

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ТЕПЛОТА И ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА
В ЦЕОЛИТАХ ТИПА NH₄ZSM-5**Кулдашева Шахноза Абдулазизовна***ведущий научный сотрудник, д.х.н., Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент***Абдулхаев Толибжон Долимжонович***базовый докторант Наманганского инженерно-технологического института,
Узбекистан, г. Наманган
E-mail: abdulxayev_1987@mail.ru***Рахматкариева Фируза Гайратовна***ст. научный сотрудник, PhD, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент*DIFFERENTIAL HEAT AND ISOTHERM OF CARBON OXIDE ADSORPTION IN ZEOLITES
OF TYPE NH₄ZSM-5**Shakhnoza Kuldasheva***institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent***Tolibdjon Abdulkhaev***PhD researcher, Namangan engineering technological institute,
Uzbekistan, Namangan***Firuz Rakhmatkarieva***institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Измерены изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и термокинетика адсорбции диоксида углерода в цеолите NH₄ZSM-5 при температуре 303K с помощью адсорбционной калориметрии. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции аммиака в NH₄ZSM-5 -5,82 Дж/моль*К, откуда следует, что подвижность адсорбированных молекул аммиака заметно ниже, чем у молекул аммиака в жидкости. Изотерма адсорбции описана трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

ABSTRACT

Isotherm, differential heats, entropy and thermo kinetics of carbon dioxide adsorption in NH₄ZSM-5 zeolite at 303K have been measured by means of adsorption calorimetry. The mean molar integral entropy of ammonia adsorption in NH₄ZSM-5 is - 5,82 J / mol*K, the mobility of adsorbed ammonia molecules is noticeably lower than that of ammonia molecules in liquid. The adsorption isotherm is quantitatively reproduced by three-term VOM theory equations.

Ключевые слова: Дифференциальные теплоты, цеолит NH₄ZSM-5, диоксид углерода, адсорбционная калориметрия.

Keywords: Differential heats, NH₄ZSM-5 zeolite, carbon dioxide, adsorption calorimetry.

Энергия адсорбции газов и паров важна для понимания интересных данных и практических

процессов, происходящих при адсорбционном поглощении различных адсорбентов, а также для

сбора, систематизации и стандартизации наиболее важных термодинамических свойств гетерогенных систем.

Различный адсорбционный нагрев и другие дифференциальные свойства энергии адсорбции (энтальпия, свободная энергия и энтропия) полностью характеризуют физическую, химическую, кристаллохимическую и геометрическую природу поверхности адсорбента и позволяют проводить молекулярно-структурные исследования адсорбционных явлений.

Одним из высокоэффективных катализаторов для различных процессов в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности является цеолит типа ZSM-5. Многочисленные данные по адсорбции оксида углерода в цеолитах типа ZSM-5 были получены различными физико-химическими методами исследования [1,2,3]. Авторы изучали адсорбцию CO₂ в катионообменных формах цеолита типа ZSM-5 [1,2].

Физико-химические свойства цеолитов, помимо других свойств, зависят от соотношения кремния и алюминия в их кристаллической структуре. Одним из наиболее интересных свойств цеолита является то, что его можно модифицировать, в результате чего образуются новые материалы с заданными свойствами. Благодаря своим полифоническим свойствам и широкому использованию практически во всех отраслях, интерес к цеолиту постоянно растет. Данные по адсорбции различных соединений цеолитов NH₄ZSM-5 очень распространены. Например, в этом исследовании была исследована адсорбция пропановой кислоты из водного раствора на образцах цеолита с высоким содержанием кремнезема, полученных с помощью современных нанотехнологий в American Zeolite International (знак: CBV 28014). В качестве адсорбентов использовался ксенол HZSM-5, а его модифицированной формой был NH₄ZSM-5 с соотношением SiO₂/Al₂O₃ 280. Адсорбция изучалась при температуре от 283 до 303 К. Повышение температуры адсорбции показало увеличение количества адсорбированной пропановой кислоты, и в измененной форме цеолита ZSM-5, помимо этой физической адсорбции, происходила химическая сорбция, включая молекулы кислоты. Было показано, что NH₄ZSM-5-цеолит, как и ожидалось, является лучшим адсорбентом пропановой кислоты по сравнению с цеолитом HZSM-5 с активными центрами при химическом контакте [4]. В этом исследовании измеряли дифференциальную теплоту адсорбции оксида углерода (IV) на цеолите NH₄ZSM-5 с кристаллической структурой, подобной структуре цеолита ZSM-5, но с более высоким соотношением, с использованием устройства вакуумной адсорбционной калориметрии высокого разрешения. Используемый в исследовании образец NH₄ZSM-5 имеет отношение Si/Al = 72,7.

