

NH₄ZSM-5 SEOLITIDA VODOROD SULFID MOLEKULALARI ADSORBSIYASINING MIKROKALORIMETRIK TAHLILI

Abdulxaev Tolibjon Dolidjonovich

Namangan muxandislik-texnologiya inistituti, doktoranti (PhD)

E-mail: abdulxayev1987@gmail.com

ANNOTATSIYA

Vodorod sulfidi (H_2S) zaharli gaz bo'lib, inson salomatligi va sanoat texnik jihozlariga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Pentatsil oilasiga mansub NH₄ZSM-5 seoliti asosan katalizator sifatida foydalanilgan, ushbu tajriba orqali faqat katalizator emas balki adsorbent sifatida ham foydalanish mumkinligi isbotlandi. Bundan tashqari tabiiy gaz va biogaz tarkibidagi vodorod sulfidini (H_2S) olib tashlash uchun samarali adsorbentlardan biri hisoblanadi. Seolitni qayta tiklash potensialini baholash ularni biogazni tozalash uchun adsorbsion jarayonlarda qo'llashdan oldin e'tiborga olish kerak bo'lgan muhim jihatidir. Buning uchun avvalombor bir necha bor regeneratsiya qilingan seolitning adsorbsiya miqdorlarini aniqlash bilan boradi. Adsorbsiya miqdorlarini hisoblab topishda eng qulay usullardan biri yuqori vakuumli adsorbsion qurilmada olingan natijalar hisoblanadi. Bunda adsorbsiya miqdoridan tashqari differensial issiqlik, izoterma, entropiya va termokinetikalarini ham aniqlash imkonini beradi. Bu usul yordamida sorbsion miqdorlariga qarab yutiladigan adsorbatning seolit strukturasiga ta'siri bo'yicha ham nazariy ma'lumotlar olishning imkoni bor.

Kalit so'zlar: NH₄ZSM-5 seoliti, vodorod sulfid, mikrokalorimetr, termodinamika, entalpiya, kinetika.

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ СЕРОВОДОРОДА В ЦЕОЛИТЕ NH₄ZSM-5

Абдулхаев Толибжон Долимжонович

Наманган инженерно-технологический институт, докторант (к.ф.н.),

E-mail: abdulxayev1987@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Сероводород (H_2S) — ядовитый газ, оказывающий негативное влияние на здоровье человека и промышленное техническое оборудование. В качестве катализатора в основном использовался цеолит NH₄ZSM-5, относящийся к семейству Pentacyl, этот эксперимент доказал, что его можно использовать не

только как катализатор, но и как адсорбент. Кроме того, это один из эффективных адсорбентов для удаления сероводорода (H_2S) из природного газа и биогаза.. Прежде всего, необходимо несколько раз определить адсорбционное количество регенерированного цеолита. Одним из наиболее удобных способов расчета величины адсорбции являются результаты, полученные в высоковакуумной адсорбционной установке. Это позволяет определять дифференциальную теплоту, изотерму, энтропию и термокинетику в дополнение к значению адсорбции. С помощью этого метода можно получить теоретическую информацию о влиянии поглощенного адсорбата на структуру цеолита в зависимости от количества сорбента.

Ключевые слова. цеолит NH₄ZSM-5, сероводород, микрокалориметр, термодинамика, энталпия, кинетика.

MICROCALORIMETRIC ANALYSIS OF THE ADSORPTION OF HYDROGEN SULFIDE MOLECULES IN NH₄ZSM-5 ZEOLITE

Abdulxaev Tolibjon Dolimjonovich

Namangan Institute of Engineering and Technology, doctoral student (PhD),

E-mail: abdulxayev1987@gmail.com

ABSTRACT

Hydrogen sulfide (H_2S) is a poisonous gas that has a negative effect on human health and industrial technical equipment. NH₄ZSM-5 zeolite belonging to the Pentacyl family was mainly used as a catalyst, this experiment proved that it can be used not only as a catalyst but also as an adsorbent. In addition, it is one of the effective adsorbents for removing hydrogen sulfide (H_2S) from natural gas and biogas. Assessing the recovery potential of zeolites is an important aspect to consider before using them in adsorption processes for biogas treatment. First of all, it is necessary to determine the adsorption amount of the regenerated zeolite several times. One of the most convenient methods for calculating the adsorption value is the results obtained in a high-vacuum adsorption unit. This allows differential heat, isotherm, entropy and thermokinetics to be determined in addition to the adsorption value. Using this method, one can obtain theoretical information about the effect of absorbed adsorbate on the zeolite structure depending on the amount of sorbent.

