

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ Н-ГЕКСАНА В ЦЕОЛИТЕ HZSM-5

Якубов Йулдош Юсупбоевич

*ст. научный сотрудник, PhD,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент*

Рахматкариева Фируза Гайратовна

*д-р хим. наук
Институт общей и неорганической химии, АН РУз,
Узбекистан, г. Ташкент*

DIFFERENTIAL HEATS AND ISOTHERM OF N-HEXANE ADSORPTION IN ZEOLITE HZSM-5

Yuldosh Yakubov

*senior researcher, PhD, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

Firuza Rakhmatkarieva

*Doctor of Sciences,
Institute of General and Inorganic Chemistry
Academy of Sciences, Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Цеолиты в настоящее время являются наиболее важными катализаторами переработки различного углеводородного сырья (крекинг, гидрокрекинг, изомеризация парафиновых углеводородов и др.). Высокоэффективными катализаторами этих процессов являются водородные формы цеолита ZSM-5. Для охарактеризования каналов цеолита и оценки сорбционного объема н-алканы являются наиболее подходящими. Они заполняют все сорбционное пространство и адсорбируются с большей энергией. Целью исследования было определение изотерм адсорбции и термодинамических свойств паров н-гексана в цеолите HZSM-5. Теплоты адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 при малых заполнениях (до 0,167 ммоль/г) резко уменьшаются от 108,71 кДж/моль до 80,74 кДж/моль и почти не меняются до адсорбции 0,525 ммоль/г. Изотерма адсорбции н-гексана в HZSM-5 полностью описывается уравнением ТОЗМ. Состояние н-гексана в цеолитовой матрице твердоподобное.

ABSTRACT

Zeolites are currently the most important catalysts for the processing of various hydrocarbon feedstock (cracking, hydrocracking, isomerization of paraffinic hydrocarbons, etc.). Hydrogen forms of ZSM-5 zeolite are highly efficient catalysts for these processes. For characterizing zeolite channels and assessing the sorption volume, n-alkanes are most suitable. They fill the entire sorption space and are adsorbed with greater energy. The aim of the study was to determine the adsorption isotherms and thermodynamic properties of n-hexane vapor in HZSM-5 zeolite. The heats of adsorption of n-hexane in zeolite HZSM-5 at low fillings (up to 0.167 mmol / g) sharply decrease from 108.71 kJ / mol to 80.74 kJ / mol and hardly change until adsorption of 0.525 mmol / g. The adsorption isotherm of n-hexane in HZSM-5 is fully described by the VOM equation. The state of n-hexane in the zeolite matrix is solid.

Ключевые слова: дифференциальная теплота адсорбции, изотерма адсорбции, дифференциальная мольная энтропия адсорбции, кинетика, цеолит H_{3,25}ZSM-5, адсорбционная калориметрия.

Keywords: differential heats of adsorption, isotherm of adsorption, differential molar entropy of adsorption, kinetics, zeolite H_{3,25}ZSM-5, adsorption calorimetry.

Введение. На сегодняшний день процессы адсорбции пара и газов являются основными химическими процессами в мире. Поэтому, определенный (четкий) химический состав и строение цеолитов дает возможность их получения и теоретическо-

практического применения. Знание структуры поверхности цеолитов важно для понимания химических реакций на границе раздела фаз. Для описания реакций, протекающих на поверхности, необходимо иметь детальную информацию о природе, числе, силе и распределении поверхностных центров,

участвующих в адсорбционном и каталитическом процессах. Эта информация необходима для моделирования химических процессов на поверхности и определения стехиометрии и механизма поверхностных реакций. Наиболее полную характеристику физической, химической, кристаллохимической природы поверхности адсорбента дают дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) вместе с другими дифференциальными адсорбционно-энергетическими характеристиками - энтропией, свободной энергией и теплоемкостью.

Органические вещества, размеры молекул которых в поперечнике не превышают $5,5 \text{ \AA}$, хорошо адсорбируются на всех пентасилах, но в разных количествах (объемах). Например, если *n*-парафины целиком заполняют весь сорбционный объем силикалита или ZSM-5, плотно располагаясь во всех каналах по механизму "конец к концу", то бензол адсорбируется в меньшем количестве (60%) и, по-видимому, заполняет прямые и зигзагообразные каналы [1].

Целью исследования является определение изотерм адсорбции и термодинамических свойств паров *n*-гексана в цеолите HZSM-5. Объектами исследования являются цеолит HZSM-5 с составом элементарной ячейки $\text{H}_{3,25}\text{Al}_{3,25}\text{Si}_{92,75}\text{O}_{192}$, а также адсорбат *n*-гексан. Для измерений изотерм и дифференциальных теплот адсорбции использовалась система, состоящая из универсальной высоковакуумной адсорбционной установки и соединенного с ней дифференциального микрокалориметра типа Тиана-Кальве, ДАК-1-1А.

