KIMYO

UDK: 544.723.21 **DOI: 10.56292/SJFSU/vol29_iss2/a134**

Cu^{2+}ZSM-5 SEOLITIDA TOLUOL ADSORBSIYASINING DIFFERENSIAL ISSIQLIKLARI VA ENTROPIYASI

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ И ЭНТРОПИЯ АДСОРБЦИИ ТОЛУОЛА НА ЦЕОЛИТЕ Cu^{2+}ZSM-5

DIFFERENTIAL HEATS AND ENTROPY OF TOLUENE ADSORPTION ON ZEOLITE Cu^{2+}ZSM-5

Бахронов Хаёт Нурович[1], Эргашев Ойбек Каримович[2], Эсонкулова Назирахон Махмудовна[3], Рахматкариева Фируза Гайратовна[4], Абсалямова Ильмира Ильдаровна[5]

[1]Бахронов Хаёт Нурович – доктор химических наук, доцент, Ташкентский Университет Информационных Технологии имени Мухаммада ал-Хоразмий

[2]Эргашев Ойбек Каримович – доктор химических наук, профессор, Наманганский Инженерно-Технологический Институт

[3]Эсонкулова Назирахон Махмудовна – базовый докторант, Наманганский Инженерно-Технологический Институт

[4]Рахматкариева Фируза Гайратовна – доктор химических наук, старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУЗ

[5]Абсалямова Ильмира Ильдаровна – ассистент, Ташкентский Университет Информационных Технологии имени Мухаммада ал-Хоразмий

Аннотация

В данной статье представлены результаты дифференциальные теплоты и энтропия адсорбции толуола в цеолите CuZSM-5. Для измерений дифференциальной теплоты адсорбции использовалась система, состоящая из универсальной высоковакуумной адсорбционной установки и соединенного с ней дифференциального модифицированного микрокалориметра типа Тиана-Кальве ДАК-1-1А, дающая непосредственно количественную и качественную характеристики природы и сил адсорбционного взаимодействия. Найдена корреляция между адсорбционно-энергетическими характеристиками и выявлен молекулярный механизм адсорбции толуола в цеолите CuZSM-5 во всей области заполнения. Толуол, адсорбированный в цеолите CuZSM-5, располагается в первой координационной сфере с катионом Cu^{2+}, образуя двухмерные комплексы. Установлено, что плотность заряда существенно влияет на механизм, энергетику адсорбции и на количество адсорбированных молекул. Определено, что средняя мольная энтропия адсорбции толуола в цеолите CuZSM-5 указывает на то, что подвижность молекул толуола в цеолите ниже жидкой фазы и близка к подвижности твердой фазы, что указывает на сильное торможение подвижности молекул толуола на катионах.

Annotasiya

Ushbu maqolada CuZSM-5 zeolitida toluol adsorbsiyasining differentsial issiqliklari va entropiyasi natijalari keltirilgan. Adsorbsiyaning differentsial issiqligini o'lchash uchun biz universal yuqori vakuumli adsorbsion qurilma va unga ulangan Tiana-Calve tipidagi DAK-1-1A differentsial modifikatsiyalangan mikrokalorimetrdan iborat tizimdan foydalandik, bu esa to'g'ridan-to'g'ri adsorbsion o'zaro ta'sirning tabiati va kuchlarining ham miqdoran va ham sifatan tavsiflarini beradi. Adsorbsion-energiya xarakteristikalari o'rtasidagi bog'liqlik aniqlandi va butun to'ldirish maydonida CuZSM-5 zeolitida toluol adsorbsiyasining molekulyar mexanizmi aniqlandi. CuZSM-5 zeolitida adsorbsiyalangan toluol Cu^{2+} kationi bilan birinchi koordinatsion sferada joylashib, dimer komplekslarni hosil qiladi. Zaryad zichligi adsorbsiya mexanizmiga, energiyasiga va adsorbsiyalangan molekulalar soniga sezilarli ta'sir ko'rsatishi aniqlandi. CuZSM-5 seolitida toluol adsorbsiyasining o'rtacha molyar entropiyasi seolitdagi toluol molekulalarining harakatchanligi suyuq fazadan past bo'lishini va qattiq fazaning harakatchanligiga yaqin ekanligini ko'rsatadi, bu esa toluol molekulalarining harakatchanligi kuchli tormozlanganligidan dalolat beradi.