Key words. Zeolite NH₄ZSM-5, hydrogen peroxide, microcalorimeter, thermodynamics, enthalpy, kinetics.

KIRISH

Adsorbsion-kalorimetrik tadqiqot natijalari fizik adsorbsiyaning nazariy tushunchalarini ishlab chiqish uchun, hamda sorbsiya texnologiyasi jarayonlari va apparatlarini hisoblashda zarur bo‘lgan o‘rganilayotgan tizimlarning asosiy termodinamik funksiyalarini olishga imkon beradi. Seolitlarning asosiy faol markazi hisoblangan kationlar qutbli, qutbsiz va kvadrupol molekulalarning adsorbsiyalanishida muhim o‘rin egallaydi. Suv, metanol va ammiak kabi sinov molekulalarining adsorbsiyasining asosiy termodinamik tavsiflarini aniqlash orqali bir xil rusumli kristallografik pozitsiyalardagi energetik jihatdan aktiv markazlar (kationlar) soni aniqlanadi [1].

ADABIYOTLAR TAHLILI

Silikalit – mikrog‘ovakli strukturaga ega, MFI tipidagi pentasilli seolitlar guruhiga mansubdir. Silikalitning strukturasida kremniy kislородли тетраедрлар 5 ва 6 bo‘lakli halqalardan iborat ikkilamchi strukturalarni shakllantiradilar. Bu ikkilamchi strukturalar, ehtimol, ultrakuch strukturasida mavjud bo‘lib, 550 sm^{-1} chastotali tebranishlar uchun mas’uldirlar [2]. Qayd etish lozimki, Flanigen E.M. va boshqalar [3] silikalit va ZSM-5 seoliti strukturasini tadqiq qilganlarida molekulyar g‘ovak kristall zanjirini shakllanishida 5 va 6 bo‘lakli halqalarni birlashtiruvchi 4 bo‘lakli halqalar (utilish chizig‘i $820-750 \text{ sm}^{-1}$ da) mavjudligini aniqladilar. Bu hodisa keyingi strukturaviy tadqiqotlarda turli usullar yordamida isbotlangan.

Pentasillarning kristall zanjirining shakillanishida, kesimi 10-bo‘lakli halqalardan iborat va to‘g‘ri burchak ostida kesishadigan kanallarning sistemasi shakllanadi. ZSM-5 seolitida bu tizim to‘g‘ri va zigzag shaklidagi kanallardan iboratdir [4].

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Adsorbsiya differensial issiqligi, differensial entropiyasi Tian-Kalve modelidagi DAK 1-1 kalorimetri asosida olingan tajriba natijalariga binoan hisoblandi. Adsorbsiya izotermasi aniqlashda hajmiy usulda foydalanildi. Adsorbsiya izotermasi aniqlik xatoligi 0,1% va issiqligi 1% gacha bo‘ladi [5].

Adsorbat sifatida olingan vodorod sulfid, sorbsiyada foydalanishdan avval vakuum sharoitida tozalandi va quritildi. Shundan so‘ng adabiyotlarda [6] keltirilgan ma’lumotlar bilan muvofiqligi aniqlandi.

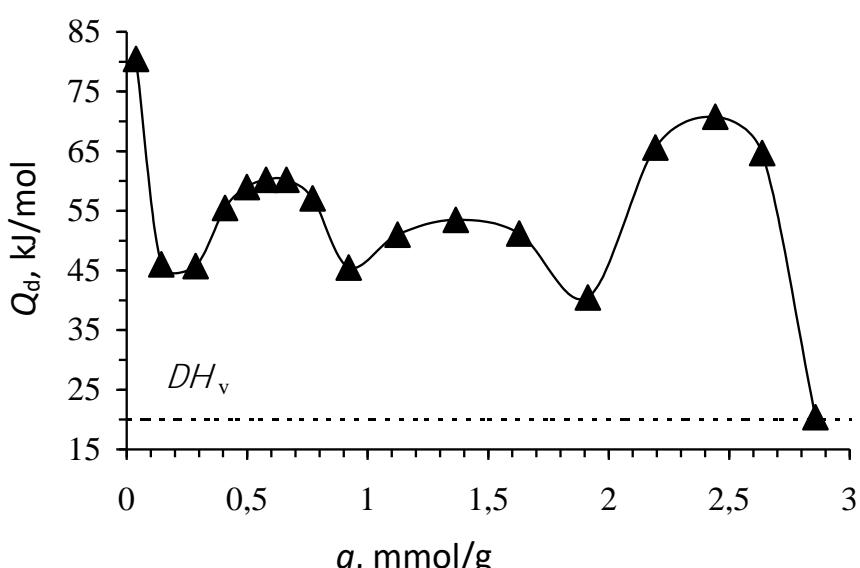
Yakubov Yu.Yu. va Baxranov X.N. lardan farqli ravishda zaxarli bo‘lgan H_2S molekulasini $\text{NH}_4\text{ZSM}-5$ seolitiga vodorod sulfid adsorbsiyasi olib borildi.

