

ИЗОТЕРМА, ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИИ АДСОРБЦИИ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ K_{3,6}ZSM-5

Якубов Йулдош Юсупбоевич

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

Рахматкариева Фируза Гайратовна

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

ISOTHERM, DIFFERENTIAL HEAT AND ENTROPY OF BENZOL ADSORPTION IN ZEOLITE K_{3,6}ZSM-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

Дифференциальные теплоты, изотерма и энтропия адсорбции бензола в цеолите K_{3,6}ZSM-5 при различных степенях заполнения изучены с помощью метода адсорбционной калориметрии при температуре 303К. Адсорбция бензола в цеолите в KZSM-5 сопровождается формированием π-комплексов бензола с протонами в перекрестьях каналов с теплотой в среднем 78,5 кДж/моль. Локализуются эти комплексы, по-видимому, в непосредственной близости зигзагообразных каналов. Зигзагообразные каналы заполняются с теплотой ~56 кДж/моль, а прямые ~ 51 кДж/моль. Изотерма адсорбции обработана уравнениями ТОЗМ. Рассмотрен детальный механизм адсорбции бензола в цеолите K_{3,6}ZSM-5.

ABSTRACT

Differential heats, isotherm and entropy of benzene adsorption in K_{3,6}ZSM-5 have been studied by means of adsorption calorimetry. The adsorption of benzene in zeolite in KZSM-5 is accompanied by the formation of π-complexes of benzene with protons in the crosshairs of channels with an average heat of 78,5 kJ/mol. These complexes are localized, apparently, in the immediate vicinity of zigzag channels. Zigzag channels are filled with a heat of ~56 kJ/mol, and straight channels ~ 51 kJ / mol. The isotherm of adsorption was quantitatively reproduced on the basis of VOM theory. Detailed mechanism of benzene adsorption in K_{3,6}ZSM-5 was examined.

Ключевые слова: дифференциальная теплота адсорбции, изотерма адсорбции, дифференциальная мольная энтропия адсорбции, кинетика, цеолит K_{3,6}ZSM-5, адсорбционная калориметрия.

Keywords: differential heats of adsorption, isotherm of adsorption, differential molar entropy of adsorption, kinetics, zeolite K_{3,6}ZSM-5, adsorption calorimetry.

Введение

Авторы [1; С.11-30] изучали адсорбцию алканов и алкенов в цеолитах при сравнении адсорбционных характеристик для трех типов ультрацила: ферриерита, ZSM-5 и морденита. На основе данных ИК-фурье-спектроскопии рассчитаны энергия активации для диффузии пропана и н-бутана на ферриерите и теплота адсорбция алканов C₂-C₄ и алкенов в цеолитах и кремнеземе; процессы диффузии в

микропорах были оценены путем сравнения результатов с ранее опубликованными энергиями активации для диффузии н-бутена. Структура и процесс экспериментально наблюдаемой адсорбции найдены различными в зависимости от типа ультрацила и адсорбированных молекул, что отражает различия в размерах молекул и пор. Это различное поведение было использовано для интерпретации элементарных адсорбция процессов алканов и алке-

нов в цеолитах. А. Феррера и др. изучали при различной температуре адсорбцию н-бутана и изобутана в цеолитах типа MFI (силикалите) манометрическим методом в сочетании с микрокалориметрией [2]. Изотерма адсорбции обоих соединений удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра. Определенные из изотермы адсорбции термодинамические параметры согласуются с экспериментальными данными. На зависимости дифференциальных теплот адсорбции от заполнения сначала наблюдается плато, а затем небольшой подъем, отнесенный на счет взаимодействия адсорбат-адсорбат.

Полученные результаты и их обсуждение

Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 представлены на рис.1. Из рисунка 1 видно, что теплоты адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 с ростом заполнения изменяется ступенчато.

В начале теплота адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 линейно падает от 100 кДж/моль до 56,7 кДж/моль при 0,55 ммоль/г, потом образуются

2 ярко выраженные ступеньки протяженностью по 0,57 и 0,31 ммоль/г соответственно: первая на уровне ~56,7 кДж/моль, а вторая на уровне ~51,7 кДж/моль. В завершающей стадии адсорбции (1,43 ммоль/г) теплота снижаются до теплоты конденсации 35,9 кДж/моль. Первая высокоэнергетическая ступень обусловлена образованием π -комплексов бензола с половиной катионов K^+ и локализацией образовавшихся комплексов в перекрестьях прямых и зигзагообразных каналов. Далее адсорбция протекает в зигзагообразных (вторая ступень) и в прямых (третья ступень) каналах цеолита, поскольку по уровню теплот адсорбции они соответствуют теплотам адсорбции бензола в этих каналах (многочисленные данные теплот адсорбции бензола на различных катионных формах цеолита ZSM-5 и силикалите). Третья ступень соответствует формированию π -комплексов бензола с оставшейся половиной катионов K^+ и локализацией их в перекрестьях каналов.

