

## NALTA MOLEKULAR ELAKDAGI MEZBON-MEHMON O'ZARO TA'SIRINING ENERGETIKASI (ADSORBSIYANING ISSIQLIK EGRI CHIZIG'INING BOSQICHLI TABIATI TAHLILI)

<sup>1</sup>Davlatova Odina Zokirjonovna

Namangan muhandislik texnologiya instituti tayanch doktoranti,

<sup>2</sup>Firuza Gayratovna Rahmatkariyeva

Umumiy va noorganik kimyo ilmiy tekshirish instituti, kimyo fanlari doktori, professor, ilmiy raxbar.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7490770>

**Annotatsiya:** Maqolada NaLTAdagi karbonat angidridning adsorbsiyasining izotermasi va differentsial issiqliklari tahlil qilinadi va molekular elak matritsasidagi o'zaro ta'sirning molekular mezbon-mehmon mexanizmi o'rnatiladi.

**Kalit so'zlar:** seolit, adsorbsiya, izoterma, issiqlik, molekular elaklar, NaLTA, karbonat angidrid, mezbon-mehmon o'zaro ta'siri.

Karbonat angidrid ko'plab sanoat jarayonlarida strategik gaz hisoblanadi. Atmosferaga karbonat angidridning haddan tashqari ko'p chiqishi global issiqxona effektiga olib keladi [1]. Bu muammoni adsorbsion usullar yordamida hal qilish iqtisodiy jihatdan foydalidir. Molekular elaklar bu maqsad uchun eng mos. [2,3,4]. Molekular elaklarning adsorbsion xossalari g'ovaklarning o'lchami va shakli, Si/Al nisbati va ramkadan tashqari kationlarning tabiatini o'zgartirish orqali tartibga solinishi mumkin [5,6].

Nano g'ovakli molekular dengizlar NaA [7] va CaA [8] seolitlari karbonat angidridni yaxshi singdirishlari aniqlandi, chunki Na<sup>+</sup> va Ca<sup>2+</sup> kationlari [9] karbonat angidrid bilan kuchli elektrostatik o'zaro ta'sirni ta'minlaydi [10].

NaY molekular elakda suvning adsorbsiyasi qonuniyatlari [11] tadqiqot ishida ko'rib chiqilgan. Aniqlanishicha, suvning sezilarli miqdori  $\beta$ -bo'shliqlarda adsorbsiyalanadi. Karbonat angidrid molekulasida suv molekulasidan biroz kattaroqdir va shuning uchun xona haroratida u diametri 2,6 Å bo'lgan olti a'zoli kislorod oynalari orqali  $\beta$ -qafasga kira olmaydi va u yerda natriy kationlari bilan mezbon-mehmon klasterlarini hosil qila olmaydi. Biroq, kationlarning o'zlari adsorbsiyalangan molekular ta'sirida  $\beta$ -dan  $\alpha$ -qafasga o'tishi mumkin [12].