TAHLILLAR VA NATIJALAR

Gazlarni kimyoviy qayta ishlashda chiqadigan oltingugurtli organik birikmalar, vodorod sulfidi va boshqa zararli qo'shimchalarning mavjudligi, ya'ni katalizatorlarning zararlanishiga, mahsulot sifatining yomonlashuviga, quvurlar, uskunalar va atmosferaning ifloslanishini keltirib chiqaradi.

Gazlar adsorbsiyasi bo'yicha nazariy tadqiqot ishlari olib borishda yuqori vakuumli adsorbsion qurilmada adsorbent va adsorbatlarning o'zaro ta'sirlashishi natijasida olinadigan tajriba natijalariga asoslanib, seolitlarning tuzilishi, aktiv markazlari soni, ularga asosli va kislotali xossalarni namoyon qiluvchi yutiluvchi molekulalarning strukturasiga salbiy ta'sirlarini ham o'rganish imkonini beradi.

NH₄ZSM-5 seolitiga vodorod sulfidning adsorbsiyasi (*a*) 303 K haroratda o'rganilgan. Adsorbsianing differensial issiqligi qiymatlari (kJ) yuqori vakuumli adsorbsion-mikrokalorimetr qurilmasida olib borilgan va undan olingan natijalar asosida hisoblangan. Qurilma yuqori aniqlikda kichik qiymatlar uchun baratron, 0,1 mm.sm.ust.dan katta bosim ko'rsatkichi uchun U-shaklidagi monometrdan iborat yuqori vakuumga moslashtirilgan shishali apparat hisoblanadi. Adsorbent joylashtirilgan ampula, bosimni aniqlash uchun o'lchov qismi, adsorbatlarni yig'uvchi tashqi va ichki qism, ya'ni kapilyar nay va tashqi adsorbat joylash qismidan iborat. Tashqi qism ikkiga bo'linib, biri suyuq, ikkinchisi gaz adsorbatlarni saqlaydi. Yuqori aniqlik va barqarorlikka ega bo'lган differensial adsorbsion DAK 1-1A markali kalorimetr qurilmasidan foydalanildi.

