

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*На правах рукописи*  
**УДК: 541.183:536.658**

**КУРБАНОВ САНОКУЛ ДУШАМОВИЧ**

**ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ ВОДЫ И АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕ-  
КУЛ В ДЕФЕКТНЫХ И БЕЗДЕФЕКТНЫХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5.**

02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ташкент – 2010

Работа выполнена в лаборатории элементного анализа Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Рахматкариев Гайрат Убайдуллаевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Муминов Субхутдин Зиявиддинович**  
кандидат химических наук, доцент  
**Саидова Минаввар Дадахоновна**

**Ведущая организация:** **Национальный Университет Узбекистана имени М. Улугбека**

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2010 года в «\_\_\_» часов на заседании Специализированного Совета Д.015.13.01 при Институте общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. М. Улугбека, 77-а.  
Тел.: (99871) 262-56-60, Факс: (99871) 262-76-57.  
E-mail: [ionxanruz@mail.ru](mailto:ionxanruz@mail.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке АН Республики Узбекистан по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Муминова, 13

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2010 г.

**Ученый секретарь  
Специализированного Совета,  
кандидат химических наук**

**ИБРАГИМОВА М.А.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

**Актуальность работы.** Одной из основных задач коллоидной химии является изучение количества, силы и природы активных центров дисперсных веществ, что позволяет решать многочисленные теоретические вопросы адсорбции и катализа. Явление адсорбции паров и газов лежит в основе многих химических и биологических процессов, интерес к нему 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 которых является цеолит. Высокоэффективными катализаторами различных процессов в нефтехимии и нефтеперерабатывающей промышленности являются катализаторы типа ZSM-5. Так, в частности, на предприятиях нефтеперерабатывающей отрасли в каталитических процессах изомеризации, депарафинизации, крекинга и ароматизации, главным образом в жидкой фазе они оказались наиболее эффективными. Отчасти причиной широкой известности явилась уникальная способность этих цеолитов катализировать процесс получения высокооктанового бензина из ненефтяного сырья, как например из метанола. Именно эта особенность цеолитов ZSM-5 привлекла внимание многих исследователей. В журналах стали появляться сотни публикаций, посвященных различным аспектам адсорбции на этих цеолитах, а также работы по исследованию структуры. Особую актуальность данная проблема представляет для **нашей Республики, поскольку в Узбекистане намечена широкая программа получения моторных топлив из альтернативного сырья.** (Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистана №18 от 14.01.2004г. «О дополнительных мерах по реализации Программы локализации производства готовой продукции, комплектующих изделий и материалов на базе местного сырья».)

**Степень изученности проблемы.** Анализ литературы показал, что адсорбционные свойства бездефектных цеолитов типа ZSM-5, содержащих различные катионы, практически не изучены. А без этой информации невозможно раскрыть механизм адсорбции и катализа. Поэтому нами была предпринята попытка исследовать бездефектные (с совершенной кристаллической структурой и без силанольных центров) цеолиты типа ZSM-5, содержащие и не содержащие различные щелочные металлы и выявить влияние дефектов и катионов на адсорбционные свойства адсорбентов. Если быть точным, то нужно использовать термин почти бездефектные, из-за присутствия очень незначительного количества их, но для удобства далее будем употреблять слово бездефектные.

**Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.** Диссертационная работа выполнена в рамках фундаментальных научно-исследовательских программ ИОНХ АН РУз на 2007-2008 г. по гранту ФМ-З-034: «Энергетика сорбционных процессов на цеолитах типа ZSM-5».

**Целью исследования** являлось исследование изотерм и основных термодинамических характеристик адсорбции и механизма адсорбции газов и паров на бездефектном силикалите и на дефектных и бездефектных цеолитах типа ZSM-5 с обменными катионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

**Задачи исследования:**

1. Получить полные термодинамические характеристики адсорбции бензола и п-ксилола в бездефектном силикалите, а также воды и бензола в дефектном и бездефектном цеолитах типа ZSM-5, с помощью адсорбционно-калориметрического метода.
2. Исследовать кристаллохимию силикалита и цеолитов типа ZSM-5, используя в качестве молекулярного щупа полярную молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  и ароматические молекулы бензола и п-ксилола.
3. Выявить механизм адсорбции этих молекул с учетом дефектности структуры, конформацию образующихся ион/молекулярных комплексов и термокинетику адсорбции.
4. Исследовать изотермы адсорбции и описать их соответствующими уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

**Объекты исследования.** Адсорбционные исследования проводились в цеолитах  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ ,  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  и  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  и силикалите. Состав элементарной ячейки цеолита  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  –  $\text{H}_{1,8}\text{Na}_{1,6}\text{Al}_{3,4}(\text{SiO})_{92,6}\text{O}_{192}$ ,  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  –  $\text{H}_{0,26}\text{Na}_{4,1}\text{Al}_{4,36}(\text{SiO})_{91,34}\text{O}_{192}$ ,  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  –  $\text{H}_{1,46}\text{Li}_{2,9}\text{Al}_{4,36}(\text{SiO})_{91,34}\text{O}_{192}$  и силикалита –  $96 \text{ SiO}_2$ . Перед началом опыта адсорбент откачивали при 723 К в течение 10 часов до высокого вакуума ( $10^{-4}$  мм рт.ст.).