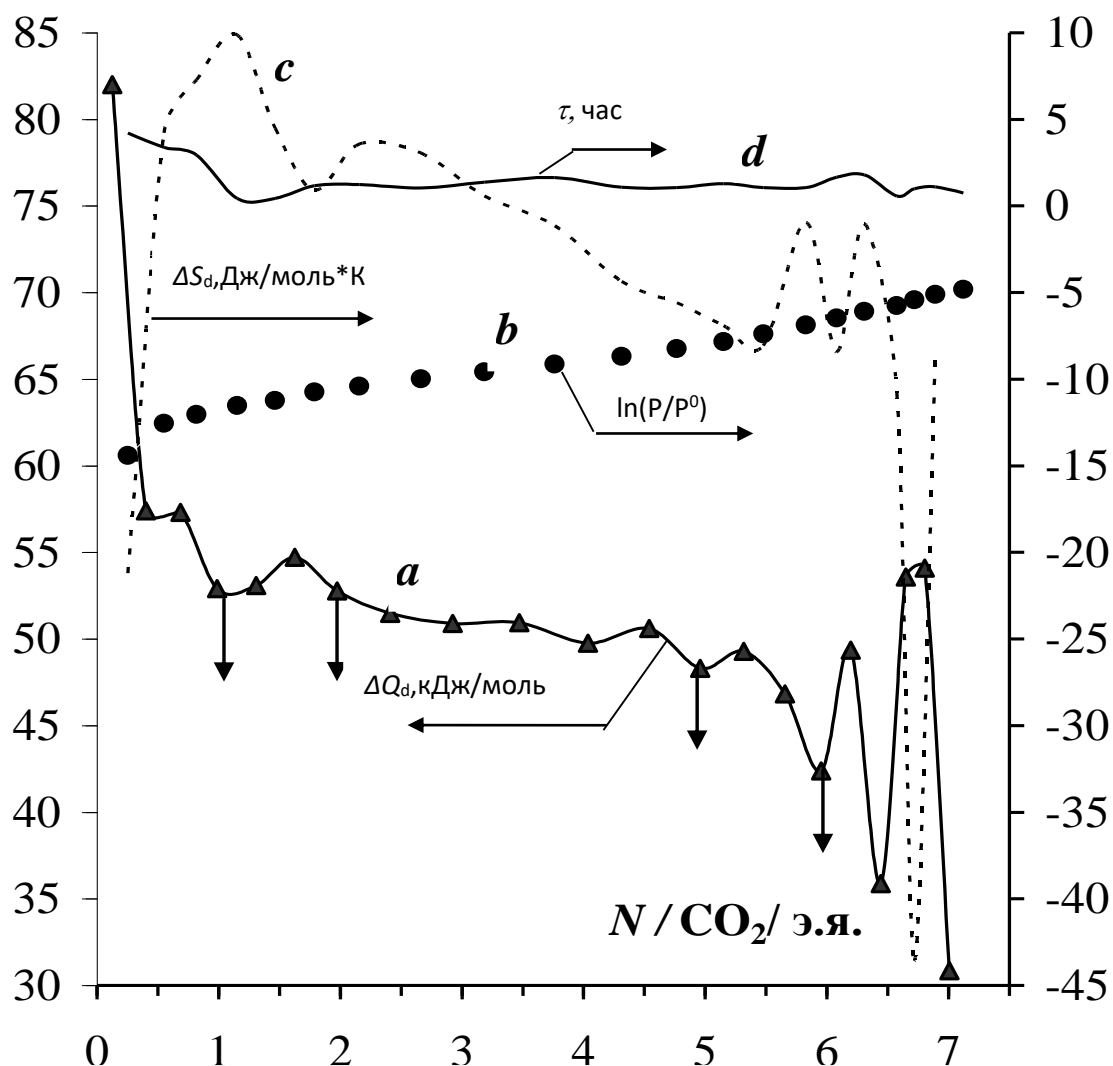
Tadqiqotning maqsadi NaLTA (mezbon) dagi bir xil adsorbsiya joylarida adsorbsiyalangan karbonat angidrid molekulasining (mehmon) adsorbsiya issiqliklari va ushbu joylarda adsorbsiyalangan molekular soni o'rtasidagi stexiometrik bog'lanishni o'rnatish edi.

Tadqiqot universal yuqori vakuumli hajmli to'plamda o'tkazildi, bu adsorbatning dozasini gaz-hajm va hajm-suyuqlik usullari bilan 0,1% aniqlik bilan amalga oshirish imkonini beradi [13, 14].

Adsorbsiyaning differensial issiqliklari Tiana-Calvet tipidagi issiqlik o'tkazuvchi mikrokalorimetr yordamida o'lchandi. Pelter effekti bilan issiqlik oqimini qoplash usulidan foydalanish aniqlangan issiqlikning aniqligini 10-15 baravar oshirish imkonini berdi [14].