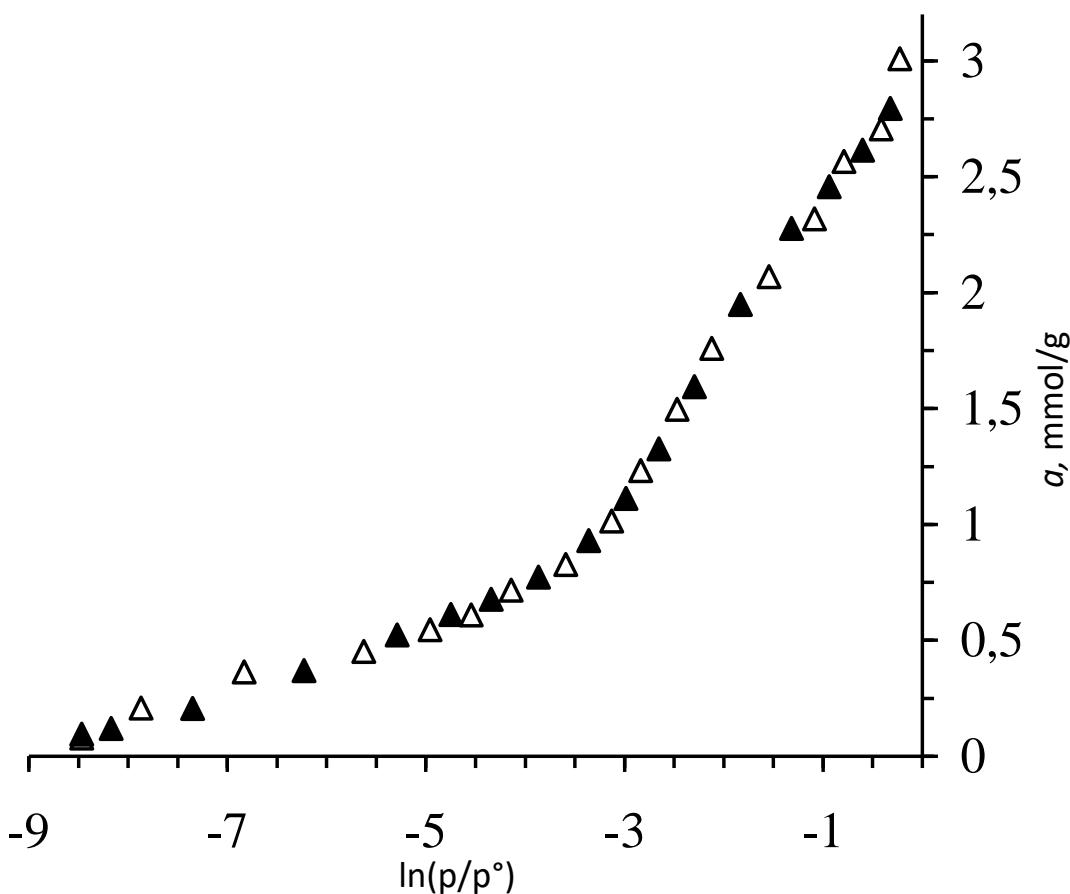


1-rasm. NH₄ZSM-5 seolitida 303 K da H₂S adsorbsiyasi differensial issiqligi

NH₄ZSM-5 seolitiga vodorod sulfid adsorbsiyasi differensial issiqligi 1-rasmda keltirilgan. NH₄ZSM-5 seolitiga vodorod sulfidning dastlabki molekulalari yutilishida adsorbsiya differensial issiqligi 80,45 kJ/molni tashkil qiladi. Keyingi vodorod sulfid molekulalari to‘yinishgacha adsorbsiyalanishi uch pog‘onada boradi. Birinchi pog‘onada vodorod sulfid molekulalari adsorbsiyasi qiymatlari 0,14-0,92 mmol/g oraliqlarida boradi. Bunda adsorbsiya issiqligi o‘zgarishlar bilan davom etadi, ya’ni birinchi pog‘ona boshlanishida differensial issiqlik 40,01kJ/molni tashkil qiladi. Adsorbsiya miqdori 0,58 mmol/gga etganda issiqlik 60,20 kJ/mol gacha ko‘tariladi. Yutilgan adsorbat molekulalari miqdori 0,92 mmolga etganda issiqlik 45,50 kJ/mol gacha kamayish bilan boradi va seolitga vodorod sulfid molekulalari adsorbsiyasining birinchi pog‘onasi yakunlanadi. Birinchi pog‘onada 0,78 mmol/g vodorod sulfid adsorbsiyalanadi. Birinchi bosqichda seolit matritsasida H₂S ning ammoniy kationlar bilan ion-molekulyar kompleksini shakllanishiga olib keladi va H₂S:NH₄⁺ monomer kompleksini hosil qilishidan dalolat beradi. Ushbu pog‘onada adsorbsiya issiqligining ko‘tarilishi, ya’ni 60,20 kJ/molda borishi seolit kanallarida bo‘sh joylar ko‘pligi sababli taqsimlanayotgan vodorod sulfid molekulalarini muvozanatga kelishiga biroz vaqt sarflanadi. Shundan ko‘rinadiki dastlabki bosqichdagi adsorbsiya to‘g‘ri va zigzag kanallar tutashgan joyda sodir bo‘ladi. Ikkinci pog‘ona 0,92-1,92 mmol/g oraliq‘ida boradi. Ikkinci pog‘ona 45,50 kJ/moldan boshlanadi. Ikkinci pog‘onaning maqsimal differensial issiqligi 53,50 kJ/molni tashkil qiladi. Adsorbsiya miqdori 1,92 mmol/gga etganda 40,5 kJ/molga etadi. Ikkinci pog‘onada maksimal adsorbsiya issiqligining birinchi pog‘onaga nisbatan kichikligi, bunda seolit kanallariga qisman to‘ldirilganligi va ikkinchi bosqichda NH₄ZSM-5 seolit matritsasida dimer kompleks 2H₂S:NH₄⁺ hosil bo‘lib vodorod sulfid molekulalarining harakati biroz sustlashishi bilan izohlanadi. Uchinchi pog‘ona 1,92-2.86 mmol/g oraliqlarida boradi. Bu pog‘onada vodorod sulfid molekulalarining maksimal adsorbsiya differensial issiqligi 70,80 kJ/molni tashkil qiladi. Adsorbsiya jarayoni oxirlashganda issiqlik, kondensatsiya issiqligiga tenglashadi va bu qiymat 20 kJ/mol, ya’ni vodorod sulfidning kondensatsiya issiqlik qiymati yaqinida kuzatiladi.

