ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 536.658: 541.183

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА В ЦЕОЛИТЕ NaX

*Рахматкариева Фируза Гайратовна**доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории**«Металлургические процессы и материалы»**Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан**Абдурахмонов Элдор Баратович**кандидат химических наук (PhD), старший научный сотрудник лаборатории**«Металлургические процессы и материалы»,**Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан*DOI: [10.31618/ESU.2413-9335.2019.5.63.174](https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.5.63.174)

АННОТАЦИЯ

Исследование адсорбции молекул разного геометрического и электронного строения цеолитами различного состава и структуры представляет большой интерес для изучения влияния на адсорбцию химической природы поверхности адсорбентов. Цеолиты представляют собой пористые кристаллы, поэтому структура микропор цеолитов определена с высокой точностью, адсорбционные свойства их являются физико-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.

ANNOTATION

The study of molecules adsorption of different geometric and electronic structure by zeolites of different composition and structure is of great interest to study the effect on the adsorption of chemical nature of adsorbents surface. 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: Изотерма, дифференциальные теплоты, цеолит NaX, бензол, адсорбционная калориметрия

Keywords: Isotherm, differential heats, NaX zeolite, benzene, adsorption calorimetry

Введение. Все цеолиты типа фожазит проявляют высокую адсорбционную активность в процессах осушки и очистки углеводородов, а также каталитическую активность в процессах нефтехимии и нефтепереработки [1]. В качестве зондовой молекулы для исследования адсорбционных центров и особенностей пористой структуры цеолита NaX выбран бензол. В процессе исследования получены мольные дифференциальные термодинамические характеристики важнейших адсорбционных систем, моделируемых или используемых непосредственно в нефтеперерабатывающей промышленности. Проведена корреляция между молекулярной структурой и термодинамическими характеристиками для установления числа, силы и локализации адсорбционных центров в фожазите, механизма адсорбции ароматической молекулы,

природы межмолекулярных взаимодействий, конформации и состояния адсорбционных кластеров, а также изучена термокинетика адсорбции.

Объекты и методы исследования. В работе использована прецизионная адсорбционно-калориметрическая установка, которая, помимо мольных термодинамических характеристик дает наиболее полную информацию о физической, химической, кристаллохимической природе поверхности адсорбента, а также о механизме и термокинетике адсорбции и состояния адсорбата в матрице адсорбента [2,3].

Результаты и их обсуждение. В данной работе исследована адсорбция бензола в цеолите NaX при температуре 303K. На рис. 1. представлена изотерма адсорбции бензола в цеолите NaX.

Рис.1. Изотерма адсорбции бензола в цеолите NaX при 303K. 1- экспериментальные данные и 2 - рассчитанные с использованием теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Изотерма адсорбции бензола в цеолите NaX (рис.1.) удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор [4]:

$$N = 2,861 \exp[-(A/31,54)^{15}] + 1,01 \exp[-(A/31,07)^{39}] + 1,1 \exp[-(A/10,24)^1],$$

где N – адсорбция в микропорах в $C_6H_6/(1/8)$ э.я., а $A = RT \ln(p^0/p)$ является адсорбционной энергией в кДж/моль.

При 4 $C_6H_6/(1/8)$ э.я., изотерма выпуклая и простирается до очень низких значений относительного давления P/P^0 . Эта область соответствует прочной адсорбции бензола на катионах в позициях SIII' и SII. Завершающий этап адсорбции характеризуется быстрым ростом давления и насыщением цеолита NaX бензолом.

Рис.2. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите NaX при 303K. Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации бензола при 303K.

Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в NaX при 303K представлены на рисунке 2. 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 9 фрагментов: 0 – 0.31 (I фрагмент), 0.31 – 0.91 (II), 0.91 – 1.54 (III), 1.54 – 2.2 (IV), 2.2 – 2.8 (V), 2.8 – 3.64 (VI), 3.64 – 4.17 (VII) и 4.17 – 4.53 (VIII) 4.53 – 4.88 (IX) $C_6H_6/(1/8)$ э.я. Всего каждая суперполость (1/8 э.я.) адсорбирует 4.88 $C_6H_6/(1/8)$ э.я.

Расселение катионов в суперполостях (1/8 э.я.) исходного NaX следующее: 4 катиона Na^+ в позиции SI' (в содалитовой полости), 4 катиона в позиции SII , остальные 2,75 катионов Na в позиции SIH' , обе позиции в суперполости.

