

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ LILSX

Абдурахмонов Элдор Баратович

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

Рахматкариева Фируза Гайратовна

д-р хим. наук, гл. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
 Узбекистан, г. Ташкент

Якубов Йулдош Юсупбаевич

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

Абдулхаев Толибжон Долимжонович

доктор философии химических наук (PhD), Наманганский инженерно-технологический институт,
 Узбекистан, г. Наманган

Худайберганов Мансур Сабурович

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

DIFFERENTIAL HEATS OF ADSORPTION OF VAPORS OF BENZENE IN ZEOLITE LILSX

Eldor Abdurahmanov

Doctor of Philosophy of Chemical Sciences PhD, senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of
 Uzbek Academy Science,
 Uzbekistan, Tashkent

Firuz G. Rakhmatkarieva

DSc, Chief Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
 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

Doctor of Philosophy of Chemical Sciences (PhD) Namangan Institute of Engineering and Technology,
 Uzbekistan, Namangan

Mansur Xudayberganov

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

АННОТАЦИЯ

Измерены дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiLSX при температуре 303K с помощью адсорбционной калориметрии. Цеолиты представляют собой пористые кристаллы, поэтому структура микропор цеолитов определена с высокой точностью, адсорбционные свойства их являются физическо-химическими константами, которые можно вычислить теоретически на основании расчета потенциальной энергии взаимодействия адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент в цеолитах. Эти данные представляют большой интерес для развития теории адсорбционных сил и межмолекулярных взаимодействий. Однако расчет потенциальной энергии адсорбции затруднен из-за сложности кристаллической структуры и потенциального поля в каналах цеолитов.

ABSTRACT

Differential heats of benzene adsorption in LiLSX zeolite at 303K have been measured by means of adsorption calorimetry. Zeolites are porous crystals, so the micropore structure of zeolites is determined with high accuracy, their adsorption properties are physical-chemical constants, which can be calculated theoretically based on the calculation of the potential interaction energy adsorbate-adsorbate and adsorbate-adsorbent in zeolites. These data are of great interest for the development of the theory of adsorption forces and intermolecular interactions. However, the calculation of the potential energy of adsorption is difficult due to the complexity of the crystal structure and the potential field in the zeolite channels.

Ключевые слова: Дифференциальные теплоты, цеолит LiLSX, бензол, адсорбционная калориметрия.
Keywords: Differential heats, LiLSX zeolite, benzene, adsorption calorimetry.

Введение. Цеолиты типа LiLSX являются интересными объектами для научных исследований: они представляют собой пористые тела, характеризующиеся определенной структурой скелета и регулярной геометрией пор (внутрикристаллических полостей и каналов). Важной особенностью цеолитов является возможность варьирования химического состава кристаллов и геометрических параметров (формы и размеров) внутрикристаллических пор, т.е. возможность их структурного и химического модифицирования, что можно осуществлять либо варьируя условия прямого синтеза цеолитов, либо изменяя химический состав кристаллов цеолитов одного и того же структурного типа.

Благодаря сравнительной легкости химического модифицирования цеолитов появляются широкие возможности для осуществления контролируемых изменений структуры и свойств кристаллов. Это обстоятельство делает цеолиты весьма удобными объектами для исследования адсорбционных равновесий, природы адсорбционных взаимодействий, механизма и кинетики каталитических реакций, молекулярно-ситовых эффектов, диффузии молекул в тонких порах контролируемых размеров [1, Р. 10-30].

Неослабевающий интерес к структурным исследованиям цеолитов стимулируется тем, что они широко используются в химической технологии. Регулярная структура цеолитов может быть легко модифицирована, позволяя получить большой набор катализаторов пригодных для различных реакций. Природа кислотных и основных центров и распределение литиевых и натриевых катионов в цеолитовой матрице относится к наиболее важным проблемам химии поверхности.

В наших предыдущих исследованиях изучалась адсорбция бензола на цеолитах X и Y типа, состоящих из катионов Na^+ и Li^+ [2, Р.72-75; 3, С.87-85; 4, С.42-45; 5, С.43-45].

Исследовать энергетику, строение и локализацию вне решеточных ион-молекулярных кластеров в наноструктурированном цеолите LiLSX.

Методы и материалы. Для осушки и очистки аммиака его пропускали через колонку с цеолитом. Дифференциальные мольные адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции бензола в цеолите LiLSX были проведены на приборе, описанном в [10; Р.423-430]. Растворенные газы удалялись замораживанием адсорбтива с последующей откачкой.

Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило на порядок увеличить точность измерения теплот адсорбции. Калориметр позволяет измерять теплоту, выделяющуюся в течение неограниченного времени. Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволившей проводить адсорбционные измерения и дозировку адсорбата с большой точностью.

Результаты и обсуждение. На рисунке-1 представлены дифференциальные теплоты адсорбции Q_d бензола в LiLSX при 303K. Прерывистая линия - теплота конденсации бензола при 303K ($\Delta H_v =$ кДж/моль). Первый высокоэнергетический фрагмент на кривой Q_d начинается с ~ 110 кДж/моль и уменьшается до 83 кДж/моль при 0,29 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$ Далее Q_d образует две ступеньки от 82,76 до 82,58 кДж/моль, в интервале адсорбции от 0,3 до 1,2 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$ Дальнейшая адсорбция сопровождается образованием хорошо определяемых ступенек протяженностью 4,0 в интервале N 1,24 до 5,24 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$ с Q_d , меняющейся от 82,58 до 85,92 кДж/моль соответственно. Последняя секция N простирается от 5,4 до 5,83 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$ Моделирование системы бензол/цеолит указывает на то, что пятую молекулу бензола можно расположить в 12-ти членном кислородном окне, разделяющем суперполости друг от друга (позиция W). Данная позиция неоднократно обсуждалась для цеолитов с катионами Na^+ в цеолитах X и Y [6, Р.279; 7, Р.3037]. В случае литиевого цеолита половина бензола в позиции W сохраняет координацию к катиону, другая нет.

В соответствии с особыми точками на кривой, калориметрические данные были разбиты на 12 фрагментов: 0-0,29 (I фрагмент), 0,29-0,74 (II), 0,74 -1,23 (III), 1,23-1,7 (IV) 1,7-2,1(V), 2,1-2,7(VI), 2,7-3(VII), 3-3,5 (VIII), 3,5- 4 (IX), 4-4,5 (X), 4,5-5,24 (XI), завершает кривую небольшой отрезок в интервале 5,24-5,83 (XII) $\text{C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я. Всего каждая суперполость ($1/8$ э.я.) цеолита LiLSX адсорбирует 5,83 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$

Согласно [8 Р. 135-139.] распределение катионов в структуре цеолита следующее: 4 катиона на $1/8$ элементарной ячейки ($1/8$ э.я.) располагаются в позиции SI' (у шестичленных колец, связывающих кубооктаэдры и гексагональные призмы), 4 катиона на $1/8$ э.я. располагаются в позиции SII (в шестичленных кольцах, связывающих кубооктаэдры и большие полости) и остальные 4 катиона на $1/8$ э.я. располагаются в позиции SIII' (у четырехчленных колец большой поло-

сти). Всего на 1/8 э.я. или большую полость приходится 12 катионов или в пересчете на элементарную

ячейку 96 катионов. Как видно из состава цеолиты имеют очень высокую плотность заряда.

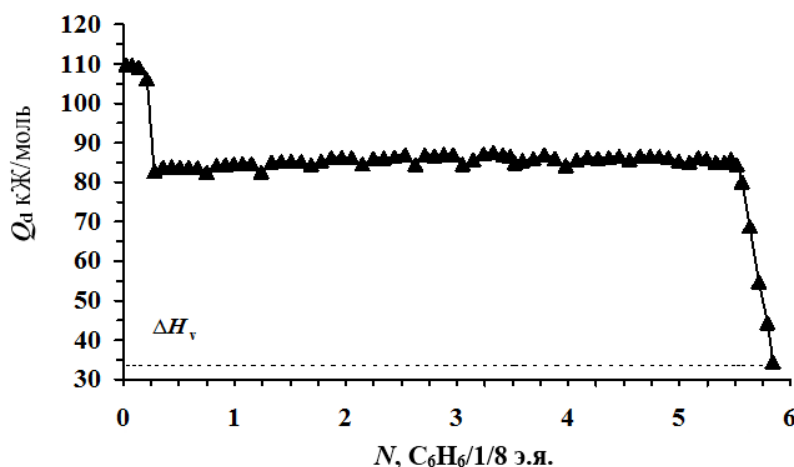


Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiLSX при 303 К. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации бензола при 303 К.

