

ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NaY

Рахматкариева Фируза Гайратовна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Металлургические процессы и материалы», Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: <mailto:rakhfi@yandex.ru>

Абдурахмонов Элдор Баратович

доктор философии химических наук (PhD) Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: eldor8501@mail.ru

Якубов Йулдош Юсупбаевич

д-р философии химических наук (PhD), Институт общей и неорганической химии АН РУз., Узбекистан, г. Ташкент

Абдулхаев Толибжон Долимжонович

базовый докторант, Наманганский инженерно-технологический институт Узбекистан, г. Наманган

Каххоров Мирзохид Хусанбоевич

базовый докторант, Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, г. Ташкент

Худайберганов Мансур Сабурович

магистр, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Узбекистан, г. Ташкент

ENERGETIC OF BENZENE ADSORPTION IN ZEOLITE NaY

Firuz Rakhmatkarieva

DSc, leading researcher, «Metallurgical processes and materials» laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Eldor Abdurakhmonov

Doctor of Philosophy of Chemical Sciences (PhD)
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Yuldosh Yakubov

Doctor of Philosophy of Chemical Sciences (PhD)
Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Tolibjon Abdulkhaev

Basic doctor, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan

Mirzokhid Kakhkhorov

Basic doctor, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Mansur Xudayberganov

Master student, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Повышенное содержание бензола ухудшает экологические и технологические свойства топлив. Для подбора высокоэффективного сорбента для деароматизации топлива необходимы исследования закономерностей адсорбции бензола в различных цеолитах. Измерены изотерма, дифференциальные теплоты и термокинетика адсорбции бензола в цеолите NaY при температуре 303K с помощью метода адсорбционной калориметрии. Рассчитаны дифференциальная мольная энтропия и свободная энергия адсорбции. Дифференциальные теплоты адсорбции имеют 5 фрагментов, соответствующих формированию мономерных комплексов бензола с катионами Na в позиции SII (четыре фрагмента) и SIII' (один фрагмент). Изотерма адсорбции полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции бензола в цеолите NaY -62.45, что указывает на локализацию молекул бензола в цеолите NaY.

ABSTRACT

The high benzene content degrades the environmental and technological properties of fuels. To select a highly efficient sorbent for dearomatization of fuel, studies of regularities of benzene adsorption in various zeolites are necessary. The isotherm, differential heats, and thermokinetics of benzene adsorption in NaY zeolite at 303K were measured using the adsorption calorimetry method. The differential molar entropy and free adsorption energy are calculated. Differential heats of adsorption have 5 fragments corresponding to the formation of monomeric complexes of benzene with Na cations in positions SII (four fragments) and SIII' (one fragment). The adsorption isotherm is completely described by the three-term equation of VMOT. The average molar integral entropy of benzene adsorption in zeolite NaY is - 62.45, which indicates the localization of benzene molecules in NaY zeolite.

Ключевые слова: цеолит NaY, бензол, изотерма, дифференциальные теплоты и энтропия адсорбции.

Keywords: zeolite NaY, benzene, isotherms, differential heats and entropies of adsorption.

Введение. Подробное исследование адсорбционных свойств цеолитов представляет большой интерес в связи с широким применением их в качестве сорбентов и катализаторов. Важные данные для выяснения влияния природы катионов, входящих в цеолиты, на их адсорбционную и каталитическую активность могут быть получены измерением теплот адсорбции веществ с различным строением молекул на цеолитах с разными катионами. Теплоты адсорбции углеводородов на цеолитах типа X определялись многими авторами как расчетным путем [1,2], так и калориметрическими измерениями [3,4].

В настоящей работе методом адсорбционной калориметрии измерены дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaY, имеющим одинаковую с цеолитом типа X кристаллическую структуру, но отличающийся большей величиной отношения Si/Al. Используемый в работе образец NaY имел соотношение Si/Al = 2.43.

Материалы и методы. Состав исследованного цеолита: $\text{HNa}_{55}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$. Для осушки и очистки бензола его пропускали через колонку с цеолитом. Дифференциальные мольные адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции бензола в молекулярном сите NaY были проведены на приборе, описанном в [5,6]. Растворенные газы удалялись замораживанием адсорбтива с последующей откачкой. Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило на порядок увеличить точность измерения теплот адсорбции. Используемый калориметр позволяет измерять теплоту, выделяющуюся в течении неограниченного времени. Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволившей проводить адсорбционные измерения и дозировку адсорбата с высокой точностью [7, 8].

Результаты и обсуждение. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в NaY при 303K представлены на рисунке 1. Кривая Q_d имеет сложный волнообразный вид. Каждый фрагмент на кривой отражает стехиометрическое соотношение между числом однородных центров адсорбции и числом адсорбированных молекул. Всего выделено 5 фрагментов: 0 – 0.14 (I фрагмент), 0.14 – 1.20 (II), 1.20 – 2.24 (III), 2.24 – 3.15 (I'), 3.15 – 3.87 (IV), 3.87 – 4.94 (V), 4.94 – 5.27 (IV') и 5.27 – 5.58 (V) $\text{C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я.. Расселение катионов в NaY следующее: 1 катион Na в позиции S_I (в центре гексагональной призмы), 2 катиона Na в позиции S_I' (в содалитовой полости) и 4 катиона в позиции S_{II} (в суперполости) [9].