Для исследования адсорбционных свойств цеолитов в качестве адсорбтивов были выбраны вода, бензол и п-ксилол. Все перечисленные адсорбаты тщательно очищались от тяжелых и легких примесей адсорбционно-эвакуационным методом, многократной откачкой при замораживании, чередующейся с плавлением.

**Методы исследования.** Адсорбционно-калориметрический метод, использованный в данной работе, позволяет получить высокоточные молярные 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, в рабочей части которой использовались исключительно ртутные затворы, заменяющие краны со смазкой. Установка позволяет осуществлять дозировку адсорбата как газо-объемным, так и объемно-жидкостным методами. В качестве калориметра использовался модифицированный микрокалориметр ДАК 1-1А, обладающий высокой точностью и стабильностью.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

-дефекты структуры существенно влияют на энергетику и механизм адсорбции в силикалите не только на начальной стадии адсорбции, но и в средней и конечной стадии.

-высокая концентрация катионов  $\text{Li}^+$  в бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  препятствует миграции катионов  $\text{Li}^+$  из боковых каналов в глав-

ные каналы при малых заполнениях.

- адсорбция бензола в бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  вначале протекает на части катионов с образованием  $\pi$ -комплексов, затем в зигзагообразных каналах, далее в прямых каналах и завершается адсорбцией на оставшихся катионах.

- вода образует от одномерных до семимерных комплексов  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$  в бездефектном цеолите  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  и от одномерных до девятимерных комплексов в дефектном цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ . Эти комплексы располагаются в перекрестьях прямых и зигзагообразных каналов.

- в бездефектном цеолите  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  протоны ( $\text{H}^+$ ) являются более предпочтительными центрами, способные удерживать большее число молекул воды, чем катионы  $\text{Na}^+$ .

**Научная новизна.** Впервые представлены прецизионные данные изотерм и полных термодинамических характеристик ( $\Delta H$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta S$ ) адсорбции бензола и п-ксилола в бездефектном силикалите, воды и бензола в бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  и  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ , а также дефектном  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ , выявлен ступенчатый характер изменения теплот адсорбции изученных систем с заполнением поверхности;

- впервые раскрыт молекулярный механизм адсорбции бензола и п-ксилола в бездефектном силикалите, воды и бензола в дефектных и бездефектных цеолитах  $\text{LiZSM-5}$  и  $\text{NaZSM-5}$  во всей области заполнения;

- впервые установлено, что дефекты структуры существенно влияют на энергетику и механизм адсорбции в силикалите не только на начальной стадии адсорбции (завышенные теплоты адсорбции за счет образования  $\pi$ -комплексов ароматических молекул с силанольными группами), но и в средней и конечной стадии (стерические препятствия, создаваемые этими комплексами образованию полноценных взаимодействий адсорбат-адсорбат).

- впервые установлено, что высокая концентрация катионов  $\text{Li}^+$  в бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  препятствует миграции катионов  $\text{Li}^+$  из боковых каналов в главные каналы при малых заполнениях. При высоких заполнениях катионы  $\text{Li}^+$  охотно мигрируют в главные каналы и формируют там адсорбционные комплексы с водой. В среднем на один активный центр приходится 7,5 молекул воды.

- впервые представлен молекулярный механизм адсорбции бензола в цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  во всей области заполнения; установлено, что адсорбция бензола вначале протекает на части катионов с образованием  $\pi$ -комплексов, затем в зигзагообразных каналах, далее в прямых каналах и завершается адсорбцией на оставшихся катионах.

- впервые установлено, что вода образует от одномерных до семимерных комплексов  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$  в бездефектном цеолите  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  и от одномерных до девятимерных комплексов в дефектном цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ . Эти комплексы располагаются в перекрестьях прямых и зигзагообразных каналов. Протоны ( $\text{H}^+$ ) являются более предпочтительными центрами, способными удерживать большее число молекул воды, чем катионы  $\text{Na}^+$ .

- впервые установлено, что наличие большого количества протонов и

аморфной фазы в дефектных цеолитах существенно влияет на энергетику адсорбции бензола в каналах дефектного  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ . Бензол с одной и той же энергией адсорбируется как в зигзагообразных, так и в прямых каналах. Адсорбция бензола в каналах бездефектного  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  разграничена и протекает с различной энергией.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Проведенные адсорбционно-калориметрические исследования позволили получить основные термодинамические функции исследованных систем, необходимые как для развития теоретических представлений физической адсорбции, так и для практических расчетов процессов и аппаратов сорбционной техники, а также представляют интерес как справочный материал для использования в специальных курсах по физической и коллоидной химии, читаемой магистрантам в ВУЗах.

