

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА И АРГОНА  
НА Ag-МОРДЕНИТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ИЗ ПРИРОДНОГО МОРДЕНИТА  
ШИРАКА

Փ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 1 XI 2006

В работе объемным методом исследована адсорбция кислорода и аргона на Ag-мордените, полученном из природного морденита Ширака. Показано, что кислород значительно больше адсорбируется, чем аргон. Оценены размеры пор Ag-морденита, которые оказались меньше, чем кинетический диаметр аргона, и больше, чем кинетический диаметр кислорода, чем и объясняется большая величина адсорбции кислорода по сравнению с аргонном.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 14.

Значение и применение чистого аргона в промышленности все более возрастает в связи с развитием таких отраслей как атомная и криогенная техника, машиностроение, светотехника и производство полупроводников. Применение криогенной адсорбционной очистки аргона от кислорода позволяет в сравнении с каталитическим гидрированием снизить затраты на производство аргона, повысить его чистоту и исключить взрывоопасный процесс, связанный с производством и применением водорода [1, 2]. Однако широкого распространения этот метод не получил из-за сложной организации процессов охлаждения и нагрева адсорбентов при крупномасштабном производстве аргона. В этих процессах наиболее эффективно могут быть использованы адсорбционные установки, работа которых основана на селективном поглощении кислорода или аргона молекулярно-ситовыми адсорбентами в условиях изменения давления (PSA) при комнатной температуре [3, 4].

Молекулы аргона и кислорода имеют разные размеры. Кинетический диаметр молекулы кислорода  $\sigma(\text{O}_2)=0,28 \text{ нм}$ , а аргона  $\sigma(\text{Ar})=0,38 \text{ нм}$  [5]. Если бы удалось ионообменным способом получить цеолит с размером входных окон,

промежуточным между кислородом и аргоном ( $0,28 < < 0,38$ ), то адсорбция аргона была бы затруднена, а кислорода не изменилась [6].

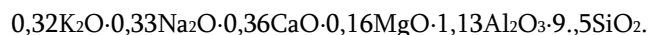
Размер входных окон цеолита может заметно уменьшаться в результате ионного обмена ионов натрия или кальция на более крупные одновалентные катионы (например  $\text{Ag}^+$ ).

Цель настоящей работы состоит в исследовании адсорбции кислорода и аргона на природном и Ag-мордените Ширакского месторождения объемным методом [7,8].

## Экспериментальная часть

Идентификация морденитов была проведена по их дифрактограммам. При рассмотрении дифрактограмм ширакского морденита видны отчетливые максимумы межплоскостных расстояний 0,448; 0,322; 0,288 нм, характерных для морденита [7, 9].

Химический анализ показал, что ширакскому мордениту можно приписать следующую оксидную формулу:



Для получения Ag-морденита (Ag/M) природный морденит обрабатывали раствором  $\text{AgNO}_3$ . Перед испытанием все мордениты подвергались вакуумно-термической обработке при  $t=450^\circ\text{C}$  и  $p=10^{-3}$  Торр в течение 4 ч. Диаметр зерен 0,64-0,35 мм. Адсорбционные опыты проводили на объемной установке при 303 К [10].

## Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, на природном мордените Ar адсорбируется в 1,26 раз больше, чем  $\text{O}_2$ , а на Ag-мордените протекает реверс. На Ag-мордените  $\text{O}_2$  адсорбируется в 1,5 раза больше, чем Ar.