Abstract

This article presents the results of differential heats and entropy of adsorption of toluene in CuZSM-5 zeolite. For measurements of isotherms and differential heat of adsorption, a system consisting of a universal high-vacuum adsorption unit and an attached differential modified Tian-Calve microcalorimeter DAC-1-1A was used to provide direct quantitative and qualitative characteristics of the nature and forces of adsorption interaction. The correlation between the adsorption-energy characteristics was found and the molecular mechanism of toluene adsorption in CuZSM-5 zeolite in the whole filling region was revealed. Toluene adsorbed in CuZSM-5 zeolite is located in the first coordination sphere with Cu^{2+} cation, forming two-dimensional complexes. It was found that the charge density significantly affects the mechanism, the energy of adsorption and the number of adsorbed molecules. It was determined that the average molar entropy of toluene adsorption in CuZSM-5 zeolite

indicates that the mobility of toluene molecules in zeolite is below the liquid phase and close to that of the solid phase, indicating that the mobility of toluene molecules on cations is strongly inhibited.

Kalit so'zlar: *seolit, silikalit, adsorbsiya, adsorbsion markazlar, issiqlik, entalpiya, erkin energiya, entropiya, mikrokalorimetr, toluol.*

Ключевые слова: *цеолит, силикалит, адсорбция, адсорбционные центры, теплота, энтальпия, свободная энергия, энтропия, микрокалориметр, толуол.*

Key words: *zeolite, silicalite, adsorption, adsorption centers, heat, enthalpy, free energy, entropy, microcalorimeter, toluene.*

ВВЕДЕНИЕ

В мире адсорбенты, полученные из природного сырья синтетическим путем, широко изучаются и используются в промышленности, строительстве, сельском хозяйстве и других областях [1–11].

Явление адсорбции паров и газов лежит в основе многих химических и биологических процессов и интерес исследователей долгое время определялся необходимостью решения чисто практических задач. Исследование энергии адсорбции газов и паров имеет первостепенное значение не только для понимания интересных явлений и ценных в практическом отношении процессов, протекающих на различных синтетических цеолитах, но и для накопления, систематизации и стандартизации важнейших термодинамических характеристик гетерогенных систем, одним из компонентов которого является цеолит.

Природные и синтетические цеолиты нашли широкое применение в качестве адсорбентов. Синтетические цеолиты – алюмосиликатные, микропористые адсорбенты, обладающие не только высокой избирательной адсорбцией, но и способностью разделять вещества, с разными размерами, формами молекул адсорбатов. Они отличаются строго кристаллическим строением и большой удельной поверхностью. Поры цеолита представляют собой сферические полости, соединенные каналами. В настоящее время промышленные предприятия выпускают цеолиты разных марок, отличающиеся катионами и размерами пор. Наибольшее практическое применение получили цеолиты, типа А, Х и ZSM-5.

Наиболее широко цеолиты используются в газонефтехимии, ионном обмене (очистка и смягчение воды), адсорбции и разделении паров и газов и удалении примесей (в частности, экологически и биологически опасных) из газов и растворов. Помимо этого, цеолиты находят все более широкое применение в экологии, сельском хозяйстве, животноводстве, бумажной промышленности и строительстве [12].

Предполагаемые новые области применения цеолитов, описанные в литературе, включают: молекулярную электронику, квантовые точки/цепи, цеолитные электроды, батареи, нелинейно-оптические материалы и химические сенсоры. В последнее время появились сведения о исследованиях, связанные с использованием цеолитов в качестве материалов с низкой диэлектрической постоянной для микропроцессоров [13-14].

