

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3-4, 2008 Химический журнал Армении

УДК 541.183 + 543.544

АДСОРБЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ПРИРОДНОМ
И Ag-МОРДЕНИТЕ ШИРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Փ. Ա.ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՏԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ր. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ և Ա. Ս. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 105
e-mail: chemdep@seua.am

Поступило 30 X 2007

В настоящей работе изучена адсорбция CO_2 на природном и Ag-мордените Ширакского месторождения. Вычислены теплоты адсорбции и предельные объемы адсорбционных пространств природного и Ag-морденита. Показано, что они являются эффективным адсорбентом для поглощения CO_2 из газовых смесей.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 13.

Очистка газов от нежелательной примеси двуокиси углерода – актуальная задача. Она особенно важна при следующих технологических процессах: создание защитной атмосферы [1]; очистка природного газа [2]; получение чистых этана, этилена, пропана и водорода [3]; регенерация атмосферы в замкнутых системах, например, удаления CO_2 в космических кораблях [4]; в плодоовощехранилищах [5,6]; в металлургических процессах; в устройствах разделения воздуха.

Один из способов очистки газов от CO_2 основан на адсорбционной селективности морденита [12,13]. Молекулы CO_2 достаточно малы: кинетический диаметр составляет $d(\text{CO}_2) = 3,3 \text{ \AA}$ [7], в то время как размеры окон морденита $\sigma_m = 3,9 \text{ \AA}$ [7], а молекулы CO_2 легко проникают в полости морденита. Молекула CO_2 неполярна и не имеет дипольного момента, однако поляризуемость связи C=O и наличие π -связи приводит к асимметричному расположению электронов относительно атомных ядер. Несимметричное распределение электронной плотности количественно измеряется квадрупольным моментом, который в случае молекулы CO_2 равен $M(\text{CO}_2) = 0,64 \text{ \AA}^2$ [7]. Энергия адсорбции двуокиси углерода значительно увеличивается вследствие квадрупольного взаимодействия. Катионы для двуокиси углерода являются специфическими активными центрами.

Ранее нами было показано, что Ag-морденит, полученный из природного цеолита Ширакского месторождения, можно применять при очистке Ar от O₂ [8]. Подвергаемый очистке Ar, получаемый из воздуха, содержит также примесь углекислого газа. Было бы целесообразно избавляться от обеих примесей (кислород и углекислый газ) с помощью одного и того же адсорбента.

Цель настоящей работы – исследование адсорбции углекислого газа на природном мордените Ширакского месторождения и полученном из него Ag-мордените.

Экспериментальная часть

Ag-морденит был получен обработкой природного морденита раствором AgNO₃ по методике, описанной в [9]. Перед адсорбционными исследованиями природный и Ag-морденит подвергали термической дегидратации под вакуумом при t=450°C и p=10⁻³ Torr в течение 4 ч.

Адсорбционные измерения проводились на обоих сорбентах объемным методом [2]. Адсорбция CO₂ на природном мордените Ширакского месторождения ранее была исследована нами хроматографическим методом [10]. Как показали эти измерения, адсорбция и десорбция полностью обратимы, поэтому десорбционная ветвь изотермы совпадает с адсорбционной. Брек [7] это объясняет тем, что изотермы адсорбции на кристаллических цеолитах не имеют гистерезиса, характерного для изотерм адсорбции на аморфных микропористых адсорбентах.

Результаты и их обсуждение

Полученные изотермы адсорбции CO₂ при T=20°C на природном и Ag-мордените приведены на рис. 1. Для сравнения представлены также изотермы адсорбции O₂ и Ar на Ag-мордените [8].

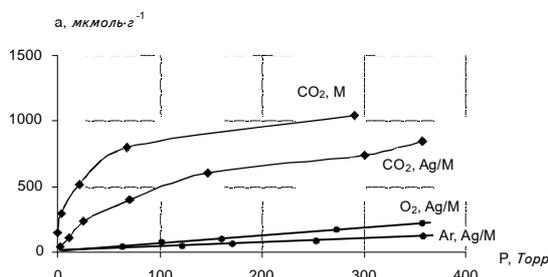


Рис. 1. Изотермы адсорбции CO₂, O₂ и Ar на природном и Ag-мордените Ширака, T=20°C.

