ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ВОДЫ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ НА СИНТЕТИТИЧЕСКИЕ МИКРОПОРИСТОМ АДСОРБЕНТЕ

Пардаев Отабек Тохтамышович
Докторант Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
Диметова Феруза Даврон кызы
Докторант-исследователь Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
Ойдинов Мухлис Холикул оглы
Преподаватель Ташкентского государственного медицинского университета
Абдурахмонов Элдор Баратович
Профессор Термезского государственного педагогического института, доктор химических наук
E-mail: eldor8501@mail.com

Аннотация. В данной работе с термодинамической точки зрения анализировалось изменение дифференциальной теплоты (Q_d) при адсорбции молекул воды на цеолите типа NaA. Результаты исследования показывают, что на ранних стадиях адсорбции молекулы воды связываются с высокоэнергетическими ионами Na^+, что приводит к дифференциальной теплоте около ~−70 кДж/моль. На последующих стадиях адсорбции Q_d постепенно уменьшается до −45 кДж/моль, что свидетельствует о доминировании водородных связей, образующихся между молекулами воды, и капиллярной конденсации. Полученные результаты раскрывают активную роль гидрофильности и внутренней пористой структуры цеолита NaA в адсорбции водяного пара и обосновывают его потенциальное применение в процессах контроля влажности и селективного разделения.

Калит сўз: каолин, цеолит, сув, изотерма, дифференциал иссиқлик

Annotatsiya. Bu ishda NaA zeolitida suv molekulalarining adsorbsiyasi jarayonida differensial issiqlikning (Qd) o‘zgarishi termodinamik nuqtai nazardan tahlil qilindi. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatadiki, adsorbsiyaning dastlabki bosqichlarida suv molekulalari yuqori energiyali Na^+ ionlari bilan bog'lanadi, bu esa taxminan ~-70 kJ/mol differensial issiqlikka olib keladi. Adsorbsiyaning keyingi bosqichlarida Qd asta-sekin -45 kJ/mol gacha kamayadi, bu suv molekulalari va kapillyar kondensatsiya o'rtasida hosil bo'lgan vodorod bog'larining ustunligini ko'rsatadi. Olingan natijalar suv bug'ining adsorbsiyasida NaA zeolitining gidrofilligi va ichki g'ovakli tuzilishining faol rolini ochib beradi

ISSN 3030-3907

va uning namlikni nazorat qilish va selektiv ajratish jarayonlarida potentsial qo'llanilishini asoslaydi.

Kalit so'zlar: kaolin, zeolit, suv, izoterm, differentsial issiqlik

Annotation. In this work, the change of the differential temperature (Qd) during the adsorption of molecular water on zeolite type NaA was analyzed with the thermodynamic point of view. The results of the investigation show that in the early stages of adsorption, water molecules bind to high-energy Na^+ ions, which leads to a differential temperature of about ~−70 kDj/mol. In the subsequent stages of adsorption, Qd gradually decreases to −45 kDj/mol, which indicates the dominance of hydrogen bonds, forming water molecules, and capillary condensation. Poluchennye results reveal the active role of hydrophilicity and vnutrenney poristoy struktur zeolite NaA v adsorbtsii vodianogo para i obosnovyvayut ego potential application and protsessakh control of moisture and selective separation.

Key words: kaolin, zeolite, water, isotherm, differential heat

Введение

Цеолиты – это кристаллические алюмосиликаты, обладающие уникальной пористой структурой и исключительными сорбционными, ионнообменными и катализаторными свойствами. Их структура состоит из трехмерной сетки соединенных тетраэдров SiO_4 и AlO_4, в полостях которой расположены легко замещаемые катионы (например, Na^+, K^+, Ca^{2+}). Благодаря своей микропористости и высокой термической и химической стабильности цеолиты нашли широкое применение в таких отраслях, как нефтехимия, экология, медицина, сельское хозяйство и производство бытовых товаров.

Благодаря возможности синтеза искусственных цеолитов с контролируемыми свойствами, растет заинтересованность в изучении их структуры, механизмов адсорбции и потенциала в новейших технологиях очищения окружающей среды и сохранения энергии.