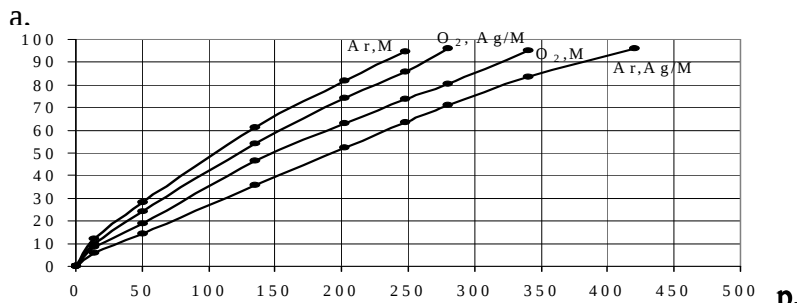


Рис. 1. Изотермы адсорбции  $\text{O}_2$  и Ar на природном и Ag-мордените Ширакского месторождения,  $T=303$  К.

Данные адсорбционных измерений трактовались в свете теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Изотерма адсорбции  $O_2$  и  $Ar$  удовлетворяет двухчленному уравнению Дубинина-Радушкевича [5,6] (рис. 2)

$$a = \frac{W_{0n}}{b} e^{-0.434 \frac{B_n}{\beta_n^2} \left( T \lg \tau^2 \frac{P_k}{P} \right)^2} + \frac{W_{0m}}{b} e^{-0.434 \frac{B_m}{\beta_m^2} \left( T \lg \tau^2 \frac{P_k}{P} \right)^2}, \quad (1)$$

где  $W_{0n}$  и  $W_{0m}$  – предельные объемы адсорбционного пространства на катионах и при заполнении оставшегося после адсорбции на катионах адсорбционного пространства полостей цеолита ( $см^3(г^{-1})$ );  $a$  – адсорбция ( $мл(моль(г^{-1}))$ );  $b$  – коэффициент Ван-дер-Ваальса;  $\tau = \frac{T}{T_k}$ ,  $T$  – абсолютная температура;  $T_k$  –

критическая температура;  $P_k$  – критическое давление адсорбируемого вещества;  $P$  – давление;  $B$  – константа;  $\beta$  – коэффициент афинности. Характеристическая энергия адсорбции [5, 6] равна:

$$E = 4.524 \sqrt{\frac{1}{B}} \quad (2)$$

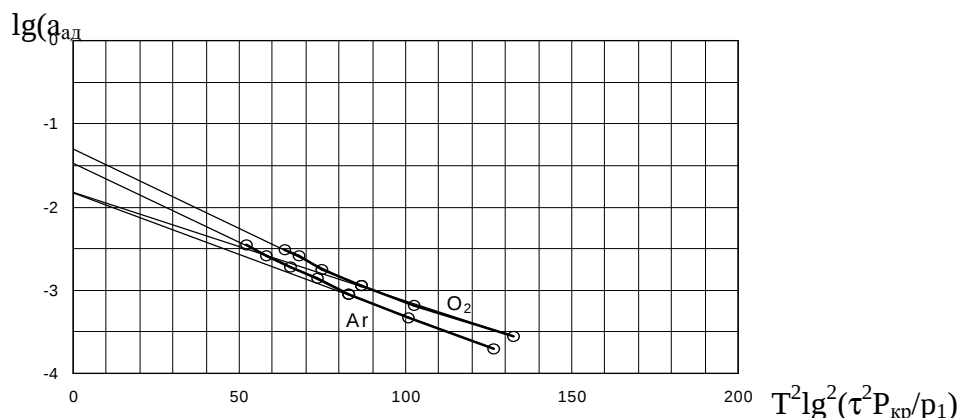


Рис. 2. Изотермы адсорбции  $O_2$  и  $Ar$  на  $Ag^+M$  в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

Результаты адсорбционных измерений и характеристика адсорбции представлены в таблице.