Результаты калориметрических исследований адсорбции в цеолитах могут быть использованы в процессах очистки и осушки газов и нефтепродуктов, охране окружающей среды и катализе, а также для направленного синтеза или модифицирования их с целью получения адсорбентов с нужными свойствами.

**Апробация работы.** Результаты исследований представлены на ежегодных конференциях молодых ученых ИОНХ АН РУз (Ташкент, 2004–2010 г.г.). Основные положения диссертации обсуждены на различных научных и научно-практических конференциях: «Ёш олимларнинг анъанавий илмий конференцияси» (Тошкент, 2004 й.); Республиканской научно-технической конференции «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана» (Ташкент, 2007 г.); XII Всероссийском симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва–Клязьма, 2008 г.); Республиканской научно-технической конференции «Достижения и перспективы комплексной химической переработки топлив, минерального сырья Узбекистана» (Ташкент, 2008 г.); Научно-технической конференции молодых ученых «Высокотехнологичные разработки–производству», посвященной 17-ой годовщине независимости Республики Узбекистан и Году молодежи (Ташкент, 2008 г.); XIII Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва–Клязьма, 2009 г.); научно-практической конференции молодых ученых «Высокотехнологичные разработки – производству», посвященной Году гармонично развитого поколения (Ташкент, 2010 г.).

**Опубликованность результатов.** По теме диссертации опубликованы 3 научные статьи и 8 тезисов доклада.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы, состоящего из 119 наименований. Работа изложена на 133 страницах компьютерного текста, включает 43 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обосновано актуальность задачи и степень изученности проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе посвящено** литературному обзору адсорбционных свойств и структуре силикалита и цеолитов ZSM-5.

**Во второй главе** приведены описаны методики эксперимента и калориметрических измерений, а также объектов исследования.

### Глава 3. Адсорбция бензола и п-ксилола в бездефектном силикалите

В этой главе рассматриваются особенности адсорбции ароматических молекул в силикалите.

**Адсорбция бензола.** Изучена адсорбция бензола в бездефектном силикалите при температуре 303 К. Изотерма адсорбции имеет ступенчатый вид (рис.1-б). Протяженность первой ступени до 0,7 ммоль/г, затем изотерма резко повышается и почти вертикальна со слабым перегибом при ~1 ммоль/г. Такой вид кривой характерен для фазовых переходов. При насыщении кривая резко загибается к оси *a*. Равновесные давления при малых заполнениях доходят до  $P/P^0 = 2 \cdot 10^{-5}$ . Для сравнения приведены данные дефектного силикалита, у которого вторая ступень более размыта.

Если принять плотность бензола в бездефектном силикалите такой же, как у нормальной жидкости при температуре опыта и рассчитать объем, занимаемый молекулой бензола при насыщении, то получается, что бензол занимает ~0,119 г/см<sup>3</sup> сорбционного объема бездефектного силикалита, что составляет ~64,3%.

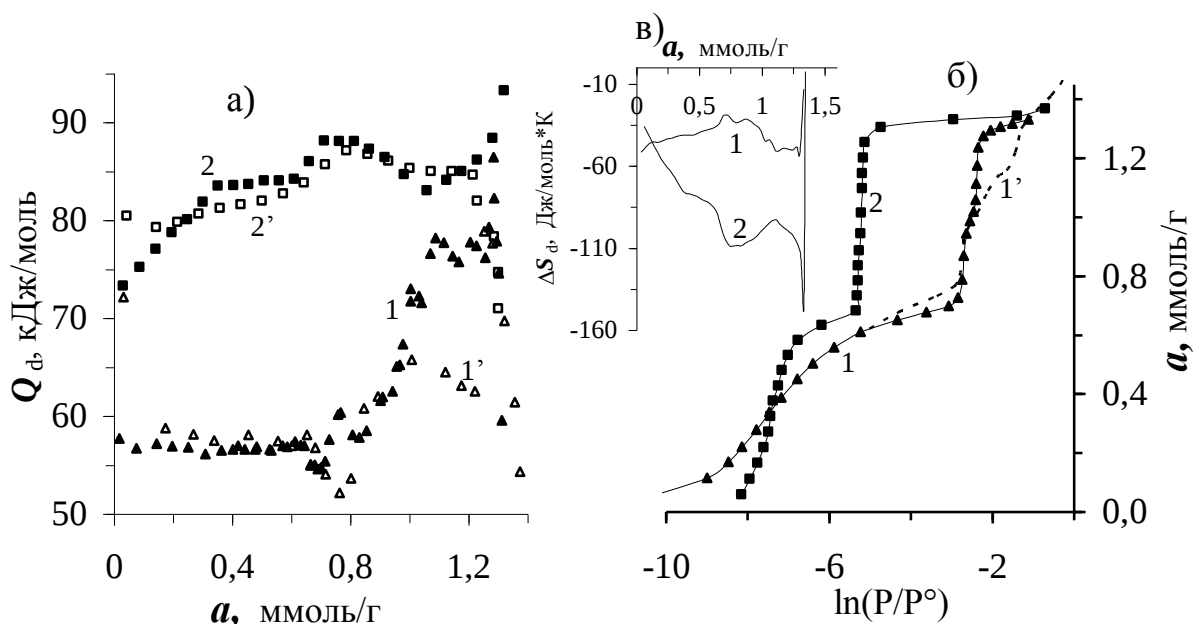
Изотерма адсорбции бензола в силикалите полностью описывается двухчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,681 \exp[-(A/19,9)^5] + 0,65 \exp[-(A/6,54)^{10}]$$