Анализ литературы. Цеолиты являются одними из наиболее часто рассматриваемых объектов квантово-химических расчетов. Цеолиты типа А и Х широко используются при осушке углеводородного газа, особенно при достаточно высоком содержании в нем кислых компонентов [1-3].

Начиная примерно с 38-42 молек/эл.яч., теплота адсорбции C_6H_6 цеолитом NaY мало меняется с заполнением. Авторы [4] приписывают участок между 40 и 42 молек/эл.яч. адсорбции C_6H_6 на стыках между шестичленными кольцами. В области заполнений около 38-44 молек/эл.яч. найдена точка перегиба, которую авторы объясняют завершением заселения молекулами C_6H_6 всех 32 мест у стыков шестичленных колец. При этом

ISSN 3030-3907

протяженность участка, на котором теплота адсорбции почти не меняется (около 44 молек/эл.яч.), точно совпадает с числом свободных стыковочных мест, вычисленным, исходя из химического состава исследованного образца [5-8].

В области заполнений до 50 молек/эл.яч наблюдается замечательное сходство в ходе теплот адсорбции NH_3 и H_2O на NaX [10]. До 10 молек/ эл.яч. вода адсорбируется, возможно, на дефектах кристаллической решетки [9]. В интервале заполнений от 10 до 50 молек/эл.яч. молекулы адсорбата взаимодействуют прежде всего с катионами в позициях S_{III} [11]. Однако для цеолита NaX нельзя исключать и проникновения молекул H_2O в кубооктаэдры цеолита уже при небольших заполнениях [12].

Материалы и методы. Состав полученного для исследования цеолита: $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$. Использованный в работе адсорбционно-калориметрический метод позволяет получать высокоточные молярные термодинамические характеристики, а также раскрывать детальный механизм адсорбционных процессов, протекающих в адсорбентах и катализаторах.

Измерения адсорбции и дозирование адсорбата проводились с помощью универсального адсорбционного прибора, в рабочей части которого использовались только ртутные клапаны, а клапаны были заменены вакуумной смазкой [1]. Прибор позволяет осуществлять дозирование адсорбата как газообъемным, так и жидкостнообъемным методом. В качестве калориметра использовался калориметр ДАК 1-1, модифицированный для достижения высокой точности и надежности.

Результаты и обсуждение. Поведение адсорбции воды на цеолите NaA изучалось путем измерения изотермы при постоянной температуре в диапазоне относительных давлений (P/P^0). Изотерма демонстрирует характерный профиль типа I согласно классификации ИЮПАК, что указывает на механизм микропористой адсорбции, в котором доминирует монослойное покрытие при низких относительных давлениях.

Изотерма адсорбции водяного пара на цеолите NaA была измерена при температуре 303 К в диапазоне относительного давления (P/P_0) от 0 до 0,95. Изотерма имела форму типа I согласно классификации ИЮПАК, что указывает на сильные взаимодействия адсорбата и адсорбента и преимущественное заполнение микропор. При низких относительных давлениях ($P/P_0 < 0,1$) наблюдалось резкое поглощение, что указывает на наличие сильных участков адсорбции, связанных с катионами Na^+. Область

ISSN 3030-3907

плато была достигнута при $P/P_0 \approx 0,3–0,4$, что соответствует покрытию монослоя и частичному насыщению пор.

Адсорбционная способность цеолита NaA по воде (N), выраженная в расчете на элементарную ячейку (UC) как число молекул H_2O, была исследована в контролируемых условиях. На рисунке 1 представлена соответствующая изотерма адсорбции при температуре 303 К, где адсорбция измерялась при давлении водяного пара около 10^{-6} и при различных относительных давлениях (p^0), где p^0 обозначает давление насыщенного пара воды при 303 К (4,42 кПа). Изотерму систематически анализировали, разделив ее на три отдельные области для лучшего понимания поведения адсорбции.

В начальной области поглощение воды начинается при $\ln(p/p^0) = -16,26$, что соответствует $N = 0,493$ H_2O/UC. При увеличении относительного давления от $\ln(p/p^0) = -16,26$ до $-13,70$ изотерма демонстрирует восходящую тенденцию, а величина адсорбции увеличивается до $N = 2,385$ H_2O/UC. Затем, до $\ln(p/p^0) = -10,76$, изотерма принимает более линейную траекторию, что указывает на переходное плато, при этом адсорбция воды увеличивается до $N = 8,645$ H_2O/UC.