Adsorbsiya differensial issiqligining kondensatsiya issiqligidan yuqorida borishi 3H₂S:NH₄⁺ ion-molekulyar kompleksi shakllanishi va bu komplekslar faqat to‘g‘ri va zigzag ko‘rinishidagi kanallarning o‘zida sodir bo‘ladi.

Ma’lumki mikrog‘ovakli seolitlarda adsorbsiya mikrog‘ovaklarni hajmiy to‘yinish nazariyasi mexanizmi orqali tavsiflanadi. Polyani nazariyasi qoidalarini va katta tajribaviy natijalardan foydalanib, umumlashtirish orqali, M. M. Dubinin va uning hamkasblari mikrog‘ovakli adsorbentlarda adsorbsiya jarayonini yoritish uchun potensial qiymati bo‘yicha adsorbsion xajmni taqsimlanish funksiyasi sifatida, Veybul taqsimlanish funksiyasidan foydalanish imkoniyati mavjudligini aniqlashdi.



2-rasm. 303 K da NH₄ZSM-5 seolitida H₂S adsorbsiya izotermasi Δ-tajriba qiymati;
▲-MHTN tenglamasi orqali hisoblangan nuqtalar

Adsorbsiya izotermasi to‘liq uch xadli MHTN tenglamasi bilan boshlang‘ich to‘yinishdan to oxirgi to‘yinishgacha tasvirlash mumkin deb ko‘rsatdi. Tenglama (2.5) ko‘rsatgichlaridan farqli ravishda uch hadli tenglamada 1, 2 va 3 indeksli ko‘rsatgichlar kationlar bo‘yicha o‘zaro ta’sirini xarakterlaydi. Indeks 1 bilan ko‘rsatgichlari ular kationlarga kuchli ta’sir etuvchi suv molekulasining adsorbilanishini, 2 indeksi bilan - kationlarga kam kuchli ta’sir etuvchi, 3 indeksi bilan esa kationlarga kuchsiz ta’sir etuvchi moddalarni xarakterlaydi. NH₄ZSM-5 seolitda vodorod sulfidning adsorbsiya izotermasi yarim logarifmik koordinatalarda ifodalanadi.

2-rasmda NH₄ZSM-5 seolitida vodorod sulfid adsorbsiyasini yarim logarifmik koordinata izotermasi ko‘rsatilgan. Umumiy holda adsorbsiya izotermasi egiluvchan xarakterga ega. Kichik bosimlarda vodorod sulfid molekulalari seolit kanallardagi ammoniy ionlari bilan kuchli ta’sirlashadi. Bu natijalardan qiziqarli holat shundan

iboratki, bir xil to‘yinishda adsorbsiya izotermasi va differensial issiqliklarini egri chizig‘ bosqichlarida bir-biri bilan korrelyasiyasini ta’minlaydi.

NH₄ZSM-5 seolitida vodorod sulfid adsorbsiyasi izotermasi uch hadli tenglama bilan to‘la ta’riflanadi MHTN:

$$a=0,9\exp[A/16,25]^3+1,55\exp[A/6,33]^3+0,71\exp[A/1,10]^1] \quad (2.6)$$

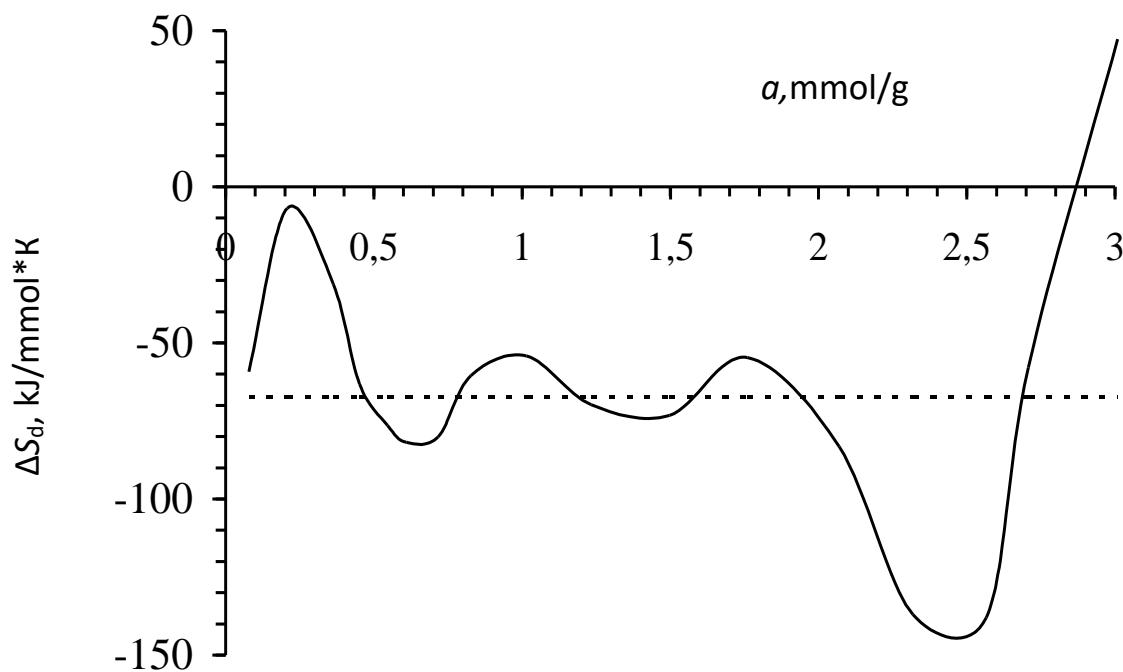
bunda a -mmol/g dagi adsorbsiya miqdori va $A = RT\ln(P^\circ/P)$ 1 mmol gazni sirtdan (bosim P°) muvozanat gaz fazasiga (bosim P) o‘tkazish ishi (2.5). Tenglama ko‘rsatgichlaridan farqli ravishda (2.6) Tenglamada 1, 2 va 3 indeksli ko‘rsatgichlar kationlar bo‘yicha o‘zaro ta’sir xarakteristikalaridir. Indeksli ko‘rsatgichlar 1 kationlarga kuchli ta’sir etuvchi, 2 indeksi - kationlarga kam kuchli ta’sir etuvchi va 3 indeksi - kationlarga kuchsiz ta’sir etuvchi vodorod sulfid molekulasing adsorbsiyasini xarakterlaydi.

Bundan ko‘rinib turibdiki, vodorod sulfid - NH₄ZSM-5 tizimida hisoblangan izotermaning tajriba bilan yaxshi mutanosib holda bo‘lishi kelib chiqadi. Adsorbsiya izotermasi $P/P_s=0,06$ (yoki 605,7 mm.sm.ust.) nisbiy bosimda 3,12 mmol/g gacha o‘rganildi. Seolitda vodorod sulfid adsorbsiyasining izotermasi qiymati quyidagicha bo‘ldi, ya’ni nisbiy bosimda $P/P_s=0,065$ da 3,08 mmol/g ga teng.

NH₄ZSM-5 seolitida vodorod sulfidning adsorbsiya entropiya o‘zgarishi izoterma va differensial qiymatlaridan foydalanib (ΔS_d) Gibbs-Gelmgolsning differensial molli entropiya tenglamasi yordamida hisoblandi va 3-rasmida ko‘rsatilgan.