где *a* - адсорбция в моль/г,  $A = RT \ln(P^0/P)$  – работа переноса 1 ммоль газа с поверхности (давление  $P^0$ ) в равновесную газовую фазу (давление *P*).

Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в бездефектном силикалите отличаются от теплоты адсорбции бензола в дефектном силикалите (рис.1-а). Теплота адсорбции на дефектном силикалите меняется от 73,5 кДж/моль до 57 кДж/моль при адсорбции 0,1 ммоль/г. Далее теплота постоянна до адсорбции 0,65 ммоль/г. При адсорбции 0,76 ммоль/г и 1,22 ммоль/г теплота проходит через минимум, затем достигает максимума при адсорбции 1,3 ммоль/г и снижается до теплоты конденсации жидкого бензола при адсорбции 1,41 ммоль/г. Адсорбция бензола в бездефектном силикалите заметно отличается от адсорбции в дефектном силикалите. Так в начальной области отсутствует область высоких теплот, связанная с адсорбцией на высокоактивных дефектных центрах (силанольные группы). Минимум на кривой при *a* = 0,68 ммоль/г не такой глубокий. Пологий участок соответствует адсорбции 4-х молекул на элементарную ячейку (э.я.) силикалита в прямых каналах.

Мы пришли к этому выводу, сравнивая ступени дифференциальных теплот адсорбции бензола в силикалите и на LiZSM-5(Br). Теплота адсорбции бензола в прямых каналах LiZSM-5(Br) соответствует теплоте адсорбции первых 4-х молекул в силикалите (58 кДж/моль). Вторая часть кривой соответствует адсорбции еще 4-х молекул на э.я. Всего в силикалите адсорбируется 8 молекул на э.я. В целом, 2-ая часть кривой в этой области расположена выше, чем в случае дефектного образца, и у нее отсутствует глубокий минимум при 1,2 ммоль/г. Все эти особенности вызваны наличием дефектов в структуре силикалита. Если плато на уровне 58 кДж/моль связано с адсорбцией в прямых каналах силикалита, число которых равно 0,68 ммоль/г, то дальнейшая адсорбция бензола протекает в перекрестьях каналов, где достаточно места для переориентации бензола с целью образования более благоприятной конформации с бензолом в прямом канале, дающей максимальный выигрыш энергии. По-видимому, конформация 2-х молекул бензола близка к конформации их в кристалле, т.е. они располагаются в прямом канале и перекрестье каналов в виде буквы Т.



**Рис.1. Дифференциальные теплоты(а), изотерма(б) и дифференциальные мольные энтропия(в) адсорбции бензола (1-экспериментальные данные, 1'-из литературы) и п-ксилола(2-экспериментальные данные, 2'-из литературы) в силикалите при 303 К.**

Данный адсорбционный комплекс располагается в прямом канале и в перекрестье каналов, поскольку размер прямого канала и перекрестья точно соответствует размеру 2-х молекул бензола, расположенных в форме буквы Т. Теплота почти не меняется до адсорбции 0,65 ммоль/г. При более высоких заполнениях теплота повышается волнообразно и при адсорбции 1,1 ммоль/г достигает 75 кДж/моль и затем от 1,1 ммоль/г до 1,285 ммоль/г почти не изменяется (~76,5кДж/моль) и при 1,3 ммоль/г достигает максимального значения (82,3 кДж/моль). Далее на кривой теплоты наблюдаются экстремумы, и теплота резко снижается до теплоты конденсации при адсорбции 1,33

ммоль/г.