Karbonat angidridni kiritishdan oldin namuna qizdirilgan 10 soat davomida 723 K da va yuqori vakuumli evakuatsiya qilingan.

Shakl (a egri chiziq) 303 K da NaAdagi CO<sub>2</sub> ning adsorbsiyasining (Qd) differensial issiqliklarini ko'rsatadi. Intervalli chiziq 303 K (DHv = 27 kJ / mol) da karbonat angidridning kondensatsiyasi issiqligidir. NaA uchun Qd ~ 82 kJ/mol dan boshlanadi va psevdoelementar hujayra uchun 0,4 CO<sub>2</sub> da 57,4 kJ/mol gacha kamayadi (haqiqiy birlik hujayra 8 marta katta). Keyingi qadam Qd 57,4 dan 52,91 kJ gacha pasayishni hosil qiladi 1 CO<sub>2</sub> (hujayra birligi) da. Keyinchalik adsorbsiya uzunligi 1,0 CO<sub>2</sub> (hujayra birligi) bo'lgan yana bir qadam (to'lqin) hosil bo'lishi bilan birga keladi. adsorbsiya (N) oralig'ida 1,0 dan 2,0 CO<sub>2</sub>/ (hujayra birligi) gacha. Qd bilan 52,91 dan 52,78 kJ/mol gacha o'zgarib turadi. Keyingi bosqich - 2,0 dan 5,0 CO<sub>2</sub>/(hujayra birligi) gacha cho'zilgan kengaytirilgan bosqich, so'ngra uzunligi 1,0 CO<sub>2</sub>/(hujayra birligi) bo'lgan boshqa bosqich. (5,0 dan 6,0 CO<sub>2</sub>/(hujayra birligi) gacha). Jarayon egri chiziqni uzunligi 1,0 CO<sub>2</sub>/(hujayra birligi) bo'lgan 2 maksimaldan o'tkazish bilan yakunlanadi. Hammasi bo'lib, NaA zeoliti tarkibida 7 CO<sub>2</sub> hujayra birligi mavjud.



303 K da NaA dagi karbonat angidridning adsorbsiyasi: a - differensial issiqliklar; b - izoterm; c - entropiya; d - termokinetik

A tipidagi molekulyar elakda barcha kationlar panjarada bir xil joyni egallamaydi. Kationlarni lokalizatsiya qilish joylarining 3 ta asosiy turi mavjud. SI joylari - olti a'zoli kislorod halqalarining markazida, NaI kationlari olti a'zoli kislorod halqalarining markazida joylashgan bo'lib, barcha o'rinlarni egallaydi. NaII kationlari sakkiz a'zoli kislorod halqalari tekisligida joylashgan SII markazlari markazdan biroz siljigan. Va nihoyat, NaIII kationlari to'rt a'zoli halqalarga qarama-qarshi joylashgan va a-bo'shliqlar ichida halqa tekisligidan taxminan 1,7 Å masofada, a-bo'shliq uchun bir Na<sup>+</sup> miqdorida joylashgan SIII joylari.

Adsorbsiyaning issiqlik egri chizig'ining bosqichli tabiati, NaA molekulyar elakning kataklarining turli energetik bir hil markazlarida CO<sub>2</sub> molekularining koordinativ to'yinmagan Na<sup>+</sup> kationlari bilan stexiometrik o'zaro ta'siri bilan bog'liq holda ko'rib chiqiladi. Jarayonning miqdoriy tavsifi uchun kalorimetrik ma'lumotlar Q<sub>d</sub> egri chizig'idagi bosqichlarga muvofiq shartli ravishda besh

qismga bo'lingan: birinchisi 0 dan 1 CO<sub>2</sub> / u.c gacha. (1 CO<sub>2</sub>/u.c.), 2-chi - 1 dan 2 CO<sub>2</sub> / kubometr gacha. (1 CO<sub>2</sub>/u.c), uchinchi - 2 dan 5 CO<sub>2</sub>/u.c gacha (3 CO<sub>2</sub>/u.c.), 4-chi - 5 dan 6 CO<sub>2</sub>/u.c gacha. (1H<sub>2</sub>O/u.c.) va nihoyat 5-chi - 6 dan 7 gacha CO<sub>2</sub>/u.c. (1H<sub>2</sub>O /u.c).

