

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ CO₂ В ЦЕОЛИТЕ NaX

Г.У. Рахматкариев, О.К. Эргашев

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана
100170 Ташкент, ул. Мирзо Улугбек 77-а, E-mail: gairat@chem.ccc.uz*

Механизм адсорбции воды в фажазитах, особенно, в синтетических цеолитах X и Y является предметом интенсивных исследований молекула/цеолит взаимодействий. 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 прежних данных увеличить число ступенек на кривой дифференциальных теплот адсорбции H₂O в NaX и тем самым выявить новые, ранее неизвестные, тонкие детали сорбционного процесса в NaX. Небольшая молекула H₂O 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 более крупной молекулы для тестирования центров адсорбции исключительно в суперполостях NaX представляет большой интерес. К тому же, довольно слабое ион-квадрупольное взаимодействие не в состоянии извлечь катионы из β -полостей.

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) CO₂ в NaX в интервале 70-51,2 кДж/моль при малых заполнениях (до 0,53 CO₂/1/8 эя) обусловлены адсорбцией CO₂ на протонах H⁺, локализованных в суперполостях цеолита. Затем, начиная с адсорбции $a = 0,53$ CO₂/1/8 эя и теплоты $Q_d = 51,2$ кДж/моль, кривая ступенеобразно снижается до теплоты, несколько превышающей теплоту конденсации (27 кДж/моль) при $a = 9,1$ CO₂/1/8 эя. В завершающей стадии адсорбционного процесса еще 2 молекулы CO₂/1/8 эя адсорбируются с теплотой близкой к теплоте конденсации CO₂. Всего при температуре 303K в суперполостях цеолита адсорбируется по 11,1 молекул диоксида углерода. Начиная с $a = 0,53$ CO₂/1/8 эя, на кривой Q_d можно выделить 5 ступеней протяженностью в 2; 2; 2,55; 2; и 2 CO₂/1/8 эя. Первая и вторая ступени на уровне ~ 48 и ~ 43 кДж/моль соответствуют адсорбции CO₂ на катионах Na⁺, расположенных в позиции SIII'. Третья ступень на уровне $\sim 38,74$ кДж/моль соответствует адсорбции третьей молекулы CO₂ на том же центре, а также второй молекулы CO₂ на H⁺. Четвертая и пятая ступени обусловлены адсорбцией CO₂ на катионах в позиции SII, причем в первом случае реализуется двуцентровой механизм адсорбции с катионами Na⁺ в позиции SIII'. Мольная интегральная энтропия адсорбции указывает на повышенную подвижность CO₂ в суперполостях NaX.