Первый и второй высокоэнергетические фрагменты на кривой Q_d с теплотой, меняющейся от 98 кДж/моль до 80 кДж/моль (I) и от 81.3 до 83 кДж/моль (II) отнесены к адсорбции бензола на катионах Na в позиции SIH' . Далее адсорбция 4 молекул бензола (III, IV, V, VI, VII, VIII ступени, а от 0.85 до 4.85 $C_6H_6/(1/8)$ э.я.) протекает на катионах Na^+ в позиции SII , число которых также четыре на каждую суперполость. Секция VIII завершает адсорбцию бензола на SIH' и доводит ее до 1 молекулы бензола на суперполость. Адсорбция еще 0.35 $C_6H_6/(1/8)$ э.я. (IX секция) происходит в вакантном двенадцатичленном окне NaX. Прохождение

кривой через максимум в этой и предыдущей сериях, по нашему мнению, вызвано переориентацией бензола в полостях цеолита с целью создания более плотно упакованных молекул.

Экстраполяция кривой Q_d к нулевому заполнению отсекает на оси теплоту адсорбции бензола в микропорах NaX, состоящую из адсорбции на катионах Na^+ и дисперсионного взаимодействия бензола со стенками полостей. 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 на катионе в позиции SIH' составляет 62 кДж/моль, а на катионе SII 36 кДж/моль.

Что касается молекул бензола, адсорбированных на катионах в позиции SIH' , то наиболее вероятная его локализация-это 12-членное входное в суперполость окно. Причем блокируется только одно окно, второе остается свободным или частично, как в нашем случае 0.35 $C_6H_6/(1/8)$ э.я., блокируется бензолом.

Используя прецизионные значения изотермы и дифференциальных теплот адсорбции, рассчитали дифференциальную мольную энтропию адсорбции (ΔS_d) бензола NaX по уравнению Гиббса-Гельмгольца, $\Delta S_d = - (Q_d - \Delta_v H) / T - R \ln (p/p^o)$ (рис. 3.), где p^o - давление паров бензола при насыщении, p^o (303K) = 4,24 кПа.

Рис.3. Дифференциальная энтропия адсорбции бензола в цеолите NaX при 303K. Энтропия жидкого бензола принята за нуль. Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия.

Энтропия адсорбции отложена от энтропии жидкого бензола при измеряемой температуре. Почти вся кривая расположена ниже уровня энтропии жидкого бензола. Кривая начинается с низких отрицательных значений (-76.68 Дж/моль*К) и растет до -53.23 Дж/моль*К при 0.31 $C_6H_6/(1/8)$ э.я. Далее наблюдается медленное снижение до -115 Дж/моль*К. При насыщении кривая резко растет в положительную область. Интегральная энтропия заметно ниже энтропии жидкого бензола и близка к

энтропии кристаллического бензола. Это обстоятельство свидетельствует о том, что состояние молекул бензола в цеолите NaX близко к твердopodobному.

Время установления адсорбционного равновесия бензола в цеолите NaX (рис.4.) при малых заполнениях замедлено (6-4 часа). При заполнении от 4.53 $C_6H_6/(1/8)$ э.я. до 4.88 $C_6H_6/(1/8)$ э.я. кривая проходит через максимум (2-1 час).

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

Замедление в конце процесса, по-видимому, связано с трудностью продвижения крупных молекул бензола через почти заполненные каналы и перекрестья цеолита NaX [5].

Заключение.

Теплоты адсорбции бензола с Na^+ в позиции SIII' и SII при нулевом заполнении составляет 100 и 80 кДж/моль соответственно. Вклад энергии ион-квадрупольного взаимодействия в общую энергию составляет 62 и 36 кДж/моль. Изотерма адсорбции бензола в цеолите NaX удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор. Состояние молекул бензола в цеолите NaX близко к твердopodobному. Время установления адсорбционного равновесия бензола в цеолите NaX при малых заполнениях замедлено (6-4 часа).

Список литературы:

1. G.U. Rakhmatkariev, F.G. Rakhmatkarieva, V.Guro. Adsorption of Carbon Oxysulphide by Synthetic Zeolite NaX in a Wide Range of Equilibrium

Pressures and Temperatures // *AASCIT Journal of Nanosceince*, 2016; №2(1): P. 1-5.

2. G. Rakhmatkariev, Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry, *Clays and Clay Minerals*, 2006, vol. 54, pp. 423-430.

3. 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, // *U. Chem. Journal*, 2007, #6, pp 10-30.

4. Рахматкариев Г.У., Исириян А.А. Полное описание изотермы адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор //Изв.АН СССР, Сер.хим. -1988. -№11. -С.2644-2645.

5. Abdurakhmonov Eldor, Rakhmatkariev Gairat, Rakhmatkarieva Feruza, Ergashev Oybek// *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. January – February № 1–2, 2018, pp.72-76.