Natijalarni talqin qilish molekulyar rasmning modelidir. Dastlabki adsorbsion mintaqada biz har birining uzunligi 1 CO<sub>2</sub>/u.c bo'lgan ikkita uchastkani kuzatamiz. Shubhasiz, to'rt qutbli CO<sub>2</sub> molekulasi uchun Na<sup>+</sup> kationlari bilan ion-dipol o'zaro ta'siri tufayli SIII va SII markazlari SIga qaraganda qulayroqdir, chunki SIII va Na<sup>+</sup>dagi H<sup>+</sup> va Na<sup>+</sup> kationlarining koordinatsion to'yinmaganlik darajasi (c.u.) SII da sezilarli darajada oshadi. c.u. SI dagi kationlar darajasi, ular kislorod atomlarining oltita kuchli himoya qiluvchi kationlari bilan o'ralgan. Bundan tashqari, NaX va NaY molekulyar eleklarda CO<sub>2</sub> ning natriy kationlari bilan o'xshash holatda adsorbsiyalanish energiyasi 36 kJ/mol [15] ni tashkil qiladi, Qd egri chizig'i (a-rasm) asosiy to'ldirish hududida ancha yuqori. Bundan tashqari, bu holatda natriy b-qafas tomon biroz oldinga siljiydi, chunki tadqiqotlar NaA dagi suvning adsorbsiyasini ko'rsatdi. Shuning uchun SI kationlarini adsorbsiyaning asosiy markazlari sifatida istisno qilish kerak. Ammo biz ularni qo'shimcha adsorbsiya markazlari sifatida istisno qila olmaymiz.

Shuning uchun yuqori energiyali komplekslarning hosil bo'lishi SIII va SII pozitsiyalaridagi kationlar bilan bog'liq bo'lishi kerak. SIII holatidagi kationlar adsorbent devoridan 1,7 Å masofada joylashganligi va adsorbsion molekular uchun eng qulay bo'lganligi sababli, ular sakkiz a'zoli kislorod oynalarida SII kationlariga nisbatan energiya jihatidan afzalroq bo'lishi kerak. Va, albatta, birinchi ikkita bo'lim SIII pozitsiyasidagi kationlar soni bilan bog'liq, shuning uchun ularning ko'rinishi CO<sub>2</sub> ning ularga adsorbsiyasi va yuqori energiyali komplekslarning shakllanishi bilan bog'liq. Suvda bo'lgani kabi, biz eng past plombalardagi yuqori energiyali issiqliklarni CO<sub>2</sub> ning protonlarda (H<sup>+</sup>) adsorbsiyasi bilan bog'laymiz, so'ngra adsorbsiya Na<sup>+</sup> kationlarida davom etadi. Ammo suvdan farqli o'laroq, karbonat angidrid to'rt kutupli molekula bo'lib, uchlarida suvga nisbatan zaif zaryadlar mavjud. Bundan tashqari, SIII va SIDagi kationlar orasidagi masofa, shuningdek, SII va SI orasidagi masofa taxminan karbonat angidrid molekulasining o'lchamiga to'g'ri keladi. Va agar SIII va SII pozitsiyalaridagi kationlar yuqori harakatchanlikka ega ekanligini hisobga olsak, u holda karbonat angidrid uchlarida proton yoki natriy SIII pozitsiyalarida va natriy SI holatida bidentat kompleks hosil qilganda konfiguratsiya eng ko'p bo'ladi. (H<sup>+</sup> yoki Na) IIIO=C=ONaI).