В настоящее время в мире одним из востребованных материалов для селективной адсорбции и разделения являются нанопористые молекулярные сита – цеолиты. Они представляют большой интерес из-за возможности регулировать их текстуру (размер и архитектуру пор), химические свойства (соотношение Si/Al) и природу вне решёточных катионов, которые влияют на адсорбционные и каталитические свойства кристаллических материалов, регулируемых структурой, числом и природой, содержащихся в них активных центров. 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.

Одним из высокоэффективными катализаторами различных процессов в нефтехимии и нефтеперерабатывающей промышленности являются катализаторы типа ZSM-5. По этому все стороннее изучение физико-химических и особенно энергетических характеристик цеолитов типа ZSM-5 имеет большое теоретическое и практическое значение. Энергетические характеристики, благодаря строгой определенности химического состава и кристаллической структуры цеолитов, должны хорошо воспроизводиться и их можно применять в практических расчетах или теоретических обсуждениях. Однако, до сих пор неясен ряд вопросов специфики строения цеолитов, в особенности, относящиеся к проблеме расселения активных центров, механизма адсорбции полярных и неполярных молекул, природы и участия дефектов в адсорбции. Решение этих вопросов имеет решающее значение для успешного применения адсорбентов и

направленного регулирования их свойств, а также дает возможность исследования и установления общих закономерностей адсорбции и катализа.

Толуол является единственным ароматическим углеводородом, адсорбция которого не вызывает изменения размеров решетки цеолита. При адсорбции ароматических углеводородов влияние размеров молекул наиболее важны, чем их природа и адсорбция всех ароматических углеводородов, больших толуола, вызывая уменьшение постоянных решетки **a** и **c** и увеличение постоянной **b** [15].

Имеется большое число данных по адсорбции веществ в цеолитах типа пентасил, которые были получены различными физико-химическими методами исследования [16-22]. Примененный в данной работе адсорбционно-калориметрический метод позволяет раскрыть механизм адсорбционных процессов, протекающих на адсорбентах и катализаторах.

Дифференциальные теплоты адсорбции вместе с другими дифференциальными адсорбционно-энергетическими характеристиками (энтальпия, свободная энергия и энтропия) наиболее полно характеризуют физическую, химическую, кристаллохимическую и геометрическую природу поверхности адсорбента и позволяет изучать адсорбционные явления на молекулярно-структурном уровне.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерений изотерм и дифференциальных теплоты адсорбции использовалась система, состоящая из универсальной высоковакуумной адсорбционной установки и соединенного с ней теплопроводящего дифференциального микрокалориметра типа Тиана-Кальве, ДАК-1-1А, обладающий высокой точностью и стабильностью. Чувствительность калориметра прибора чрезвычайно велика и надежность большая (он позволяет измерять тепловую мощность порядка 0,2 мкВт). Его можно с уверенностью употреблять для измерения теплоты процессов практически неограниченной продолжительности. Калориметр позволяет получать термокинетику процесса исследуемых адсорбционных систем, что очень важно для выяснения механизма адсорбции.

Несмотря на внешние изолирующие оболочки, он не адиабатичен, так как теплота, выделяющаяся в нем, вводится из калориметрической камеры по мере ее выделения и рассеивается в большом металлическом блоке. Хотя температура калориметрической камеры изменяется незначительно, прибор нельзя назвать строго изотермическим; в нем обнаруживаются небольшие изменения температуры, которые неизбежны и служат основой измерений.