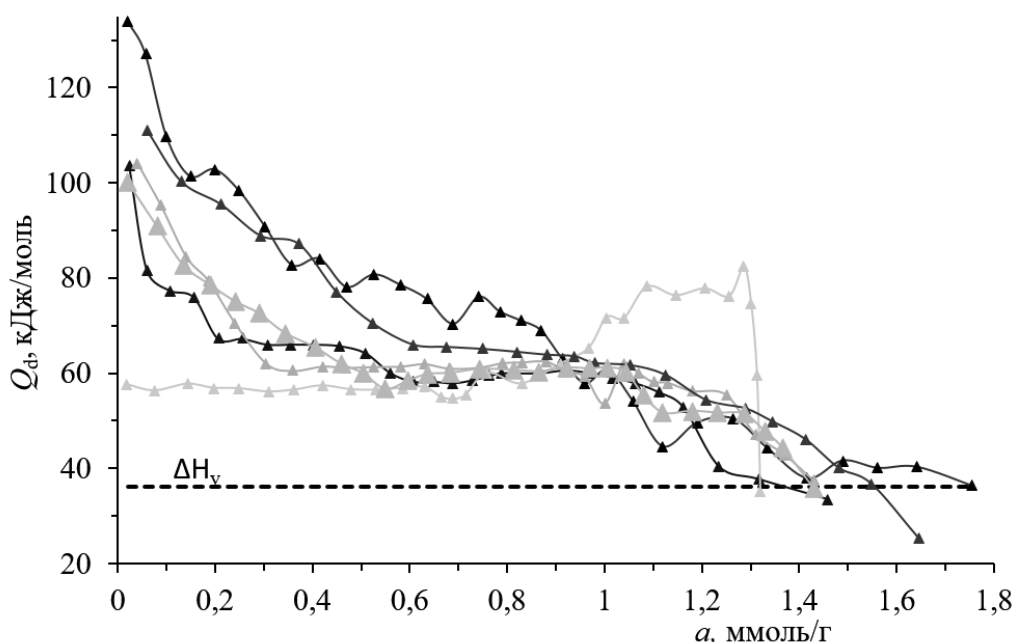


Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции бензол в цеолите \blacktriangle - K^+ , \blacktriangle - H^+ , \blacktriangle - NH_4^+ , \blacktriangle - Li^+ , \blacktriangle - Na^+ , \blacktriangle - силикалит -ZSM-5 при 303 К. Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации при 303 К

Изотерма адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 в полулогарифмических координатах представлена на рис.2. Равновесные давления при малых заполнениях доходят до $P/P^\circ=5 \cdot 10^{-6}$, что свидетельствует о прочной адсорбции бензола в цеолите KZSM-5.

Изотерма адсорбции доведена до 1,43 ммоль/г при относительных давлениях $P/P^\circ=0,62$ (или до 73,87 мм.рт.ст). Если принять плотность бензола в цеолите такой же, как у нормальной жидкости при температуре опыта, и рассчитать объем, занимаемый молекулами бензола при насыщении, то получается, что бензол занимает ~0,135 см³/г сорбционного объема цеолита KZSM-5, что составляет ~73%.

Изотерма адсорбции бензола на KZSM-5 удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ Дубинина [3]:

$$a = 0,71 \exp[-(A/26,44)^6] + 0,25 \exp[-(A/14,02)^4] + 0,59 \exp[-(A/3,37)^1] \quad (1)$$

где a - адсорбция в ммоль/г, $A = RT \ln(P^\circ/P)$ - работа переноса 1 моль газа с поверхности (давление P°) в равновесную газовую фазу (давление P).