Полученные результаты и их обсуждение. Дифференциальные теплоты адсорбции *n*-гексана в цеолите HZSM-5 при малых заполнениях (до 0,167 ммоль/г) резко уменьшаются от 108,71 кДж/моль до 80,74 кДж/моль (рис.1) и почти не меняются до адсорбции 0,525 ммоль/г. Причиной завышенных теплот при малых заполнениях, по-видимому, являются катионы водорода, с которыми *n*-гексан может взаимодействовать за счет индукционного эффекта.

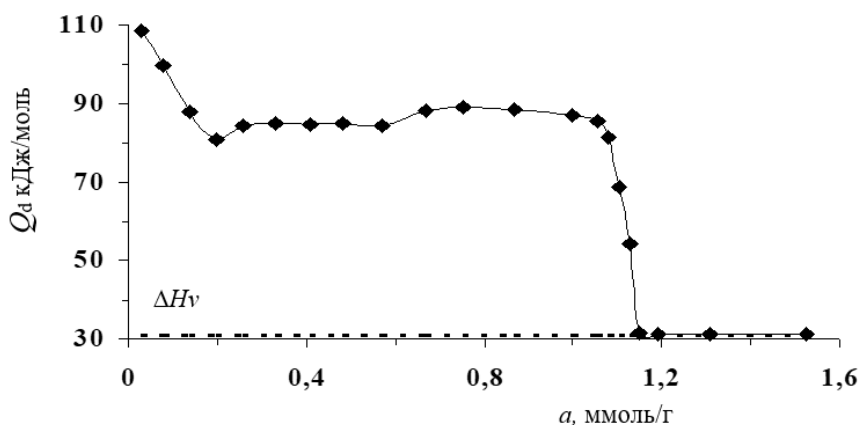
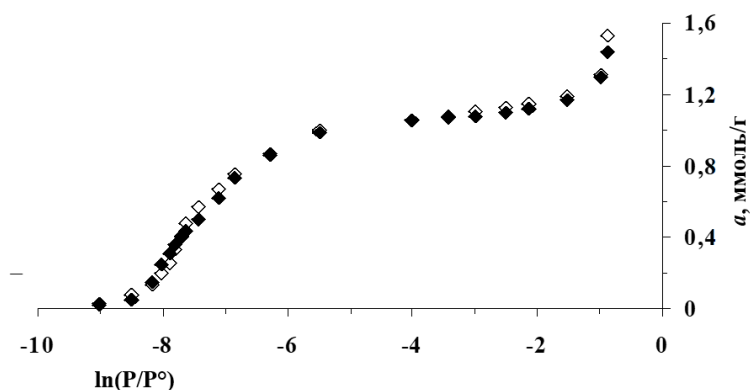


Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции *n*-гексана в цеолите $\text{H}_{3,25}\text{ZSM-5}$ при 303 К. Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации при 303 К

При высоких заполнениях (начиная с 0,525 ммоль/г) наблюдается вначале увеличение теплоты до 82,2 кДж/моль, затем незначительное уменьшение до 81,5 кДж/моль при адсорбции 1,067 ммоль/г, хотя известно, что в случае силикалита теплоты сильно растут с заполнением от 64 кДж/моль до 73 кДж/моль. Далее кривая теплоты *n*-гексана в цеолите HZSM-5 резко падает до теплоты конденсации 30,73 кДж/моль при адсорбции 1,2 ммоль/г.

Изотерма адсорбции *n*-гексана на цеолите HZSM-5 в полулогарифмических координатах представлена на рис.2. Равновесное давление при малых

заполнениях доходит до относительного давления $P/P_s=4 \cdot 10^{-7}$, что свидетельствует о прочной адсорбции *n*-гексана в цеолите HZSM-5. Изотерма адсорбции доведена до 1,417 ммоль/г при относительном давлении $P/P_s=0,42$ (или до 158 мм.рт.ст). Изотерма вогнутая при низких давлениях ($P/P_s=1,2 \cdot 10^{-4}$ и 0,028 ммоль/г), что указывает на существование сильно взаимодействующих адсорбционных центров.



◇ – Экспериментальные данные.

◆ – Точки, рассчитанные с помощью уравнений ТОЗМ.

Рисунок 2. Изотерма адсорбции н-гексана в цеолите H_{3,25}ZSM-5 при температуре 303 К

Изотерма адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 описывается трехчленным уравнением ТОЗМ [2,3]:

$$a = 0,713 \exp[-(A/19,77)^{10}] + 0,355 \exp[-(A/18,97)^8 + 1,38 \exp[-(A/1,79)^1] \quad (1)$$

Из рис.2 видно, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Мольная дифференциальная энтропия адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 представлена на рис.3,

где за нуль принята энтропия жидкого н-гексана. Из рис.3 видно, что кривая ΔS_a во всей области заполнения каналов цеолита н-гексаном находится в отрицательной области значений энтропии жидкого н-гексана, что свидетельствует о твердоподобном состоянии адсорбированных молекул в каналах цеолита HZSM-5, чем на цеолите NaZSM-5 [4]. Энтروпийная диаграмма показывает сильное дисперсионное взаимодействие адсорбат-адсорбент.