Зависимость дифференциальной мольной энтропии адсорбции бензола в силикалите от заполнения представлено на рис.1-в (за нуль принята энтропия жидкого бензола). Используя прецизионные значения дифференциальных теплот адсорбции и изотермы адсорбции, рассчитали дифференциальную мольную энтропию адсорбции ( $\Delta S_d$ ) бензола в силикалите по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Мольная дифференциальная энтропия адсорбции бензола в силикалите состоит из двух участков. Первый участок ответственен за адсорбцию в прямых каналах, а второй - в перекрестьях каналов. Энтропия адсорбции бензола ( $\Delta S_d$ ) в силикалите повышается с минимального значения (-51,5 Дж/К·моль) до -28,8 Дж/моль·К. Затем  $\Delta S_d$  волнообразно меняется, проходя через максимум (-28,8 Дж/К·моль) при адсорбции 0,68 ммоль/г и далее через минимальное значение (-56,9 Дж/К·моль) при адсорбции 1,29 ммоль/г. Затем по мере заполнения силикалита молекулами бензола  $\Delta S_d$  растет до -3 Дж/К·моль при адсорбции 1,33 ммоль/г.

Интегральная энтропия заметно ниже энтропия жидкого бензола и близка к энтропии кристаллического бензола. Это обстоятельство свидетельствует о том, что состояние молекул бензола в каналах силикалита близко к твердоподобному.

Время установления адсорбционного равновесия бензола в силикалите при малых заполнениях (до 0,34 ммоль/г) почти не меняется (1,4 часа). Далее поднимается волнообразно и при заполнении 0,5 ммоль/г проходит через максимум, а при 0,61 ммоль/г – через минимум. Далее при заполнении от 0,69 ммоль/г до 0,99 ммоль/г процесс адсорбции ускоряется (от 3,2 часов до 1,5 часов), а при заполнении от 0,99 ммоль/г до 1,33 ммоль/г кривая проходит через максимум (5,6 часов). Замедление в конце процесса, по-видимому, связано с трудностью продвижения крупных молекул бензола через почти заполненные каналы и перекрестья силикалита.

**Адсорбция п-ксилола.** Дифференциальные теплоты адсорбции п-ксилола в дефектном и бездефектном силикалитах представлены на рис.1-а. В отличие от дефектного цеолита мы имеем четкую картину изменения дифференциальных теплот адсорбции от заполнения. В случае дефектного силикалита наличие силанольных дефектов в дефектном силикалите приводит к повышению начальных теплот адсорбции ароматических соединений за счет образования  $\pi$  – комплексов с гидроксильными группами. В случае бездефектного силикалита адсорбция от нулевого заполнения до 0,35 ммоль/г линейно растет, что указывает на наличие взаимодействия адсорбат – адсорбат уже в начальной стадии адсорбции. Далее рост резко замедляется и вновь ускоряется при  $a=0,61$  ммоль/г. Кривая проходит максимум (88,18 кДж/моль) при 0,71 ммоль/г, что соответствует заполнению 1 молекулы п-ксилола на элементарную ячейку (э.я.) силикалита. Адсорбция второй молекулы на э.я. (от 0,71 до 1,4 ммоль/г) также сопровождается экстремальными значениями теплот. Вначале теплота снижается до 83,09 кДж/моль при  $a = 1,06$  ммоль/г, затем резко поднимается до 93,32 кДж/моль и в конце падает при  $a = 1,32$

ммоль/г до теплоты конденсации. В целом всю кривую можно поделить на 4 равных (по 0,25 молекул на э.я.) участка, где теплота резко меняет свои параметры.

Механизм адсорбции п-ксилола резко отличается от адсорбции бензола: если до 1 молекулы на э.я. бензол адсорбируется в только в прямых каналах изолированно, то молекулы п-ксилола уже с самого начала взаимодействуют друг с другом, что приводит к росту теплоты адсорбции. Наложение на этот процесс стерических и структурных (при адсорбции меняется симметрия кристалла и др.) факторов приводит к такому сложному характеру кривой теплоты и, соответственно, других функций.

Кривую изотерма адсорбции п-ксилола в бездефектном силикалите можно разделить на две ступеньки (рис.1-б). Протяженность первой ступеньки до 0,68 ммоль/г, затем изотерма резко повышается и почти вертикальна со слабым перегибом при ~1,02 ммоль/г. При насыщении кривая резко загибается к оси *a*. Равновесные давления при малых заполнениях доходят до  $P/P_s = 3,3 \cdot 10^{-3}$ . Адсорбция п-ксилола в силикалите доведена до 1,37 ммоль/г. Два вертикальных участка на кривой, особенно второй, указывают на ассоциацию адсорбированных молекул в каналах силикалита. Второй участок, поднимающийся почти вертикально, характерен для систем, где происходит фазовый переход.

Если принять плотность п-ксилола в бездефектном силикалите такой же, как у нормальной жидкости при температуре опыта и рассчитать объем, занимаемый молекулой п-ксилола при насыщении, то получается, что п-ксилол занимает ~0,171 г/см<sup>3</sup> сорбционного объема бездефектного силикалита, что составляет ~92%.