Поскольку содалитовые полости с диаметром входного шестичленного кислородного окна $\sim 0,25$ нм не доступны для относительно крупной молекулы бензола, то мы исключаем из рассмотрения центры адсорбции в этих полостях. Следовательно, адсорбция, протекает в суперполостях. Высокоэнергетическую область (до $a=0,29$ $C_6H_6/(1/8)$ э.я.) относим к адсорбции на катионах Li^+ , находящихся в суперполостях в позиции SIII'. Эти открытые позиции более доступны для адсорбирующихся молекул и поэтому имеют наибольшую энергию специфического взаимодействия, достигающей до 110 кДж/моль. Секции II и III завершают адсорбцию бензола на катионах Li^+ в позиции SIII'. Далее до 5,24 $C_6H_6/(1/8)$ э.я. (IV, V, VI, VII, VIII, XI, X, XI) адсорбция 4 молекул бензола протекает на катионах в позиции SII, число которых 4 (5,24-1,24) на суперполость. Наконец, XII секция, где адсорбируется еще 0,59 $C_6H_6/(1/8)$ э.я. Наиболее вероятная локализация адсорбированных молекул бензола на катионах в позиции SIII' - 12-членные входные в суперполость окна. Блокируется только одно окно второе остается свободным или частично свободным, как в нашем случае, 0,59 $C_6H_6/(1/8)$ э.я., блокируется бензолом. Четыре молекулы адсорбируются в позиции SII. Эти комплексы тетраэдрически располо-

жены в суперполости. Экстраполяция кривой Q_d к нулевому заполнению отсекает на оси теплоту адсорбции бензола в микропорах LiLSX, состоящая из адсорбции на катионах Li^+ и дисперсионного взаимодействия бензола со стенками полостей. Теплоты адсорбции бензола с Li^+ в позиции SIII' и SII при нулевом заполнении составляет 113 и 85 кДж/моль. Для выделения энергии ион-квадрольного взаимодействия из общей энергии адсорбции вычитаем энергию адсорбции бензола на безкатионном цеолите US-Y, равную 38 кДж/моль [9, P.204]. Вклад энергии ион-квадрольного взаимодействия на катионе в позиции SIII' составляет 75 кДж/моль, а на катионе SII - 47 кДж/моль.

Заключение. Теплоты адсорбции бензола с Li^+ в позиции SIII' и SII при нулевом заполнении составляет 113 и 85 кДж/моль соответственно. Вклад энергии ион-квадрольного взаимодействия в общую энергию составляет 75 и 47 кДж/моль соответственно. Дифференциальные теплоты адсорбции имеют 12 фрагментов, соответствующих формированию мономерных комплексов бензола с катионами Li^+ в позиции SII (четыре фрагмента) и SIII' (один фрагмент). Всего каждая суперполость (1/8 э.я.) цеолита LiLSX адсорбирует 5,83 $C_6H_6/э.я.$

Список литературы:

1. 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, // U. Chem. Journal, 2007, #6, pp 10-30.
2. Abdurakhmonov Eldor, Rakhmatkariev Gairat, Rakhmatkarieva Firuza, Ergashev Oybek. Adsorption-microcalorimetric investigation of benzene condition and distribution in the zeolite LiY// Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. January – February № 1–2, 2018, pp.72-76.
3. Г.У. Рахматкариев, Э.Б. Абдурахмонов, Ф.Г. Рахматкариев, Т.Д.Абдулахаев Энергетика адсорбции паров бензола в цеолите LiX// Композиционные материалы. 2018. № 3. С.87-89.
4. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Термодинамика адсорбции паров бензола в цеолите NaX// Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) #6(63), 2019 с.42-45

5. Г.У. Рахматкариев, Э.Б. Абдурахмонов, Ф.Г. Рахматкариев Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaY // Химия и химических технологии 2015 й. №3, 43-45 б.
6. C.L.Angell, M.V. Howell. J Colloid Inter. Sci.1968. V.28. P.279.
7. B.Coughlan, W.M. Carroll, P. O'Malley, J. Nunan. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V.177. P.3037.
8. J. Plevert, F.Di Renzo, F. Fajula, G. Chiari. 12th International zeolite conference. 1999, Material research society. P. 135-139.
9. Schirmer W., Thamm H., Stach H., Lohse U. The properties and Applications of Zeolites//J.Chem.Soc.(Lond.) Spec.Publ. 33, 1979. - P.204.
10. U. Rakhmatkariev. Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry // Clays and Clay Minerals. -2006. -Vol. 54. -P. 423-430.