**Характеристика адсорбции O<sub>2</sub>, Ar и N<sub>2</sub> на природном и Ag-мордените при разных давлениях**

| Адсорбат-адсорбент    | W, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> |        | V · 10 <sup>6</sup> , град <sup>2</sup> |       | E, кДж·моль <sup>-1</sup> |       | β     |       |
|-----------------------|-------------------------------------|--------|-----------------------------------------|-------|---------------------------|-------|-------|-------|
|                       | P>300                               | P<300  | P>300                                   | P<300 | P>300                     | P<300 | P>300 | P<300 |
| Ar, M                 | 0,052                               | 0,0165 | 2,37                                    |       | 12,41                     |       | 0,68  | 0,84  |
| N <sub>2</sub> , M    | 0,052                               |        | 2,37                                    |       | 12,41                     |       | 1     |       |
| O <sub>2</sub> , M    | 0,052                               | 0,0165 | 2,37                                    |       | 12,41                     |       | 0,7   | 0,81  |
| Ar, Ag/M              | 0,028                               | 0,0161 | 2                                       | 2,32  | 13,54                     | 12,54 | 0,68  | 0,84  |
| O <sub>2</sub> , Ag/M | 0,052                               | 0,0161 | 2                                       | 1,49  | 13,54                     | 15,63 | 0,7   | 0,81  |

Из приведенных данных видно, что при больших давлениях для O<sub>2</sub> предельный объем адсорбционного пространства для Ag/M остался без изменения, а для Ar уменьшился в два раза. Размеры окон малых полостей становятся меньше, чем кинетический диаметр аргона. При малых давлениях и для аргона, и для кислорода объем адсорбционного пространства остается без изменения. Характеристическая энергия при малых давлениях и для O<sub>2</sub>, и для Ar увеличивается. Это изменение можно объяснить следующим образом.

Во-первых, характерное отличие иона Ag<sup>+</sup> от других ионов состоит в том, что он восстанавливается при нагревании или под действием ультрафиолетового облучения. Таким образом, серебро в полостях цеолита находится в виде восстановленных атомов, которые, по нашему мнению, образуют наночастицы. Кислород имеет неспаренные электроны, которые взаимодействуют с наночастицами серебра и увеличивают адсорбцию. Ar не имеет неспаренных электронов, и поэтому не взаимодействует с наночастицами и адсорбция не увеличивается.

Второе объяснение состоит в следующем. Количество ионообменного серебра очень мало (ω(Ar)=0,02%), размеры его также слишком малы, чтобы влиять на внутрикристаллическую структуру свободного объема. Однако серебро в виде наночастиц может распределяться так, чтобы замедлить или прекратить адсорбцию поглощаемых больших молекул (Ar) в полости цеолита [11, 12].

Нами ранее было показано [13], что адсорбция N<sub>2</sub> на Pd-мордените (ω(Pd)=0,02%) почти в 10 раз больше, чем на природном мордените, что, по всей вероятности, также объясняется образованием наночастиц.

В последнее время теория Дубинина-Радушкевича (ТОЗМ) стала применяться для определения размеров микропор цеолитов по эмпирическому уравнению [14]:

$$\chi E_0 = \text{const}, \quad (3)$$

где  $\chi$  – ширина микропор,  $E_0$  – характеристическая энергия.

Измерив характеристическую энергию адсорбции по аргону на природном и Ag-мордените (табл.1), можно оценить размеры пор Ag-морденита по формуле (3):

$$\chi_{\text{Ag-M}} \cdot E_{\text{Ag-M}} = \chi_{\text{M}} \cdot E_{\text{M}}$$

$$\chi_{\text{Ag-M}} = \chi_{\text{M}} \frac{E_{\text{M}}}{E_{\text{Ag-M}}} = 0,39 \frac{12,41}{13,54} = 0,357 \text{ нм.}$$

Как уже указывалось,  $\sigma_{\text{O}_2}=0,28\text{E}$  и  $\sigma_{\text{Ar}}=0,38 \text{ нм.}$  Кислород, в отличие от Ar, может проникать в полости Ag-морденита, в результате чего объем адсорбционного пространства для аргона уменьшился ( $W_0(\text{Ar})=0,028 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ), а для кислорода остался без изменения – ( $W_0(\text{O}_2)=0,052 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Таким образом, Ag-морденит, содержащий  $\omega(\text{Ag})=0,02\%$ , с успехом можно применять для разделения смеси Ar и  $\text{O}_2$ , для получения аргона из воздуха, а также для адсорбционной очистки аргона от кислорода.

