1385-2021-00410

4. Ergashev O.K, Mamadjanova M.A, Mukhitdinov D.X. Methilmercaptane Adsorption by Molecular Sieve NaX in Wide Range of Equilibruim Pressures and Temperatures // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology vol.6, Issue-8, 2019. 10390-10393.
5. Эргашев О.К. Адсорбция метилмеркаптана в молекулярном сите CaA при равновесном давлении и температуре // Universum: Химия и биология. 2018. М. 53, - №11. 28-30.
6. Ergashev O.K. Differential heats of water adsorption in molecular sieves of iodide sodalite // European Science Review. 2018. A. - №4. 310-313.
7. Муминов С.З, Бойматов И.М, Эргашев О.К, Хандамов Д.А. Теплота адсорбции паров пиридина на натриевом и полигидроксиалюминиевом монтмориллонитах // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – М. 13, - №4. – С. 455-461.
8. Thomas T. L., Clark E. L. Proc. 46th Ann. Convent. Natur. Gfs. Procts-sons Assoc.// Houston,Tex.,-1976. Techn. pap.S.I, -P.51-60.
9. Weitkamp J. Solid State Ionics. -2000. -V. 131. -P.175.
10. Zeolite Chemistry and Catalysis, Am. Chem. Soc. Monograph. -№ 171. -1976.
11. Saha D., Bao Z., Jia F., Deng S. Adsorption of CO(2), CH(4), N(2)O, and N(2) on MOF-5, MOF-177, and zeolite 5A // Environ Sci. Technol. -2010. -V. 44(5). -P.1820-1826.
12. Yi H., Deng H., Tang X., Yu Q., Zhou X., Liu H. Adsorption equilibrium and kinetics for SO2, NO, CO2 on zeolites FAU and LTA // J. Hazard Mater. -2012. -V. 8 -P. 203-204.
13. Gao W., Butler D., Tomasko D. L. High-pressure adsorption of CO2 on NaY zeolite and model prediction of adsorption isotherms // Langmuir. -2004. -V. 20(19). -P. 8083-8089.