Первый высокоэнергетический фрагмент на кривой Q_d с теплотой, меняющейся от 106 кДж/моль до 75.6 кДж/моль, отнесен к адсорбции бензола на катионе Na в позиции SIII'. Хотя в статье [9] об этом катионе не упоминается, высокая теплота адсорбции указывает на то, что этот катион первоначально присутствовал в этой позиции, а не появился в процессе адсорбции за счет миграции из содалитовой полости, как это будет происходить далее. Основных центров адсорбции в NaY пять: 4 на SII и 1 на SIII' [10]. Каждая секция соответствует адсорбции молекулы с центром в соотношении 1:1. В двух случаях секция состоит из двух подсекций – I + I' (0.14 + 0.91 = 1.05 $\text{C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я.) и IV + IV' (0.72 + 0.33 = 1.05 $\text{C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я.). Секции II, III, IV+IV' и V демонстрируют адсорбцию бензола на катионах, локализованных в позиции S_{II}. Эти комплексы тетраэдрически расположены в суперполости. Секция 5 ответственна за адсорбцию бензола на катионах SIII', находящихся в непосредственной близости от 12-членных кислородных окон цеолита.

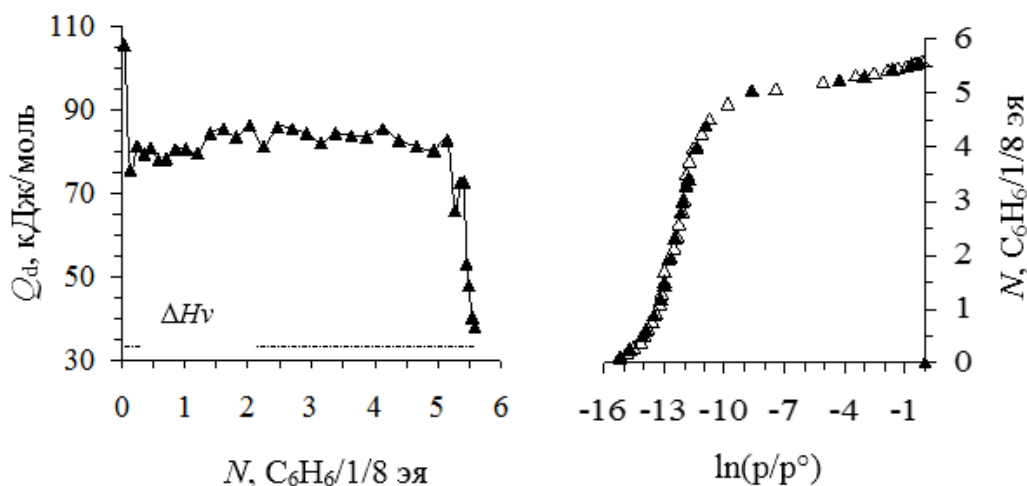


Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaY при 303К. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации бензола при 303К

Рисунок 2. Изотерма адсорбции бензола в цеолите NaY при 303 К. Δ- экспериментальные данные и ▲ - рассчитанные с использованием теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)

Экстраполяция кривой $Q_{ак}$ нулевому заполнению отсекает на оси ординат теплоту адсорбции бензола в микропорах NaY, состоящую из адсорбции на катионе и дисперсионного взаимодействия бензола со стенками полостей, 77 кДж/моль. Для выделения энергии ион-квадрупольного взаимодействия из общей энергии адсорбции вычитаем энергию адсорбции бензола на безкатионном цеолите US-Y, равную 38 кДж/моль. Вклад энергии ион-квадрупольного взаимодействия составляет 39 кДж/моль.

Изотерма адсорбции бензола в цеолите NaY (рис.2.) при малых заполнениях слегка вогнутая, за-

тем почти линейно поднимается вверх (в узком интервале равновесных давлений) после 5 $C_6H_6/(1/8)$ э.я. загибается в сторону оси адсорбции и растет до пересечения с осью адсорбции. Изотерма удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор [11,12]:

$$a = 1882 \exp[-(A/34,36)^{10}] + 3103 \exp[-(A/31,10)^{15}] + 633 \exp[-(A/12,21)^4],$$

где a – адсорбция в микропорах в ммоль/г, $A = RT \ln(P^0/P)$ – адсорбционная энергия в кДж/моль.