## ՇԻՐԱԿԻ ԲՆԱԿԱՆ ՄՈՐԴԵՆԻՏԻՑ ՍՏԱՅՎԱԾ Ag-ՄՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ ԹԹՎԱԾՆԻ ԵՎ ԱՐԳՈՆԻ ԱՂՍՈՐԲՅՈՒՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

### Ֆ.Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Աշխատանքում հետազոտված է Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Ag-մորդենիտի վրա թթվածնի և արգոնի ադսորբցիան ծավալային մեթոդով: Ցույց է տրված, որ թթվածնի ադսորբցիայի մեծությունը զգալիորեն գերակշռում է արգոնի ադսորբցիայի մեծությունը: Գնահատված է Ag-մորդենիտի խոռչների չափսը, որը ավելի մեծ է, քան թթվածնի մոլեկուլների կինետիկական տրամագիծը, և ավելի փոքր, քան արգոնի կինետիկական տրամագիծը, որով և բացատրվում է թթվածնի ադսորբցիայի գերազանցումը արգոնի ադսորբցիայից:

## OXYGEN AND ARGON ADSORPTION ON NATURAL AND AG-MORDENITE OF SHIRAK

### F. H. GRIGORYAN

In this work, oxygen and argon adsorption on natural and Ag-mordenite of Shirak was investigated by the volumetric method. It was shown that argon adsorption on natural mordenite is higher than that of oxygen. However, the adsorption of the oxygen on Ag-mordenite considerably is higher than that of oxygen. Pore dimensions of Ag-mordenite is evaluated which turned out to be larger than the kinetic diameter of oxygen and lower than the kinetic diameter of argon which explains the higher rate of adsorption of oxygen with regard to argon.

Under the impact of temperature or ultraviolet radiation,  $\text{Ag}^+$  ion tends to reduction. This character differs this ion from other ones. Thus, silver being in the zeolite's voids is present as reduced atoms, which, to our opinion, form nanoparticles. Oxygen has unpaired electrons which interact with silver nanoparticles and enhance adsorption. Argon has no unpaired electrons, so it does not interact with nanoparticles and hence, no enhancement of adsorption takes place.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Головки Г.А. Криогенное производство инертных газов. М., Машиностроение, 1983, 260 с.
- [2] Головки Г.А. Установки для производства инертных газов. Л., Машиностроение, 1974, с.221.
- [3] Helmut Springmann // AICHE Symp. Osikur Series, 1983, v.79, №224, p.120.
- [4] Ruthven D.M. // Microporous and Mesoporous. Mater., 1995, v.22, №4-6, p.537.
- [5] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1976, с.511.
- [6] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с.781.
- [7] Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М., Недра, 1987, с.175.
- [8] Петросов Н.Х., Джрбашян Р.Л., Мнацаканян А.Х. Главнейшие месторождения цеолитов Армении. Ереван, 1999, Сед-Марсед, т.9, с.190.
- [9] Treacy M.M., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites // Amsterdam-London-New-York-Oxford-Paris-Shannon-Tokio. ELSEVIER, 2001, 244.
- [10] Grigoryan F., Hambartsumyan A., Haroyan H., Karapetyan A. // 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference, July, 8-13, 2001, Montpellier, France.
- [11] Barrer R.M., Benham J. W. // J.Chem.Soc., 1956, №8, p.2892.
- [12] Barrer R.M. // Brit. Chem. Eng., 1959, v.4, №5, p.267.
- [13] Grigoryan F., Grigoryan A., Hambartsumyan A., Haroyan H. // Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, July, 14-19, 2002, Tokyo, Japan.
- [14] Исириян А.А. Теоретические основы сорбционных процессов. // Материалы III Национального симпозиума. М., 1997, с.308.