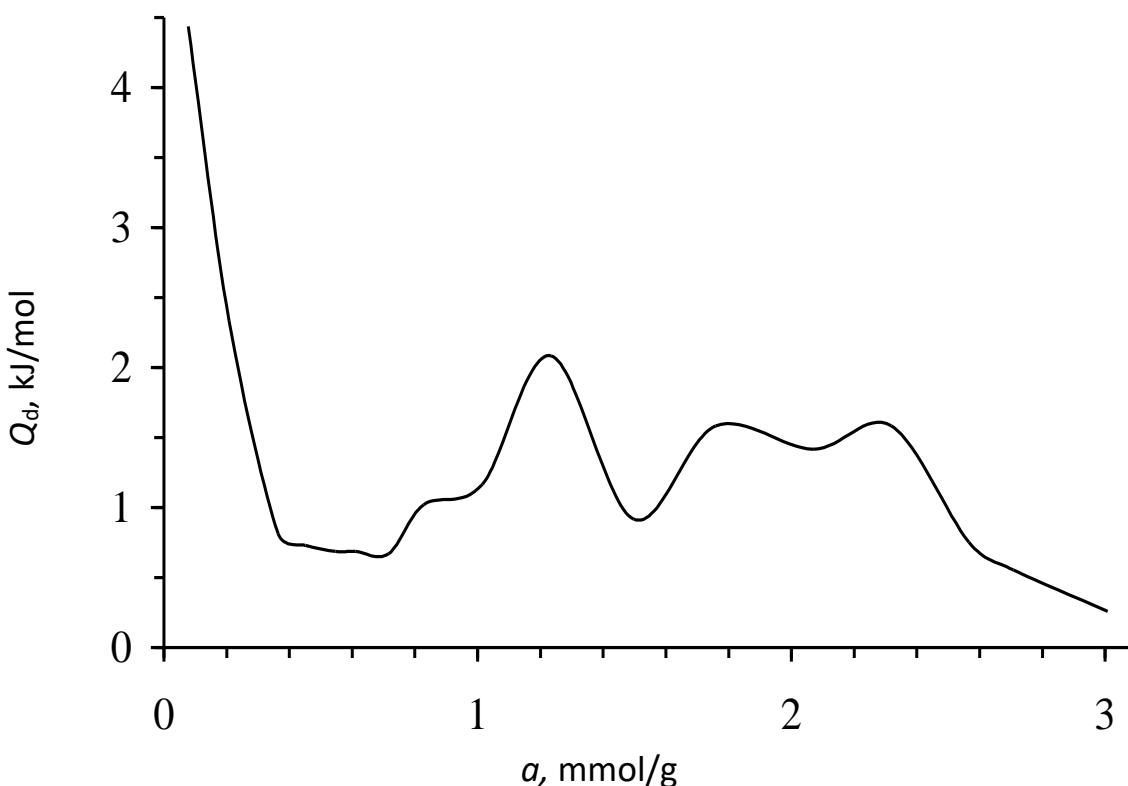
$$\Delta S_a = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_a - \lambda) + RT \ln 760 / P}{T} \quad (2.7)$$

Vodorod sulfidadsorbsiya jarayonidagi entropiya o‘zgarishi standart sharoitdagi holati uchun hisoblandi. Bu erda λ kondensatsiya issiqligi hisoblanadi, $\square H$ va $\square G$ – standart holatdan adsorbsiyalangan holatga adsorbsiya vaqtida entalpiya va erkin energiyaning o‘zgarishi. Adsorbsiya entropiyasi qiymatlaridan shuni izohlashimiz mumkinki, NH₄ZSM-5 seolitiga vodorod sulfid molekulalari dastlabki pog‘onali qismlarida kuchli lokalizatsiyalanadi.



3-rasm.N₄ZSM-5 seolitida 303 K da H₂S adsorbsiya entropiya

Yutilgan asdorbat molekulalarining asosiy qismi standart holat entropiyasidan kichik bo‘lishi kuzatildi. O‘rtacha integral entropiya grafigidan manfiy qiymatlarda borishi, yutilayotgan har har bir molekula vodorod sulfidning ion-molekulyar komplekslar hosil bo‘lishida entropiya qiymatining keskin o‘zgarishlarga olib kelishini kuzatishimiz mumkin. Shuningdek, adsorbsiyaning boshlang‘ich yutilishda differensial issiqlikgrafiga muvofiq, (ΔS_d) entropiya egri chiziqlari $\sim 0,2$ mmol/g to‘yinishgacha ko‘tarilishi, keyin $\sim 0,7$ mmol/g ga etganda entropiya qiymatini pasayishini va 2 mmol/g ga etgunga qadar enropiya chizig‘ini to‘lqinsimon ko‘rinishda bo‘lishi kuzatildi. Entropiya $-54,64$ $\text{J}/\text{mol}^*\text{K}$ dan -138 $\text{J}/\text{mol}^*\text{K}$ gacha egilish bilan chiziqli pasayib borishini kuzatish mumkin. Adsorbsiyaning o‘rtacha molekulyar entropiyasi $-67,45$ $\text{J}/\text{mol}^*\text{K}$ bo‘lib, u suyuq vodorod sulfidning entropiyasidan ancha pastda va seolit kanallaridagi adsorbsiyalangan molekulalarning harakatini cheklanganligini ko‘rsatadi. 2,5 mmol/g dan keyin vodorod sulfid molekulalari harakatchan holatda o‘tib, entropiya chiziqlarini ko‘tarilishi kuzatiladi. Jarayon oxirlashganda esa vodorod sulfid molekulalari kuchli harakatchan holatda o‘tadi.