Соответствующая энтропийная диаграмма приведена на рис.1-в (за ноль принята энтропия жидкого п-ксилола). Как видно из рисунка,  $\Delta S_d$  существенно ниже энтропии жидкого п-ксилола. Таким образом, термодинамика адсорбции определенно указывает на сильно локализованный характер адсорбированного п-ксилола в силикалите.  $\Delta S_d$  постепенно уменьшается от -35 Дж/К·моль до минимального значения -145 Дж/К·моль при адсорбции 1,33 ммоль/г. Энтропия также как и теплоты и изотерма адсорбции подтверждает сильное взаимодействие п-ксилола до заполнения 1,33 ммоль/г. Далее  $\Delta S_d$  резко поднимается до энтропии жидкого п-ксилола при заполнении 1,34 ммоль/г. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции (-86,6 Дж/моль·К) сильно отличается от энтропии жидкого п-ксилола, приближаясь к энтропии твердого бензола. Это указывает на твердоподобное состояние п-ксилола в каналах цеолита.

Время установления адсорбционного равновесия п-ксилола в силикалите при малых заполнениях (до 0,4 ммоль/г) волнообразно уменьшается (от 1,15 часа до 50 мин.). Далее резко поднимается и при заполнении 0,43 ммоль/г проходит через максимум, а при 0,68 ммоль/г процесс адсорбции ускоряется и до 0,95 ммоль/г почти не меняется (~50 мин.). Затем время установления адсорбционного равновесия увеличивается и при заполнении 1,31

ммоль/г проходит через максимум (1,9 часов). Замедление в конце процесса, по-видимому, связано с трудностью продвижения крупных молекул п-ксилола через почти заполненные каналы и перекрестья силикалита.

#### Глава 4. Адсорбция воды и бензола на бездефектном цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$

**Адсорбция воды.** Измерены дифференциальные теплоты и изотерма адсорбции воды в цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  при температуре 303 К. Согласно химическому анализу в состав цеолита входит  $1,46\text{H}^+$  и  $2,9\text{Li}^+$ . Следовательно, состав элементарной ячейки цеолита более правильно было бы написать  $\text{H}_{1,46}\text{Li}_{2,9}\text{ZSM-5}$ . Дифракционные исследования подтвердили совершенство кристаллов и отсутствие аморфной фазы. Кривая дифференциальной теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) воды в цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  имеет ступенчатый характер. Всего в ней 8 ступеней: от 0 до 0,55; от 0,55 до 1,08; от 1,08 до 1,72; от 1,72 до 2,45; от 2,45 до 3,36; от 3,36 до 4,31; от 4,31 до 5,01; от 5,01 до 5,56 ммоль/г, а в пересчете на число молекул воды на центр: от 0 до 0,75; от 0,75 до 1,43; от 1,43 до 2,29; от 2,29 до 3,26; от 3,26 до 4,47; от 4,47 до 5,75; от 5,75 до 6,68; от 6,68 до 7,33  $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}^+ + \text{Li}^+)$ . В случае данного цеолита мы не наблюдали строгой корреляции протяженности каждой ступени с общим числом активных центров. Так, первая ступень отражает взаимодействие воды только с 75% от общего числа катионов ( $\text{H}^+$  и  $\text{Li}^+$ ). Вторая точно соответствует адсорбции 2-ой молекулы воды на тех же центрах. Третья – вовлекает в адсорбцию до 86% катионов. И только четвертая ступень, наконец, соответствует адсорбции воды со всеми катионами ( $\text{H}^+$  и  $\text{Li}^+$ ). Пятая повторяет первые две ступени. Шестая и седьмая демонстрирует адсорбцию воды со всеми центрами. И, наконец, последняя, завершающая ступень, с теплотой адсорбции, падающей до теплоты конденсации, демонстрирует адсорбцию со всеми катионами  $\text{Li}^+$ . Такой необычный характер адсорбционного взаимодействия можно объяснить спецификой распределения катиона  $\text{Li}^+$  в цеолите. Благодаря своим малым размерам катион лития может локализоваться в побочных каналах цеолита  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ , которые недоступны для адсорбирующихся молекул, и поэтому, часть катионов не участвуют в адсорбционном взаимодействии. Отсюда и не соответствие, наблюдаемое в ряде случаев, протяженности ступенек с общим числом катионов. Однако, эти катионы под воздействием адсорбата способны мигрировать в главные каналы и взаимодействовать с адсорбирующими молекулами и тогда мы наблюдаем адсорбцию воды со всеми катионами. Если учесть, что всего адсорбируется 5,6 ммоль/г воды, то формально на каждый центр, в среднем, приходится 7,5 молекул воды.

Изотерма адсорбции воды в цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  представлена в полупологарифмических координатах (рис.2-б). Из рисунка видно, что при низких давлениях молекулы воды сильно взаимодействуют с адсорбционными центрами. Интересно также отметить хорошую корреляцию данных: так в области первой высокоэнергетической ступени мы также наблюдаем перегиб на изотерме адсорбции при том же заполнении. Изотерма адсорбции доведена до 5,6 ммоль/г. Если принять плотность воды в цеолите такой же, как у нор-

мальной жидкости при температуре опыта (303K) и рассчитать объем, занимаемой молекулой воды при насыщении, то получается, что вода занимает  $\sim 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$  сорбционного объема цеолита  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ , что составляет  $\sim 54,2\%$ .