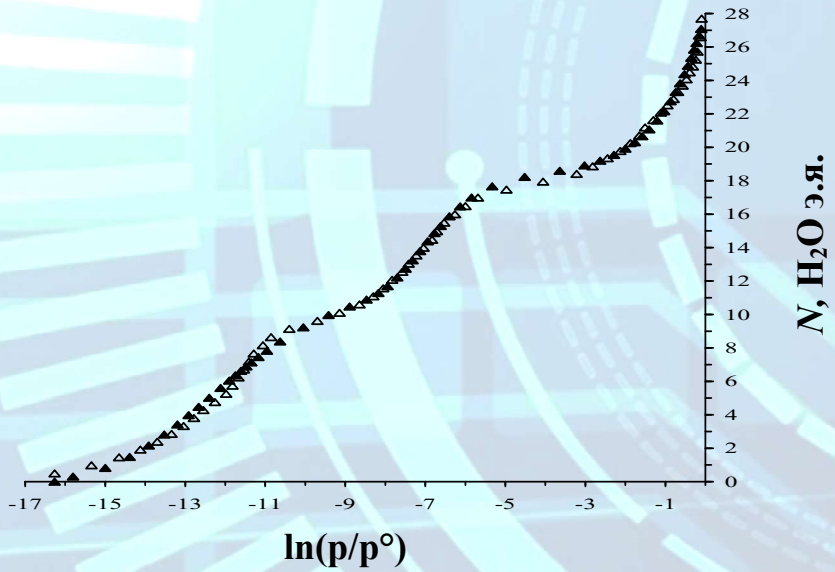


Рис.1. Изотерма адсорбции воды в цеолите NaA при 303 К.
Δ- экспериментальные данные, ▲ - рассчитанные с использованием теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Вторая область охватывает интервал от $\ln(p/p^0) = -10,40$ до $-8,30$. Здесь изотерма снова изгибается к оси адсорбции, и поглощение воды продолжает увеличиваться, достигая $N = 11,084$ H_2O/UC. В последующем диапазоне, от $\ln(p/p^0) = -8,30$ до $-5,69$, изотерма переходит в квазиплато, в течение которого уровни адсорбции возрастают от $N = 11,084$ до $N = 16,988$ H_2O/UC.

ISSN 3030-3907

Для системы воды- NaA цеолите параметры уравнения (3.6) для первого члена равны: N_{01} = 11,72 H_2O э.я., E_{01} = 32,09 кДж/моль и n_1 = 6; для второго члена N_{02} = 6,05 H_2O э.я., E_{02} = 17,97 кДж/моль и n_2 =8; для третьего члена N_{03} = 9,701 H_2O э.я., E_{03} = 2,87 кДж/моль и n_3 = 1;

N = 11.731exp[A/32,09)^6]+6,05exp[A/17.97)^8]+9.701exp[A/2.87)^1],

Здесь: N –адсорбция в микропустотах, (H_2O)/эя; A = RTln (P°/P – 1 H_2O/эя, это работа выполненная для перевода пара с поверхности (давление P°) в устойчивую газообразную фазу (давление P).