Адсорбционно-калориметрический метод, использованный в данной работе, позволяет получить высокоточные мольные термодинамические характеристики, а также раскрыть детальные механизмы адсорбционных процессов, протекающих на адсорбентах и катализаторах. Адсорбционные измерения и дозировка адсорбата проводились с помощью универсальной высоковакуумной адсорбционной установки. Установка позволяет осуществлять дозировку адсорбата как газо-объемным, так и объемно-жидкостным методами. Для измерения равновесных давлений мы использовали мембранный манометр BARATRON B 627.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованный нами цеолит ZSM-5 содержит поливалентный катион Cu^{2+} (0,3 ммоль/г), который значительно меньше по размеру, чем Na^{+}. Состав элементарной ячейки Cu^{2+}ZSM-5-$Cu_{1,72}[(SiO_2)_{96,63}(AlO_2)_{3,37}]$, содержание катионов Cu^{2+} составляет в среднем ~1,72/э.я. Содержание катионов меди, согласно химическому составу ЭЯ, составляет 0,3 ммоль/г.

В данной работе изучены дифференциальные теплоты и энтропия адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5 (Si/Al=27,5) при температуре 303 К. Перед началом опыта адсорбент откачивали при температуре 723 К в течение 10 часов до высокого вакуума (10^{-5} мм.рт.ст.).

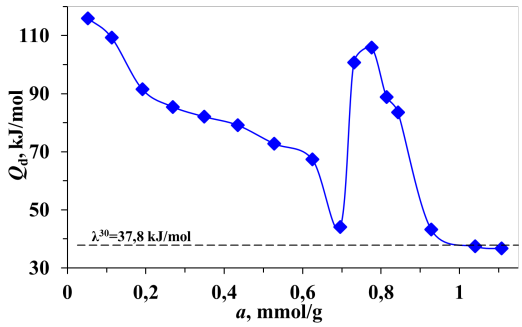


Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции толуола на цеолите Cu^{2+}ZSM-5. Горизонтальная штриховая линия теплота конденсации.

Дифференциальные теплоты адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5 представлены на рисунка 1. Теплоты адсорбции толуола имеют довольно сложный вид. Из рисунка 2 видно, что теплоты адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5 с ростом заполнении меняется ступенчато. Начальная теплота адсорбции (без учета адсорбции на примесном центре) равна 116 кДж/моль. В зависимости от заполнения адсорбции, энтальпия образует

ступеньку и снижается от 116 кДж/моль до ~84 кДж/моль при адсорбции 0,3 ммоль/г. Содержание катионов меди, согласно химическому составу ЭЯ, составляет 0,3 ммоль/г, т.е. падение теплоты от 116 кДж/моль до 84 кДж/моль при адсорбции 0,3 ммоль/г связанного с адсорбцией одной молекулы толуола на одном катионе Cu^{2+}. Количество высокоэнергетической адсорбированной толуола соответствует схеме $1C_6H_5CH_3:Cu^{2+}$. С увеличением адсорбции идет формирование комплексов катионов Cu^{2+} с двумя молекулами толуола с уменьшением теплоты от 84 кДж/моль до 70 кДж/моль при адсорбции 0,6 ммоль/г, т.е. образует $2C_6H_5CH_3:Cu^{2+}$.

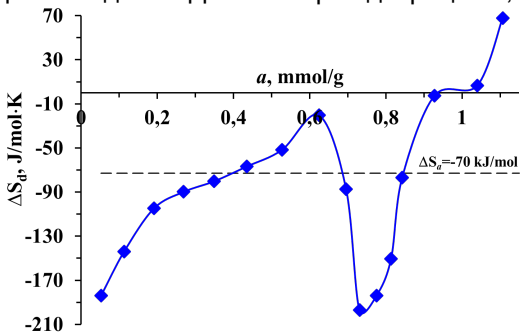


Рисунок 2. Энтропия адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5.

Далее адсорбция протекает в зигзагообразных (вторая ступень) и в прямых (третье ступень) каналах цеолита, т.е. части, где нет катионов Cu^{2+}, поскольку по уровню теплот адсорбции они соответствуют теплотам адсорбции толуола в этих каналах (многочисленные данные теплот адсорбции бензола на различных катионных формах цеолита ZSM-5 и силикалите).