Изотерма адсорбции воды в цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 1,65/\exp[(A/24.27)^4] + 1.86/\exp[(A/9.67)^3] + 2.7\exp[(A/3.64)^2]$$

В соответствии со ступенчатым характером теплот изотерма имеет полиэкстремальный вид, где каждой ступени соответствует своя парциальная энтропия адсорбции. Зависимости дифференциальной мольной энтропии адсорбции воды на  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  от заполнения представлено на рис.2-в.

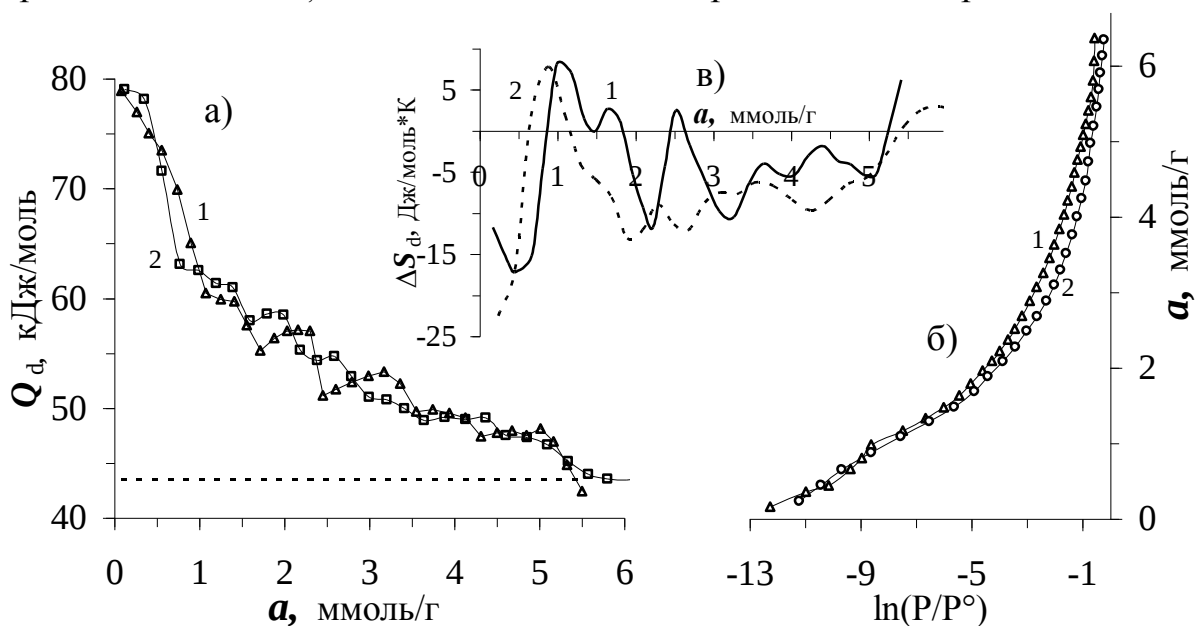


Рис.1. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (б) и дифференциальные мольные энтропии (в) адсорбции воды в бездефектных цеолитах  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ (1) и  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ (2) при 303 K.

Среднемольная интегральная энтропия адсорбции ( $-3,62 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ ) незначительно отличается от энтропии жидкой воды. Следовательно, состояние воды в каналах цеолита близко к жидкому.

Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции воды в цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  имеет полиэкстремальный вид, неоднократно проходя через максимум и минимум (рис.4.4). Адсорбция первых двух молекул на активный центр чрезвычайно замедлена. Как правило, максимумы сопровождаются миграцией катионов в цеолите.

**Адсорбция бензола.** Изотермы резко отличаются друг от друга, что указывает на различный характер адсорбции бензола в дефектных и бездефектных цеолитах. Равновесное давление при малых заполнениях доходит до  $P/P^0=5\cdot 10^{-5}$ . Изотерма адсорбции доведена до 1,84 ммоль/г при относительном давлении  $P/P_s=0,686$  (или до 81,90 мм.рт.ст). Если принять плотность бензола в цеолите такой же, как у нормальной жидкости при температуре опыта и рассчитать объем, занимаемый молекулой бензола при насыщении, то получается, что бензол занимает  $\sim 0,165 \text{ см}^3/\text{г}$  сорбционного объема без-

дефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ , что составляет ~85,5%.