На рисунке-2 представлена дифференциальная теплота (Q_d) адсорбции воды в цеолит NaA при температуре 303 К. Пунктирные линии –это теплота конденсации воды при температуре 303 К (ΔH_v = 43.5 кДж/моль). При адсорбции воды в цеолит NaA (начало с N=0.24 H_2O/эя.) начинается от ~91 кДж/моль дифференциальной теплоты, и постепенно при достижении =3,09 H_2O/эя, снижается до Q_d=76,26 кДж/моль. Потом, в промежутке адсорбции N=3,09 -6,47 H_2O/эя образуется высокоэнергичная первая малая стадия (75,56 кДж/моль из Q_d=75,26). Следующая адсорбция в интервале от N=6,47, при 10.35 H_2O/эя, образует вторую малую ступеньку (70,58 кДж/моль из Q_d=75,56). Промежутки обеих ступеней состоят из 3.35 H_2O/эя и 3.95 H_2O/эя. При волнообразном состоянии ступеней теплоты адсорбции от 75.26 кДж/моль постепенно снижается до 70.58 кДж/моль. Третья, в интервале промежутков от N=10.35 до 16.24 и от 16.24 до 21.85 H_2O/эя, наблюдается 2 большие ступенчатые минимумы. В этих ступеньках, адсорбция теплоты на третьей ступеньке снижается от 70.58 кДж/моль до 58,88 кДж/моль, на четвёртой ступеньке – от 58.88 кДж/моль до 47,00 кДж/моль. На больших ступеньках наблюдается снижение теплоты адсорбции с 70.58 кДж/моль до 47,00 кДж/моль. В конце процесса теплота разделяется на две секции и последняя секция продолжается от N=21.85 до 27.13 H_2O/эя. При этом, теплота адсорбции снижаетя от 47,00 кДж/моль до 43.36 кДж/моль, и равняется теплоте конденсации. В структуре цеолита NaA расположены 3 активных ценра – адсорбционные пустоты, и в эти пустоты адсорбируются адсорбаты. Основу активных центров составляют щелочные металлы.

ISSN 3030-3907

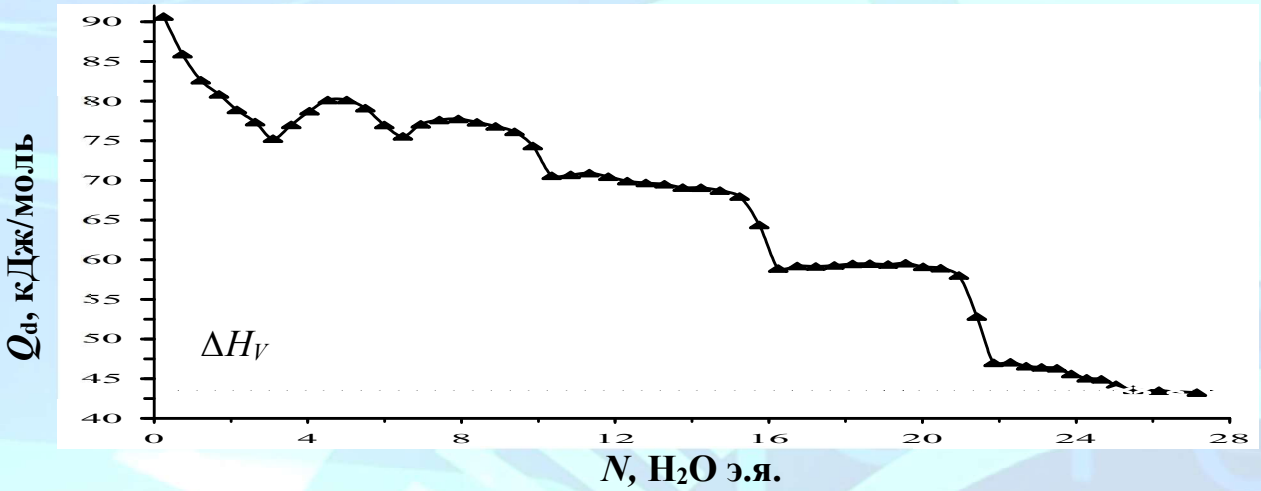


Рис.2. Дифференциальные тсплоты адсорбции воды в цеолите NaA при 303K. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации аммиака при 303 K.

В первой пустоте катионы Na^+ располагаются в центре шестичленных кислородных кольец S_I. В связи с тем, что объём этой пустоты очень маленький он только частично насыщается катионами металлов. Во второй пустоте Ca^{2+} и Na^+ катионы располагаются в незначительно внутренней стороне плоскости восьмичленных кислородных колец S_{II}, и наконец, в третьей пустоте Na^+ катион располагается во внутренней части α-пустоты, который расположен напротив четырёхчленного кислородного кольца S_{III}.

Как видно, S_{III} и S_{II} пустоты, расположенные внутри суперпустоты, составляют основную часть адсорбции. Потому что, катионы в пустотах S_I S_I окружены сильными защитными катионами шести атомов кислорода. В цеолите NaA, в общем, адсорбируется 28 H_2O э.я. молекул воды. Из них, в S_{II} пустоте 19 H_2O э.я. и в S_{III} пустоте 8 H_2O э.я.