Как видно из рис. 1, адсорбция CO₂ почти на один порядок больше адсорбции кислорода и аргона. Опытные данные удовлетворительно описываются уравнением Дубинина-Радускевича [2,7]:

$$\lg(aV^*) = \lg W_0 - 0,434 V / \beta^2 (T \cdot \lg \frac{P_s}{P})^2, \quad (1)$$

где W₀ – предельный объем адсорбционного пространства (см³·г⁻¹); V* – мольный объем адсорбата (см³·ммоль⁻¹); a – величина адсорбции (ммоль·г⁻¹); β – коэффициент афинности; P_s –

давление насыщенных паров адсорбата ($T_{орр}$); T и P – равновесные температура и давление адсорбата; B – постоянная величина, определяющая характеристическую энергию адсорбции, которую можно выразить следующим уравнением:

$$E = 4,524 \sqrt{\frac{1}{B}} \cdot \quad (2)$$

В табл. 1 приведены данные по адсорбции CO_2 на природном и Ag-мордените.

Таблица 1

Данные по адсорбции CO_2 на природном и Ag-мордените

Морденит				Ag / морденит			
$P,$ $T_{орр}$ p	$a,$ $мкмоль \cdot г^{-1}$	$lg(a \cdot V^*)$	$[Tlg(P_s/P)]^2 \cdot 10^{-4}$	$P,$ $T_{орр}$ p	$a,$ $мкмоль \cdot г^{-1}$	$lg(a \cdot V^*)$	$[Tlg(P_s/P)]^2 \cdot 10^{-4}$
0.2	152.44	-2.049	230.25	3	37.59	-2.99	255.29
4	295.40	-1.76	130.87	11	110.99	-2.53	204.73
22	511.67	-1.52	86.62	25	238.59	-2.35	175.18
68	796.22	-1.33	62.34	70	403.82	-1.97	141.76
290	1047.33	-1.20	37.03	147	603.88	-1.79	119.93
				300	741.48	-1.70	100.67
				357	848.70	-1.64	96.09

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции CO_2 на природном и Ag-мордените в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича. Опытные данные в координатах $lg(a \cdot V^*) - [Tlg(P_s/P)]^2$ удовлетворительно ложатся на прямую линию. По параметрам прямых были вычислены предельные объемы адсорбционного пространства цеолитов W_0 и константы $\frac{B}{\beta^2}$.

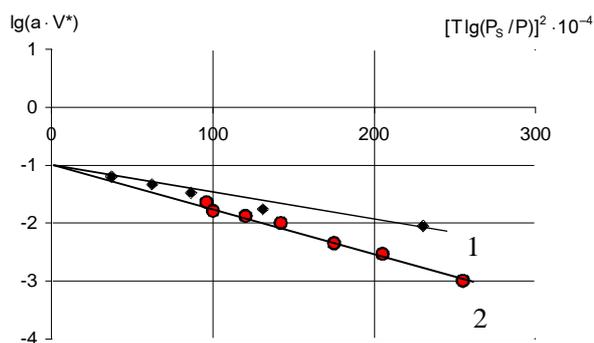


Рис. 2. Изотермы адсорбции CO₂ на природном (1) и Ag-мордените (2) в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

В табл. 2 приведены расчетные значения W_0 и E .

Таблица 2

Константы уравнения Дубинина-Радушкевича для природного и Ag-морденита Ширакского месторождения

Цеолит	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	$W_0, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$B \cdot 10^6$	β	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
природный морденит	6.97	0.1	2.43	1.34	12.24
Ag-морденит	6.97	0.1	3.39	1.34	10.28

Характеристики адсорбции, приведенные в табл. 2, позволяют сделать следующие заключения. Предельный объем адсорбционного пространства не изменяется в результате ионообменного введения ионов серебра. Возможно, это определяется малым количеством ионообменного серебра (0,02%). Характеристическая энергия адсорбции уменьшилась, т. к. при ионном обмене ослабло электростатическое поле, поскольку радиус иона Ag⁺ ($r(\text{Ag}^+) = 126 \text{ пм}$) больше радиуса иона Na⁺ ($r(\text{Na}^+) = 97 \text{ пм}$) [11]. В то же время адсорбция углекислого газа на Ag-мордените несколько меньше адсорбции на природном мордените. При этом на Ag-мордените CO₂ адсорбируется в значительно больших количествах, чем O₂ и Ar.