Ikkinchi bo'limda SIII kationlarida adsorbsiyalangan CO<sub>2</sub> molekulari soni ikki baravar ko'payadi (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> va (CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/Na<sup>+</sup>. Uchinchi bo'lim SII pozitsiyasidagi kationlar soniga to'liq mos keladi. Karbonat angidrid a-qafasda SII kationlari bilan uchta (CO<sub>2</sub>)/Na<sup>+</sup> kompleksini hosil qiladi, ularning har biri qarama-qarshi uchida SI (NaHIO=C=ONaI) kationida ham yopiladi. To'rtinchi bo'lim - bitta molekula (CO<sub>2</sub>) / u.c. SIda Na<sup>+</sup> ga qarama-qarshi yo'naltirilgan (CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/H<sup>+</sup> va (CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/Na<sup>+</sup> komplekslarining hosil bo'lishi bilan qo'sh kompleksga uchinchi karbonat angidrid molekulasini qo'shilishiga to'g'ri keladi. Nihoyat, beshinchi bo'lim - u.k.ga bitta molekula. egri chiziqning ikkita yuqori maksimaldan o'tishi bilan tavsiflanadi. Maksimallarning ko'rinishi CO<sub>2</sub> molekularining to'rt o'lchovli klaster shakllanishini yakunlash uchun qayta yo'naltirilishi bilan izohlanadi

To'rtinchi CO<sub>2</sub> molekulasining SIIIdagi natriy kationiga qo'shilishi sterik mulohazalar tufayli mumkin emas. Shuning uchun maksimalning paydo bo'lishi CO<sub>2</sub> molekularining to'rt o'lchovli (ko'p dentatli) klaster shakllanishini yakunlash uchun qayta yo'naltirilishi bilan izohlanadi, uning markazida H<sup>+</sup> (birinchi maksimal) va Na<sup>+</sup> (ikkinchi maksimal) kationlari joylashgan. SIII holatida tetraedral to'rtta karbonat angidrid molekulari bilan o'ralgan bo'lib, ularning har biri SI holatida natriyga qarama-qarshi uchiga tutashgan. SI a-qafas holatidagi qarama-qarshi kationlar orasidagi masofa va klaster kattaligi, shuningdek, bidentat o'zaro ta'siridan energiya olishini hisobga olsak, bunday klaster faqat a- markazida joylashgan bo'lishi mumkinligini ta'kidlash mumkin. NaA qafasi.

NaA dagi protonlarning mavjudligi ko'plab tajribalar bilan ko'rsatilgan. Natriyning atomik yutilishini aniqlashimiz ham NaA namunasida Na<sup>+</sup> etishmasligini ko'rsatdi [16]. Va karbonat angidridning adsorbsiya issiqliklaridan kelib chiqadigan juda muhim xulosa shundaki, biz NaA tuzilishidagi protonlarning boshlang'ich holatini lokalizatsiya qilishga muvaffaq bo'ldik. Protonlar SIII pozitsiyasida joylashgan va ularning konsentratsiyasi hujayra birligi uchun 0,4H<sup>+</sup> yoki SIII kationlarining 40% yoki NaAda lokalizatsiya qilingan barcha kationlarning 3,3% ni tashkil qiladi.

Shunday qilib, NaA molekulyar elak 12 kation natriydan karbonat angidrid bilan to'yinganida. 11 adsorbsion o'zaro ta'sirda ishtirok etadi, SI holatida faqat bitta kation adsorbsiya jarayonida ishtirok etmaydi. Bu sherik kationning yo'qligi bilan bog'liq va monodentat o'zaro ta'sir qilishning imkoni yo'q, chunki nisbatan katta karbonat angidrid molekulasini kislorod atomlari tomonidan himoyalangan kationga yaqinlasha olmaydi, garchi uning atrofida bo'shliq bo'lsa ham. markaz bu majmuani joylashtirish uchun yetarlidir.