Учитывая, что дисперсионный потенциал в зигзагообразных каналах выше, можно предположить, что вначале адсорбция протекает в зигзагообразных каналах.

После зигзагообразных толуол адсорбируется в прямых каналах. Причиной завышенных теплот при высоких заполнениях, по-видимому, являются катионы меда, с которыми толуол может взаимодействовать за счет индукционного эффекта.

Соответствующая энтропийная диаграмма приведена на рисунка 2. Как видно, ΔS_d существенно ниже энтропии жидкого толуола. Следовательно, термодинамика адсорбции определенно указывает на сильно локализованный характер адсорбированного толуола на Cu^{2+}ZSM-5. ΔS_d постепенно увеличивается от -185 Дж/К·моль до максимального значения -20 Дж/К·моль при адсорбции 0,3 ммоль/г. Энтропия также подтверждает сильное взаимодействие толуола с катионом Cu^{2+} до заполнения 0,3 ммоль/г, также как и в теплотах адсорбции, т.е. сильное взаимодействие толуола с катионом Cu^{2+} в соотношении 1:1. Далее ΔS_d меняется волнообразно и резко поднимается до энтропии жидкого толуола при заполнении 1,11 ммоль/г.

ВЫВОДИ

Проведены калориметрические исследования адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5. Получены дифференциальные теплоты и рассчитаны энтропия адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5. Найдена корреляция между адсорбционно-энергетическими характеристиками и выявлен молекулярный механизм адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5 во всей области заполнения. Толуол, адсорбированный в цеолите Cu^{2+}ZSM-5, располагается в первой

координационной сфере с катионом Cu^{2+}, образуя димерные комплексы. Теплота адсорбции коррелирует с числом катионов меди в структурах цеолита. Во второй координационной сфере адсорбции толуола не наблюдалось. Показано, что адсорбционные свойства цеолитов ZSM-5 зависят от типа катиона, а также от строения фрагментов структуры цеолита типа ZSM-5. Установлено что, плотность заряда существенно влияет на механизм, энергетику адсорбции и на количество адсорбированных молекул. В целом энтропия расположена ниже энтропии жидкого толуола. Энтропийная диаграмма показывает сильное дисперсионное взаимодействие адсорбат-адсорбент. Определено, что средняя мольная энтропия адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5, указывает на то, что в цеолите подвижность молекул бензола ниже жидкой фазы и близка к подвижности твердой фазы, что указывает на сильное торможение подвижности адсорбированного толуола на катионах.

REFERENCES

1. R. Eshmetov, D. Salikhanova, D. Jumaeva, I. Eshmetov, D. Sagdullaeva, J. Chemical Technology and Metallurgy, 57(4), (2022)

2. D. Jumaeva, O. Toirov, Z. Okhunjanov, U. Raximov, R. Akhrorova, J. of Chemical Technology and Metallurgythis, №58(2), (2023)

3. D. Jumayeva, I. Eshmatov, B. Jumabaev, A. Agzamkhodjayev, J. of Chemical Technology and Metallurgythis, №51 (2016)

4. D. Juraevna, U. R. Yunusjonovich, O. E. Karimovich, J. of Chemical Technology and Metallurgy, №57 (2022)

5. N. S. Khudayberganova, A. Rizaev, E. B. Abduraxmonov, Adsorption properties of benzene vapors on activated carbon from coke and asphalt (E3S Web of Conferences 264, 01022 (2021) CONMECHYDRO – 2021)

6. F. G. Rakhmatkarieva, O. K. Ergashev, O. Davlatova, M. X. Kokhkharov, M. Khudoyberganov, E. B. Abdurakhmonov, T. D. Abdulkhaev, NaITA energy in molecular sieve guest-guest interactions energetics of host-guest interactions in NaITA molecular electrics, Journal of Physics: Conference Series 2388 (2022) 012175. IOP Publishing APITECH-IV-2022