Таким образом, Ag-морденит, полученный из природного морденита Ширакского месторождения, имеет большую адсорбционную селективность по сравнению с O₂. Природный морденит с успехом можно применять при очистке газов от CO₂ в различных технологических процессах, а Ag-морденит – при очистке аргона от кислорода и углекислого газа.

**ԱՇԽԱԹԹՈՒ ԳԱԶԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՆ ՇԻՐԱԿԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԲՆԱԿԱՆ
ԵՎ Ag-ՄՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ**

Ֆ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Հ. Ռ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրվել է Շիրակի բնական մորդենիտի և նրանից ստացված Ag-մորդենիտի վրա CO₂-ի ադսորբցիան: Հաշվված են ադսորբցիոն տարածության սահմանային ծավալը, ադսորբցիայի ջերմությունը: Ցույց է տրված, որ Շիրակի բնական և Ag-մորդենիտը կարելի է կիրառել որպես արդյունավետ ադսորբենտ գազերից CO₂-ը կլանելու համար:

ADSORPTION OF CO₂ ON NATURAL OF SHIRAK AND Ag-MORDENITE

**F. H. GRIGORYAN, M. A. SHAHNAZARYAN,
H. R. KHACHATRYAN and A. Sh. GRIGORYAN**

State Engineering University of Armenia
Armenia, 0009, Yerevan, Teryan str., 105
E – mail: chemdep@seua.am

It has been shown that Ag-mordenite received from natural Shirak's mordenite is use to applicate for cleaning of argon from oxygen. Argon, received from air contains CO₂ also and it is comfortable to clean both impurities (CO₂ and O₂) using the same adsorbent. The aim of this work is to investigate the adsorption of CO₂ on Shirak's natural and Ag-mordenite. It was established that the adsorption of CO₂ on Ag-mordenite approximately ten times is higher than adsorption of O₂ and argon, and the modiflicated Ag-mordenite is very effective adsorbent for absorption of CO₂ from gas mixture.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тимофеев Н.В., Кабанов О.И.// Изв. АН СССР, ОХН, 1961, №91, с.1569.
- [2] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1984, с.49.
- [3] Haase H. // Chem.Antagen Vestabren, 1926, №5, p.42.
- [4] Воронин Т.Н., Полливд А.Н. Жизнеобеспечение экипажа космических кораблей. М., Машиностроение, с.211.
- [5] Delleose I., Winniek I. // Ind. Eng. Chem. Process “Design a Development”, 1964, v.8, №1, p.469.
- [6] Журин А.А. Автореф. дисс. “Очистка газов от двуокиси углерода” канд. техн. наук, М., МИНХ им. Плеханова, 1978.
- [7] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с.652, 613.
- [8] Григорян Ф.А. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №3, с.446.
- [9] Григорян Ф.А, Арсенян Ш.А., Ароян А.Р. // Годичная научная конференция, ГИУА, 2002, т.1, с.88.
- [10] Grigoryan F.H, Hambartsumyan A.H, Haroyan H.R., Karapetyan A.A. // Zeolites and mesoporous materials at the down of the 21st century. 2001 “Elsevier” Amsterdam-London-NewYork-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo.
- [11] Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М., Химия, 1982, с.50.
- [12] Близнан Ю.П., Максимов Л.В., Файнштейн В.И. // Технические газы, 2004, №4. с.56.
- [13] Lovat V.C. Rees and Dongmin Shen. Adsorption of gases in zeolite molecular sieves. Studies in Surface Science and catalysis-137 “Elsevier Science BV”, 2001, p.579.