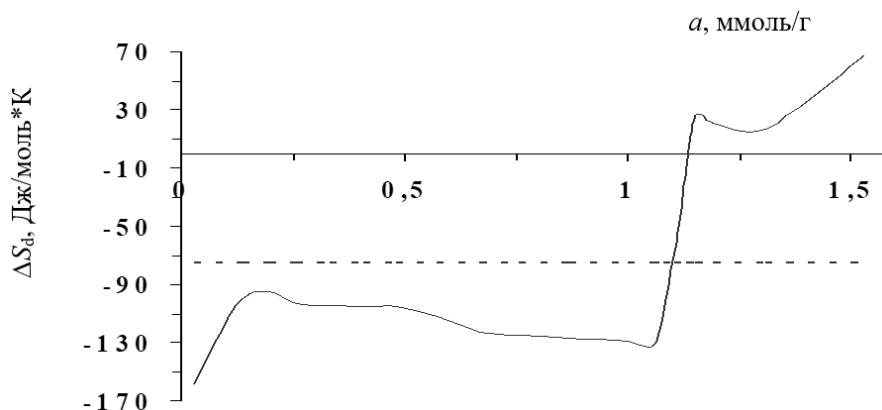


Рисунок 3. Дифференциальная мольная энтропия адсорбции н-гексана в цеолите H_{3,25}ZSM-5 при 303 К. Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. За нуль принята энтропия жидкого н-гексана

При адсорбции 1 ммоль/г ΔS_a уменьшается до -132 Дж/моль *К, что свидетельствует о сильном ограничении подвижности молекул н-гексана в области насыщения.

На рис. 4 представлена термокинетика адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5. При малых заполнениях процесс устанавливается за 4 часа. При более высоких заполнениях скорость адсорбции постепенно ускоряется до ~3 часов при адсорбции 0,87 ммоль/г. Затем кривая термокинетики проходит через максимум (~1,25 часа) при адсорбции 1 ммоль/г. Далее процесс адсорбции вновь ускоряется и при адсорбции 1,5 ммоль/г стабилизируется и равновесие устанавливается за 42 минуты.

Заключение

Теплоты адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 при малых заполнениях (до 0,167 ммоль/г) резко уменьшаются от 108,71 кДж/моль до 80,74 кДж/моль и почти не меняются до адсорбции 0,525 ммоль/г. Изотерма адсорбции н-гексана в цеолите HZSM-5 удовлетворительно описывается двухчленным уравнением ТОЗМ. Состояние н-гексана в цеолитовой матрице твердоподобное. Адсорбция в перекрестьях и зигзагообразных каналах замедлена.

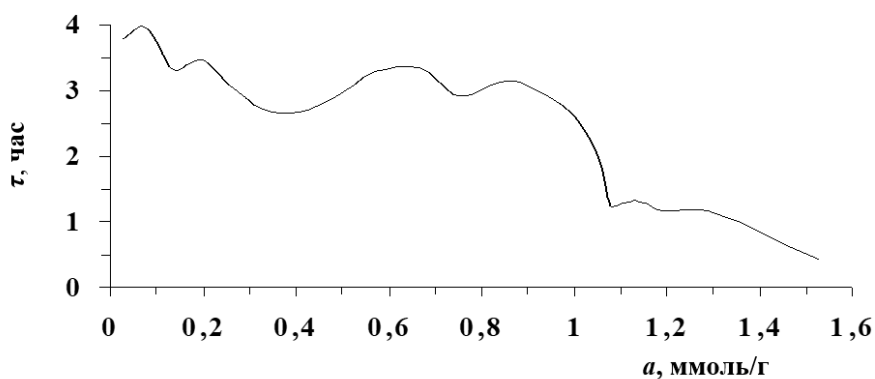


Рисунок 4. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции н-гексана в цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ при 303 К

Список литературы:

1. Глонти Г.О., Клячко Ф.Л. Адсорбционный критерий структурной характеристики цеолитов // Изв.АН СССР, Сер.хим. -1984. -№5. -С.992-995.
2. Якубов Й.Ю. Термодинамика формирования ион-молекулярных комплексов в цеолите HZSM-5. Изв. дисс. канд., 2017. С. 39-50.
3. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотермы адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор // Изв.АН СССР, Сер.хим. -1988. -№11. -С.2644-2645.
4. Yakubov Y.Yu. Adsorption of Metanol $H_{3,25}ZSM-5$ in Cheoliti // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology 2019, № 6/11 –P. 11756-11759.