7. M. I. Karabayeva, S. R. Mirsalimova, D. S. Salixanova, S. V. Mamadaliyeva, S. S. Ortikova, Khimiya Rastitel'nogo Syr'yathis, №1(2022)

8. M. S. Khudoyberganov, F. G. Rakhmatkarieva, E. B. Abdurakhmonov, I. Tojiboeva, Kh. Tadjieva, Thermodynamics of Water Adsorption on Local Kaolin Modified Microporous Sorbents (AIP Conference Proceedings 2432, 2022)

9. А. Р. Каримова, А. Р. Давлетшин, Ю. А. Хамзин, М. У. Имашева, Башкирский химический журнал, Том 25, № 4 (2018)

10. N. Abdullayev, M. Kodirkhonov, O. Ergashev, I. Sapaev, Absorption of Ag^{+} ions on polymer membranes based on chitosan and Na- carboxymethylcellulose, International Conference on Problems and Perspectives of Modern Science (ICPPMS-2021), Tashkent, (AIP Conference Proceedings 2432, 2022)

11. Н. Абдуллаев, М. Қодирхонов, О. Эргашев, Научный журнал Universum: химия и биология, №10 (2021)

12. A. Chatterjee, T. Iwasaki, T. Ebina, H. Tsuruya, T. Kanougi, Y. Oumi, M. Kubo, A. Miyamoto, Appl. Surf. Sci., V.130-132 (1998).

13. Z. Wang, A. Mitra, H. Wang, L. Huang, Y. Yan, Adv. Mater., 13 (2001)

14. Z. Wang, A. Mitra, H. Wang, L. Huang, Y. Yan. Pure - silica zeolite low-k dielectric thin films, Adv. Mater., 13 (2001)

15. Ю. Тарасевич, В. Поляков, Х. Миначев, А. Пенчев, Кол. ж., Т.55, №1 (1993)

16. Kh, Bakhronov, O. Ergashev, Kh. Kholmedov, A. Ganiev, M. Kokhkharov, N. Akhmedova, Adsorption of Carbon Dioxide in Zeolite LiZSM-5, International Conference on Problems and Perspectives of Modern Science (ICPPMS-2021), Tashkent, (AIP Conference Proceedings 2432, 2022)

17. Kh. Bakhronov, O. Ergashev, Kh. Karimov, T. Abdulkhaev, Y. Yakubov, A. Karimov, Thermodynamic Characteristics of Paraxylene Adsorption in LiZSM-5 and CsZSM-5 Zeolites, International Conference on Problems and Perspectives of Modern Science (ICPPMS-2021), Tashkent, (AIP Conference Proceedings 2432, 2022)

18. G. U. 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.

19. T. D. Abdulxaev, Sh. A. Kuldasheva, Y. Yu. Yakubov, Regulations of differential entropies of water adsorption in zeolite NH4ZSM-5, XVIII international scientific and practical conference «International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education» USA, Boston, November 20-21, 2019, № 10 (20). P. 7-9

20. Й. Ю. Якубов, Ф. Г. Рахматкариева, Ф. Р. Сайдуллаев Адсорбция паров воды на цеолите HZSM-5, Композицион материаллар 2019, №4. - С. 76-79.

21. B. Boddenberg, G. U. Rakhmatkariev, J. Viets, Kh. N. Bakhronov, Statistical and thermodynamics of ammonia-alkali cation complexes in zeolite ZSM-5, Proceeding 12th International Zeolite Conference, Baltiore, USA, 5-10 July, 1998, pp.481-488.

22. B. Boddenberg, G. U. Rakhmatkariev, J. Viets, Kh. N. Bakhronov, Thermodynamics and statistical mechanics of ammonia in zeolite NaZSMS, Berichte der Bunsengesellschaft, Physical Chemistry Chemical Physicsthis link is disabled, 1998, 102(2), pp. 177–182.