### Foydalanilgan adabiyotlar.

1. Kikuchi, R. Energetika sektorida CO<sub>2</sub> ni qayta tiklash va qayta foydalanish, energiya resursi. Rivojlanish va boshqalar: keng ko'lamli iqtisodiy va texnik baholash. CO<sub>2</sub>ni qayta ishlash // Energy nViron, 2003. 14 (4). B. 383-395.
2. Meyer, V. M.; Olson, D.H. Tuzilishdagi zeolit tuzilmalari atlas. Xalqaro zeolit assotsiatsiyasi komissiyasi, Elsevier: Amsterdam, 1978 yil.
3. Sirivardan, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P., Poston, J. A. Adsorbsiya. Molekulyar elaklar va faollashtirilgan ugleroddagi CO<sub>2</sub> // Energiya yoqilg'isi. 2001. 15. 279-284-betlar.
4. Goj, A.; Sholl, D. S., Akten, E. D., Kohen, D. CO<sub>2</sub> atomistik simulyatsiyalari va silika zeolitlarida N<sub>2</sub> adsorbsiyasi: Teshik hajmi va shaklining ta'siri // J. Fizika. Kimyo. B. 2002. 106. B. 8367-8375.
5. Maurin, G.; Llevelin, P. L.; Poyet, Th.; Kuchta, B. Zaryadli transport in p-fenilen vinilen oligomerlarining o'z-o'zidan tashkil etilgan p-stacks // J. Phys. Kimyo. B. 2005. 109. 125. B. 18267-18274.
6. Savitz, S., Myers, A. L., Gorte, R. Zeolitlarda gazning adsorbsiyasi // J. Mikroporoz Mezopor materiya. 2000. 37. B. 33-39.
7. Sirivardan, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P., Poston, J. A. CO<sub>2</sub> ning adsorbsiyasi. Molekulyar elaklar va faollashtirilgan uglerod haqida // Energiya yoqilg'isi 2001 15. S. 279-284.
8. Jeykobs, P. A.; Van Santen, R. A. Zeolitlar: faktlar, raqamlar, fyuchers // Stud.Surf. Sci. Catal A va B. 1989. 49:835.
9. Ruthven, D. M., Shamasuzzaman, F., Knaebel, K. S. Bosimning tebranishi adsorbsiyasi // VCH Publishers: Nyu-York, 1994 yil.
10. Xarlik, P. J. E., Handan Tezel, F. An eksperimental adsorbent skriningi N<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub>ni olib tashlash bo'yicha tadqiqot // Mikro gözenekli Mesoporous Mater. 2004 yil. 76. 71-79-betlar.
11. Boddenberg B., Raxmatkariyev G. U. va boshqalar. A Kalorimetrik va statistic Kimyoviy fizika. 2002. jild. 4. P. 4171-4180.
12. Raxmatkarieva F.G., Raxmatkariev G.U. Guro V.P. Mikrokalorimetrik BaY zeolitida karbonat angidrid adsorbsiyasini o'rganish // Avstriya jurnali Texnik va tabiiy fanlar. 2015. №11-12. B. 77-81.
13. Mentzen B.F., Raxmatkariyev G.U. Zeolitikda mezbon-mehmon o'zaro ta'siri Nanostrukturali MFI tipidagi materiallar: rentgen kukunining to'ldiruvchisi Difraksiya, NMR spektroskopiyasi, Adsorbsion kalorimetriya va kompyuter Simulyatsiyalar // O'zb. xim. jurn. 2007. № 6. S. 10-31.

14. Raxmatqoriev G.U. Suv bug'ining adsorbsiyalanish mexanizmi Muskovit: Adsorbsion kalorimetriyaga asoslangan model // Loy va gil Minerallar, 2006, V. 54. S. 423-430.
15. Raxmatqoriev G.U., Irgashev O.K. Suv bug'ining adsorbsiyasi issiqliklari