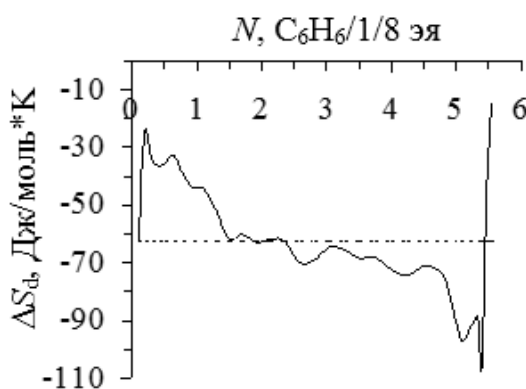


Рисунок 3. Дифференциальные энтропии адсорбции бензола в цеолите NaY при 303К. Энтропия жидкого бензола принята за нуль. Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия

На рисунке 3 представлена мольная дифференциальная энтропия адсорбции (ΔS_d) бензола в цеолите NaY. За нуль принята энтропия жидкого бензола. Кривая ΔS_d расположена ниже энтропии жидкого бензола. Энтропия адсорбции в NaY, начиная с -62.45

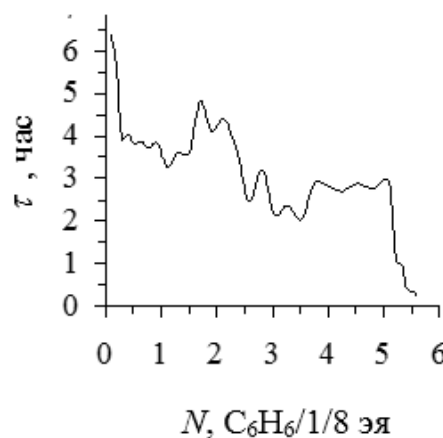


Рисунок 4. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции бензола в цеолите NaY при 303К

Дж/моль*К растет до -24.91 Дж/моль*К при 0.1 $C_6H_6/э.я.$, затем плавно и волнообразно понижается до -110 Дж/моль*К при 5.39 $C_6H_6/э.я.$, после чего быстро растет до насыщения цеолита бензолом. Глубокий минимум в завершающей стадии адсорбции

указывает на сильную локализацию молекул бензола на катионах NaIII' и NaII. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции бензола в цеолите NaY - 62.45, что указывает на локализацию молекул бензола в цеолите NaY.

На рисунке 4 представлена кривая зависимости времени установления адсорбционного равновесия (τ) от адсорбции бензола. Кривая, начиная с 6 часов волнообразно снижается до 3 часов при $N=1.29$ C₆H₆/э.я. до 1.71C₆H₆/э.я., растет и снова волнообразно снижается до 2.45C₆H₆/э.я. Далее остается постоянной от 2.45C₆H₆/э.я. до 5C₆H₆/э.я., затем падает до 1 часа.

Заключение. Теплота адсорбции бензола в NaY при нулевом заполнении составляет 77 кДж/моль. Вклад энергии ион-квадрольного взаимодействия в общую энергию составляет 39 кДж/моль. Дифференциальные теплоты адсорбции имеют 5 фрагментов, соответствующих формированию мономерных комплексов бензола с катионами Na в позиции SII (четыре фрагмента) и SIII' (один фрагмент). Недостающие катионы мигрируют из гексагональных призм и содалитовых полостей в суперполости NaY. Изотерма адсорбции полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции бензола в цеолите NaY - 62.45, что указывает на локализацию молекул бензола в цеолите NaY.

Список литературы:

1. Полстянов Е.Ф., Дубинин М.М. Адсорбция паров циклогексана, бензола и н-пентана на цеолитах NaX и CaX // Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», «Наука». -1965. - С.109-114.
2. Кадлец О. Адсорбция паров на цеолите NaX // Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», «Наука». - 1965. - С.114-117.
3. Джигит О.М., Жданов С.П., Микос Н.Н. // Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», «Наука». - 1965. - С.46.
4. Август Н.Н., Киселев А.В., Лопаткин А.А., Лыгин И.А., Сердобов М.В. Природа адсорбции цеолитами. Теплота адсорбции паров бензола и н. гексана цеолитом 13X // Коллоидн. Ж. - 1963. - Т 25. - С. 129-135.
5. V.F. Mentzen, G.U. Rakhmatkariev. Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured 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. G. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry //Clays and Clay Minerals. - 2006.-V. 54.- P. 423-430.
7. Mentzen V.F., Rakhmatkariev G.U. Host-guest Interactions in Zeolitic Nanostructured MFI Type Materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR Spectroscopy, Adsorption Calorimetry and Computer Simulations // Узб. хим. журн. - 2007.- № 6. -С. 10-31.
8. Rakhmatkariev G.U. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. - 2006.-V. 54. - P. 423-430.
9. Buttefey S., Boutin A. Mellot-Draznieks C., Fuchs A.H. A simple model for predicting the Na⁺ distribution in anhydrous NaY and NaX zeolites // J. Phys. Chem. B. 2001. V.105. P. 9569-9575.
10. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотерм адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор // Изв. АН СССР, Сер. хим. - 1988. - № 11. - С. 2644.
11. Dubinin M.M. Physical adsorption of gases and vapors in micropores // Progress in Surface Membrane Science. - New York. - 1975. - V. 9. - P. 1-70.
12. Boddenberg B., Rakhmatkariev G. U., etc. A Calorimetric and Statistical Mechanics Study of Water Adsorption in Zeolite NaY // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2002. - V. 4. - P. 4171-4180.