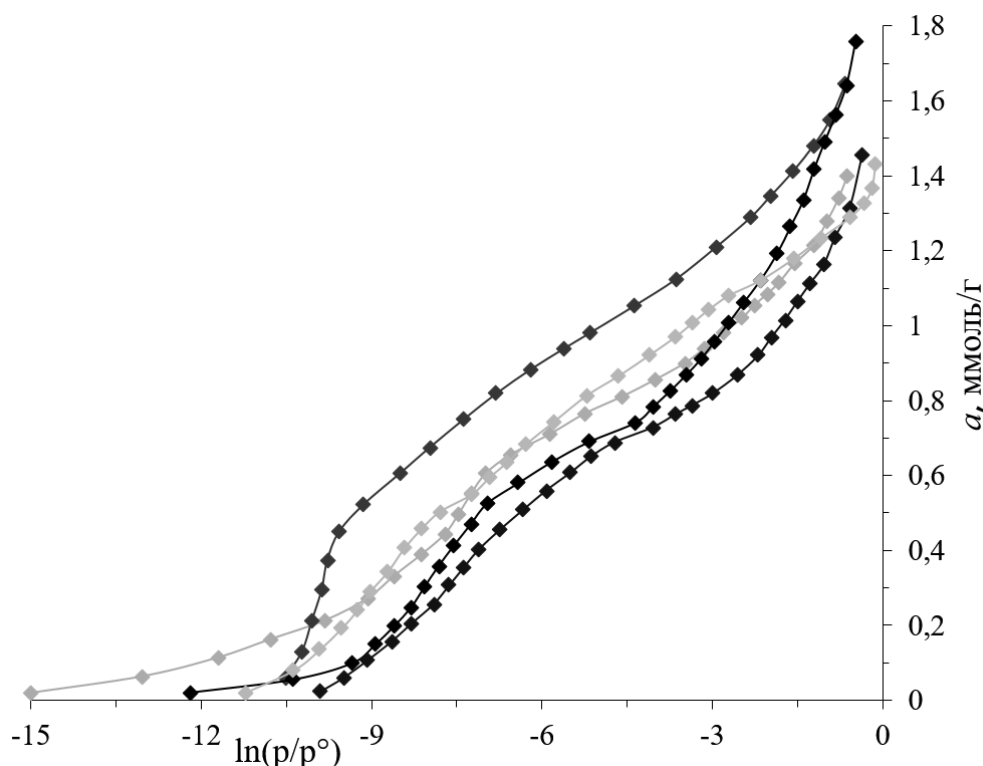


Рисунок 2. Изотерма адсорбции бензол в цеолите \blacklozenge -K⁺, \blacklozenge -H⁺, \blacklozenge -NH₄⁺, \blacklozenge -Li⁺, \blacklozenge -Na⁺, -ZSM-5 при температуре 303 К

Зависимость дифференциальной мольной энтропии адсорбции бензола (ΔS_d) на KZSM-5 от заполнения представлена на рис.3 (за нуль принята энтропия жидкого бензола). Дифференциальная энтропия адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 рассчитывалась по формуле Гибс-Гелмгольца. В целом она расположена ниже энтропии жидкого бензола, что указывает на ограничение подвижности молекул

бензола в цеолите. При малых заполнениях ΔS_d поднимается от минимального значения (-145 Дж/К·моль) до -64 Дж/К·моль при адсорбции 0,45 ммоль/г. Кривая энтропии подтверждает, что при малых заполнениях молекулы бензола сильно взаимодействуют с катионами Na⁺. Далее ΔS_d изменяется волнообразно от 0,45 до 1,12 ммоль/г. Бензол, адсорбированный в каналах, имеет почти одинаковую величину энтропии.