Методы и объекты исследования.

Структурная формула цеолита NH₄ZSM-5, полученного в качестве объекта исследования: (NH₄)_{1.35}(Al_{1.35})(Si_{94.65})(O₁₉₂). Изучены адсорб-

ционные свойства молекул диоксида углерода на адсорбенте NH₄ZSM-5 в высоковакуумном адсорбционном дифференциально-калиброванном приборе ДАК-1-1А [5,6].

Адсорбент NH₄ZSM-5 сначала очищали при 4500° С в течение 8 часов в вакуумном насосе и при давлении 10⁻⁶ в цеолитном насосе. Диоксид углерода, полученный в виде адсорбата, также очищали с помощью соответствующих методов, то есть с помощью различных адсорбатов, очищенных с помощью стеклянных пробирок и подготовленных для эксперимента в сухом газе. Исследования проводились на высоковакуумном адсорбционном устройстве объемным методом.

Результаты и обсуждения. Изотермы адсорбции измеряли объемным методом. Адсорбция CO₂ при деколонизации NH₄ZSM-5 показана на рисунке 1, а объем адсорбции выражен в ммоль / г, а изотермический индекс выражен в ln (P / P₀).

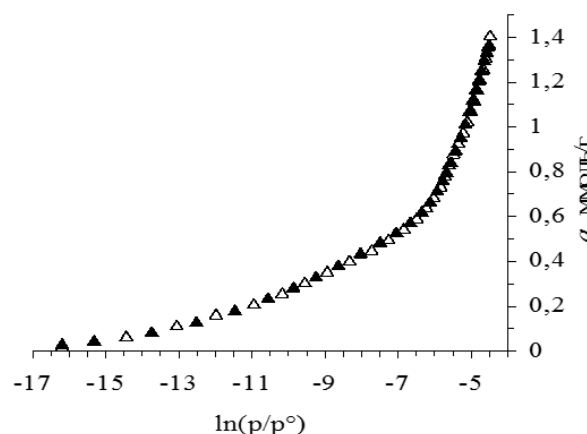


Рисунок 1. Изотерма адсорбции CO₂ при 303 К в цеолите NH₄ZSM-5. D- экспериментальные значения

Из линий изотермы адсорбции видно, что молекулы CO₂ на деколонизацию NH₄ZSM-5 первоначально демонстрируют постепенное увеличение до 0,75 ммоль/г по прямой линии до ~-1,5 ммоль/г. Мы можем видеть, что индекс изотермы адсорбции составляет -16,20 при небольшом насыщении. Постепенное увеличение изотерм адсорбции до 0,75 ммоль/г можно объяснить проникновением молекул диоксида углерода в цеолитные каналы с последующим насыщением цеолита по прямой линии. Когда скорость адсорбции составляет α-1,41 ммоль/г, давление составляет P = 609 мм.

Изотерма адсорбции CO₂ для NH₄ZSM-5 была описана с использованием двухслойной теории объемного насыщения микробов (ТОЗМ) [5].

$$a=10,12\exp[(A/22,09)^2]+11,92\exp[(A/12,19)^5],$$

a - адсорбция в микроволнах (ммоль / г), A = RTln (P ° / P) - работа со свободной энергией (кДж / моль).

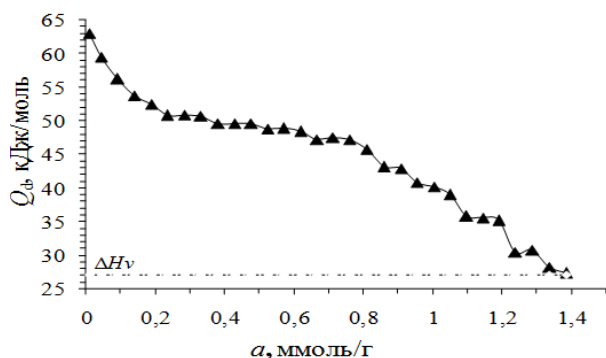


Рисунок 2. 2-расм. $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида 303 К да CO_2 адсорбция дифференциал теплотаси

Адсорбция диоксида углерода (Q_d) на ксенолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ является постепенной с дифференциальной тепловой кривой. На рис.2 показана разность теплоты адсорбции CO_2 (Q_d) на $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ при 303 К. Непрерывные прямые 303 К ($\Delta H_v = 27$ кДж / моль) Приведена теплота конденсации оксида углерода (IV). Для этого ксенолита Q_d начинается с $\sim 62,98$ кДж / моль со скоростью адсорбции 0,01 ммоль / г.