4-rasm. NH₄ZSM-5 seolitida 303 K да H₂S adsorbsiya muvozanat vaqtı.

Vodorod sulfidning seolit kanallaridagi birinchi kislород atomining kation bilan (0,2 mmol/g gacha) kichik to‘yinish sohasida adsorbsiya muvozanatini o‘rnatish vaqtı 0,8 dan 4,8 soatgacha ko‘tariladi. Seolit matritsasidagi ikkinchi kislород atomining kationga adsorbsiyalanishida ham muvozanat vaqtini biroz oshishi kuzatiladi, ya’ni 0,8 dan 2,3 soatgacha ko‘tarilib, to‘lqinsimon ko‘rinishda maksimum va minimum chiziqlar hosil qiladi va H₂S:NH₄⁺ ion-molekulyar kompleksni shakllantiradi. Dimer kompleks 2H₂S:NH₄⁺hosil bo‘lishida adsorbsiyalanish muvozanat issiqlik vaqtı dastlab 1 soatgacha sekinlashadi, so‘ng qisman oshish bilan boradi. Har bir ion-molekulyar kompleks hosil bo‘lishida termokinetikani o‘zgarishi differensial issiqlik va entropiyalarga mos keladi. Jarayon oxirlashganda esa muvozanat vaqtı 20 daqiqagacha pasayishi kuzatiladi.

XULOSA

NH₄ZSM-5 seolitida vodorod sulfid boshlang‘ich to‘yinishdagi adsorbsiyalanish issiqligi 80,45 kJ/molga teng bo‘ladi. Adsorbsiyaning differensial issiqligi uchta bosqichda boradi, har bir pog‘ona to‘lqinsimon ko‘rinishda, o‘ziga xos issiqlik issiqliklariga ega bo‘ladi. Adsorbsiya issiqligining pog‘onasimon tabiatli umumiy

ko‘rinishiga sabab adsorbat-adsorbent ion-molekulyar kompleksining kanallarida bo‘lishidir. H_2S :adsorbsiya izotermasi MHTN tenglamasi bilan tasvirlandi. NH_4ZSM-5 seoliti kanallarida vodorod sulfid molekulalari kuchli adsorbsiyalanadi. Dastlabki adsorbat molekulalari adsorbsiyasida muvozanat vaqt 4,8 soat, jarayon oxirida esa 20 daqiqagacha pasayishi kuzatildi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI: (REFERENCES)

1. Bakhronov Kh., Ergashev O., Karimov Kh., Abdulkhaev T., Yakubov Y., Karimov A. Thermodynamic Characteristics of Paraxylene Adsorption in LiZSM-5 and CsZSM-5 Zeolites //1st International Conference on Problems and Perspectives of Modern Science (ICPPMS-2021)". (Tashkent, 10-11June, 2021).Cite as: AIP Conference Proceedings 2432, 050056 (2022); Published Online: 16 June 2022.
2. Datka J., Tuznik E. Hydroxyl groups and sites in NaZSM-5 zeolites studied by i.r. spectroscopy//Zeolites. -1985. -v.5. -P.230-232.
3. Flanigen E.M., Bennet J.M., Grose R.W., Cohen J.P., Patton R.L., Kirdiner R.M. Silicalite a new hydrophobic crystalline silics molecular sieve//Nature. -1978. -v.271. -P.512-516.
4. Kokotailo G.T., Lawton S.L., Olson D.H., Meier W.M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5//Nature. -1978. -v.272. -P.437- 438.
5. Mentzen B.F., Rakhmatkariev G.U. Host/Guest interactions in zeolitic nonostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Узб. хим. журнал, 2007. -№6. -С. 10-31.
6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с