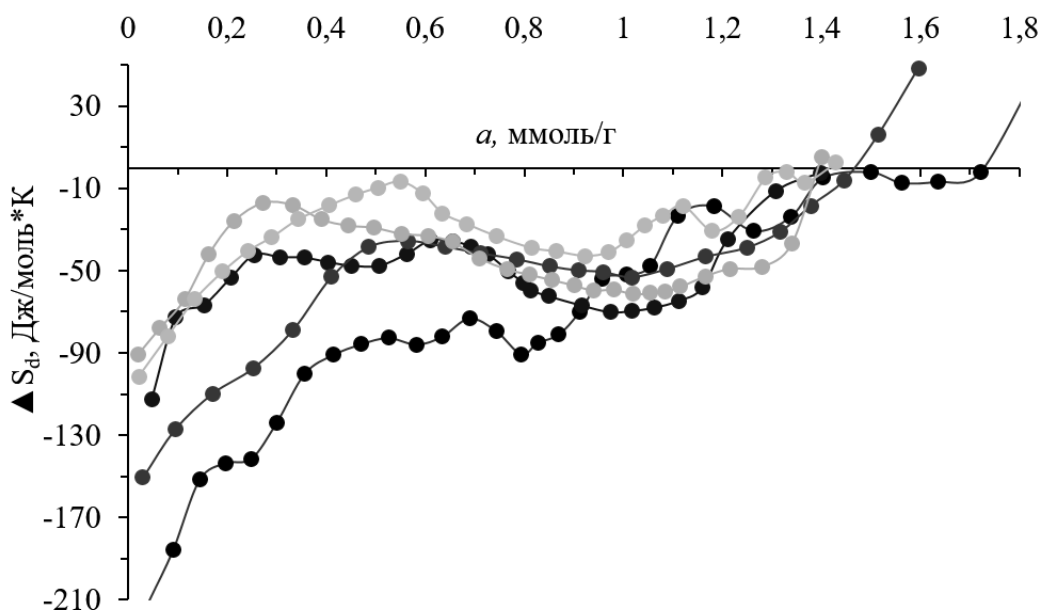


Рисунок 3. Дифференциальная мольная энтропия адсорбции бензола в цеолите \bullet -K⁺, \bullet -H⁺, \bullet -NH₄⁺, \bullet -Li⁺, \bullet -Na⁺ -ZSM-5 при 303 К. За нуль принята энтропия жидкого бензола

В завершающей стадии адсорбции энтропия вновь поднимается до энтропии жидкого бензола.

Среднемольная интегральная энтропия адсорбции ниже энтропия жидкого бензола и равна -64,1 Дж/моль*К, что свидетельствует о твердоподобном состоянии бензола в каналах цеолита.

Интересен ход кривой зависимости времени установления адсорбционного равновесия от заполнения (рис.4). До 0,4 ммоль/г процесс установления равновесия замедляется (от 2,2 до 5,2 часа). При более

высоких заполнениях он резко ускоряется. Начиная с заполнения 0,45 ммоль/г до 1,12 ммоль/г время установления адсорбционного равновесия изменяется от 3,5 часа до 3 часов. При заполнении 1,24 ммоль/г кривая вторично проходит через максимум.

На рис.1. приведены все полученные результаты. Наблюдается строгая корреляция между всеми термодинамическими характеристиками исследованной системы [3].

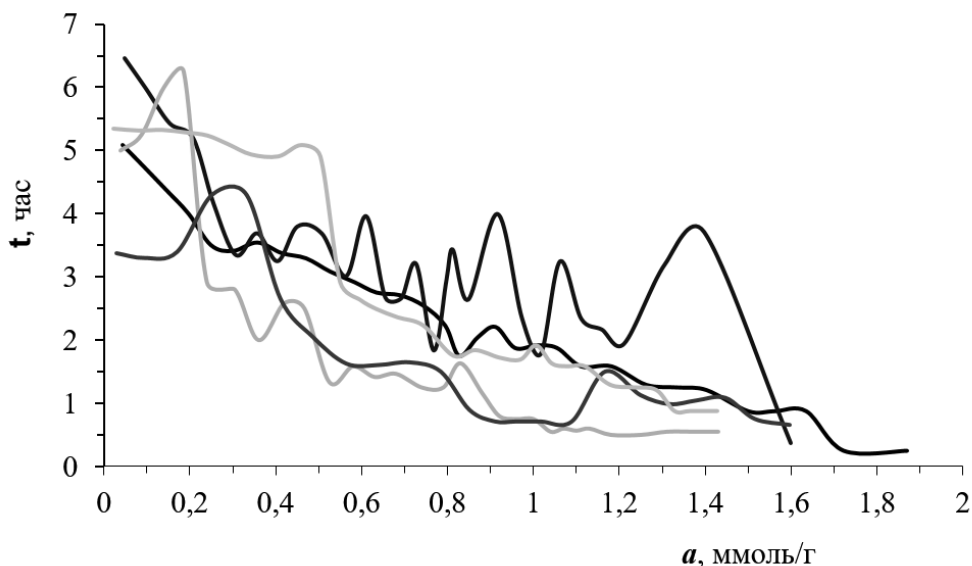


Рисунок 4. *Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции бензола в цеолите цеолите —K⁺, —H⁺, —NH₄⁺, —Li⁺, —Na⁺ -ZSM-5 при 303 К*

Таким образом, исходя из экспериментальных и рассчитанных данных, можно заключить, что при

адсорбировании бензола цеолитом KZSM-5 в активном центре образуется сэндвичеобразный характер локализации молекул бензола вокруг катиона калия.

Список литературы:

1. Mentzen B.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. журнал, 2007. -№6. -С. 10-31.
2. Lee C.K., Chiang A.S.T., Wu F.Y. Statistical theory on the adsorption of aromatics in ZSM-5 //4-th Conf.Fundam. Adsorp.,Kyoto, May 17-22, 1992. -P.381-391.
3. Y. Yakubov, G. Rakhmatkariev, F. Rakhmatkarieva. Adsorption energetics of gases in H_{3,25}ZSM-5 zeolite // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna (Austria), May–June. 2016. -№ 5–6. -PP. 79-83.