Сначала дифференциальная тепловая кривая уменьшается с 62,98 кДж/моль до 53,73 кДж/моль адсорбции (a) до 0,14 ммоль/г. Тогда адсорбционная теплота продолжит уменьшаться. Третий участок составляет $\sim 50,76$ кДж/моль до 0,24 ммоль/г. Последующая адсорбция происходит в несколько этапов до 0,86 ммоль/г, и тепло адсорбции постепенно уменьшается. Нагрев на этих этапах заключается в следующем. $A = 0,86$ ммоль/г со снижением от 50,76 до 49,54 кДж / моль, от 49,54 до 48,81 кДж/моль, от 48,81 до 47,21 кДж/моль и от 47,21 до 43,11 кДж/моль.

Кроме того, тепло продолжает снижаться до 43,11 кДж/моль до 0,96 ммоль/г. Затем адсорбция CO_2 протекает с тепловой мощностью от 35,75 кДж/моль до = 1,10 ммоль/г. Кроме того, тепло уменьшается до = 1,39 ммоль/г с 30,40 кДж/моль до температуры конденсации 27,31 кДж/моль. Длина этих сегментов находится в разных кристаллографических положениях цеолита $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ и связана с числом катионов аммония, ранее обнаруженных при адсорбции метанола [6]. На основании полученных данных можно сделать

вывод, что молекула CO_2 0,86 ммоль/г координирована вокруг катионов NH_4 (I), а молекулы CO_2 - до 1,39 ммоль/г вокруг катионов NH_4 (II).

Дифференциальную молярную энтропию адсорбции диоксида углерода в ксенолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ рассчитывали по уравнению Гиббса-Гельмгольца с использованием изотерм и дифференциальной теплоты адсорбции. На рис. 3 показана дифференциальная энтропия адсорбции газа CO_2 (ΔS_d) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ при 303 К. В начальном процессе адсорбции SO_2 энтропия наблюдается в жидкой форме. В общем, газообразные молекулы CO_2 находятся в энтропии жидкого состояния в начале адсорбции и до тех пор, пока адсорбция не достигнет 1,25 ммоль/г. Начальная адсорбционная энтропия достигает $\sim -13,78$ Дж/моль * К. Средняя молярная интегральная энтропия адсорбции составляет 15,24 Дж/моль * К и намного ниже, чем у жидкой двуокиси углерода, что указывает на состояние локализации молекул CO_2 в матрице цеолита.

График времени равновесия для адсорбции молекул газа CO_2 к цеолиту $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. Сначала время равновесия велико, т.е. равновесие достигает 9 часов. Скорость адсорбции составляет 0,01 ммоль/г. В этом случае время равновесия больше для распределения молекул газа CO_2 по цеолитным каналам. Затем наблюдается, что время равновесия резко уменьшается от одного часа до нескольких минут.

Заключение. Адсорбция показывает постепенное прогрессирование кривых дифференциальной теплоты за счет адсорбции молекул диоксида углерода на катионах NH_4^+ в цеолитных каналах на основе стехиометрических закономерностей. В общей сложности 1,41 ммоль/г диоксида углерода адсорбируется на цеолитных каналах $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. Энтропия адсорбции молекул диоксида углерода в изолированном $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ находится в жидком и газообразном состоянии. Начальное время равновесия адсорбции велико, за которым следует постепенное уменьшение времени равновесия. Насыщение цеолита до CO_2 можно объяснить сокращением времени равновесия и взаимодействием молекул арсорбата с адсорбцией.

Список литературы:

1. Wang J.C., Yang Y.C., Ma Y.N., Li H.D., Tang T.D. //Proc. 7-th Int.Zeolite Conf., Tokyo, Aug.17-22, 1986.- Tokyo: Amsterdam, 1986. -P.555-562.
2. Bas Delphine, Goursot Annick, Weber Jacques, Wesolowski Tomasz // Chimia 2004, N 7-8, -v.58, -P.471
3. Sillar Kaido, Burk Peeter. Adsorption of carbon monoxide on LiZSM-5: Theoretical study of complexation of Li^+ cation with two CO molecules. //Phys. Chem. Chem. Phys. 2007 9, №7, c. 824-827.
4. S. Sladojevic, J. Penavin-Skundric, and others. Adsorption of propane acid on high-silica ZSM-5 zeolites of nanostructure dimensions // Glasnik hemičara,tehnologa i ekologja Republike Srpske, 9 (2013) 1-9
5. B.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. Абдулхаев Т.Д., Кулдашева Ш.А., Якубов Й.Ю. Взаимодействие молекул метанола с активными центрами и каналами цеолита $(\text{NH}_4)_{1,35}\text{ZSM-5}$ // UNIVERSUM Химия и биология, (Москва ,Россия), 2018, №8(62). - С.32-36.