Было обнаружено, что начальная дифференциальная энтальпия адсорбции относительно высока (~−70 кДж/моль), что согласуется с сильными электростатическими взаимодействиями между диполями воды и каркасными катионами. По мере увеличения покрытия дифференциальная теплота снижалась до ~−45 кДж/моль, что указывает на более слабую многослойную адсорбцию или образование кластеров. Также была проведена оценка изменений энтропии, которые показали ограниченную подвижность при низком покрытии и постепенное увеличение свободы при более высоких нагрузках, что соответствует переходу от режимов хемосорбции к режимам физической сорбции.

Цеолиты типа NaA характеризуются высокой гидрофильностью и регулярной микропористой структурой. Они состоят из алюмосиликатного скелета, уравновешенного катионами Na^+, которые вступают в сильные электростатические взаимодействия с молекулами воды. Для более

ISSN 3030-3907

глубокого понимания процесса адсорбции важно определить дифференциальную теплоту адсорбции (Qd), так как она характеризует интенсивность взаимодействия молекул с активными центрами на поверхности адсорбента.

При адсорбции молекул воды на цеолите NaA дифференциальное тепловыделение (Qd) постепенно уменьшается. При первичной адсорбции, т. е. когда молекулы воды первоначально адсорбируются на высокоэнергетических центрах, где расположены катионы Na^+, Qd составляет около ~−70…−75 кДж/моль. Это значение указывает на сильное электростатическое притяжение между молекулами воды и ионами Na^+.

Заключение. Изотерма адсорбции воды цеолитом NaA показывает сильное начальное сродство за счет каркасных катионов с последующим заполнением микропор. Термодинамический профиль отражает постепенный переход от локализованной адсорбции к конденсации в порах. Эти знания имеют решающее значение для приложений, включающих регулирование влажности и процессы разделения на основе адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотермы адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор //Изв.АН СССР, Сер.хим. -1988. -№11. -С.2644-2645

2. Рахматкариева Ф.Г., Рахматкариев Г.У. Ион-молекулярные комплексы в наноструктурированных цеолитах NaA и NaA($NaBO_2$) // Узбекский химический журнал, 2016, №4. - С.3-9.

4. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals, 2006 vol. 54. pp. 423-430.

5. У.К.Ахмедов, Ф.Г.Рахматкариева, М.Х.Каххоров, Э.Б.Абдурахмонов. CaA цеолитига карбонат ангидрид адсорбция энергетикаси // Композицион материаллар Илмий-техникавий ва амалий журнал. 2019, №2, С. 97-99

6. Эргашев О.К. Коххаров М.Х. Абдурахмонов Э.Б.Энергетика адсорбции диоксид углерода в цеолите CaA // Universum: химия и биология: научный журнал. – № 7(61). «МЦНО», 2019. – 40 с. – Электрон. версия печ. публ. 23-27.

7. Ион-молекулярные комплексы в наноструктурированном цеолите NaA. Рахматкариев Г.У., Рахматкариева Ф.Г., Universum: химия и биология: научный журнал. – № 7(61). «МЦНО», 2019. – 40 с. – Электрон. версия печ. публ. 31-38.

ISSN 3030-3907

8. B.F. Mentzen, G.U. Rakhmatkariev. Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations, // U. Chem. Journal, 2007, #6, pp 10-30.
9. J. Plevert, F.Di Renzo, F. Fajula, G. Chiari. 12th International zeolite conference. 1999, Material research society. P. 135-139.
10. Schirmer W., Thamm H., Stach H., Lohse U. The properties and Applications of Zeolites//J.Chem.Soc.(Lond.) Spec.Publ. 33, 1979. - P.204.
11. Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин. Прецизионные калориметрические измерения: аппаратура, методики// Нижний Новгород г.2006 С.52-53.
12. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Термодинамика адсорбции паров бензола в цеолите NaX// Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) #6(63), 2019. С.42-45
13. F.G.Rakhmatkariyeva, E.B. Abdurakhmonov, Y.Y. Yakubov Volumetric Analysis of Benzene Vapor Adsorption on LiLSX Zeolite in a High Vacuum Adsorption Device // International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 8, (2020), pp. 3442-3448.

ISSN 3030-3907