Равновесное давление при адсорбции бензола в бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  при малых заполнениях резко отличается от адсорбции в дефектном цеолите  $\text{Li}_{3,34}\text{ZSM-5}$ . В случае адсорбции бензола в цеолите  $\text{Li}_{3,34}\text{ZSM-5}$  изотерма испытывает слабый перегиб при заполнении ~0,29 ммоль/г ( $P/P_s \sim 7 \cdot 10^{-6}$ ). В противоположность этому в цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  в начальной области заполнения до 0,5 ммоль/г наблюдается резкий подъем изотермы в узком интервале равновесных давлений (от 0,003 до 0,008 мм. рт. ст.).

Изотерма адсорбции бензола в цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  от 0,4 ммоль/г до насыщения описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,69 \exp[-(A/25,04)^{15}] + 0,4 \exp[-(A/16,44)^5] + 0,53 \exp[-(A/5,79)^2]$$

Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  и дефектном цеолите  $\text{Li}_{3,34}\text{ZSM-5}$  резкое различие в ходе кривых. Содержание катионов лития в  $\text{Li}_{3,34}\text{ZSM-5}$ , согласно химическому составу э.я., составляет 0,577 ммоль/г. Линейное падение теплоты от 100 кДж/моль до 70 кДж/моль при адсорбции 0,29 ммоль/г, максимум на термодинамической кривой при адсорбции 0,29 ммоль/г и перегиб изотермы при адсорбции 0,29 ммоль/г связаны с адсорбцией одной молекулы бензола двумя катионами  $\text{Li}^+$ . Далее адсорбция протекает в зигзагообразном канале (2-ая ступень), в прямом (3-я ступень) и в пустых перекрестьях каналов.

В случае бездефектного цеолита  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  высокоэнергетическая ступень делится на 2 секции: первая – до 0,25 ммоль/г или в пересчете на количество молекул на центр до 0,34  $\text{C}_6\text{P}_6/(\text{H}^+ + \text{Li}^+)$ , а вторая от 0,25 до 0,56 ммоль/г (от 0,34 до 0,75  $\text{C}_6\text{P}_6/(\text{H}^+ + \text{Li}^+)$ ). Первая коррелирует с числом протонов в цеолите, вторая несколько меньше числа катионов  $\text{Li}^+$ . Здесь также как и в случае адсорбции воды высокоэнергетическая область простирается до 0,75  $\text{C}_6\text{P}_6/(\text{H}^+ + \text{Li}^+)$ . Первые порции бензола с высокой энергией образуют  $\pi$ -комплексы с протонами  $\text{H}^+$ , затем адсорбция протекает на катионах лития, с образованием  $\pi$ -комплексов с катионами  $\text{Li}^+$ . Как и в случае воды, бензол взаимодействует с меньшим числом катионов – 0,75, остальные 0,25 недоступны для взаимодействия с адсорбатом.

Вторая ступень соответствует адсорбции бензола в зигзагообразных каналах, как и в случае  $\text{Li}_{3,4}\text{ZSM-5}$ . Однако третья ступень, которая должна отражать адсорбцию в прямых каналах, смазана и демонстрирует резкое падение теплоты. На наш взгляд, такое поведение ожидаемо, поскольку перекрестья каналов уже заняты  $\pi$ -комплексами, которые частично выступают в прямые каналы и препятствуют полноценной адсорбции бензола.

Энтропия адсорбции бензола в цеолите  $\text{Li}_{3,4}\text{ZSM-5}$  существенно ниже энтропии жидкого бензола и при малых заполнениях  $\Delta S_d$  поднимается от минимального значения (-70 Дж/К·моль) до -20 Дж/К·моль при адсорбции 0,29 ммоль/г. Энтропия также подтверждает сильное взаимодействие одной молекулы бензола с двумя катионами  $\text{Li}^+$ . Далее  $\Delta S_d$  постепенно снижается до -53 Дж/К·моль при адсорбции 1,26 ммоль/г, затем вновь поднимается до энтропии жидкого бензола при адсорбции 1,82 ммоль/г. Энтропия для

$\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  в соответствии с теплотой адсорбции в начальной области расположена ниже энтропии бензола в  $\text{Li}_{3,4}\text{ZSM-5}$ . Бензол, адсорбированный в зигзагообразных каналах, имеет почти одинаковую энтропию, а в прямых каналах энтропия выше из-за отсутствия полноценного взаимодействия со стенками.

Зависимость времени установления адсорбционного равновесия от заполнения бензола в цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  до 0,3 ммоль/г процесс установления адсорбционного равновесия замедляется (от 3,5 до 4,5 часа). После максимума процесс ускоряется до  $a = 1,12$  ммоль/г. При адсорбции 1,2 ммоль/г время установления адсорбционного равновесия резко повышается (от 45 мин. до 1,5 часа), потом процесс замедляется до 0,75 -1 часа. Наблюдается хорошая корреляция между теплотами адсорбции и временем установления адсорбционного равновесия, в частности, образование высокоэнергетического  $\pi$ -комплекса сопровождается прохождением кривой через максимум.

Сравнивая энергетику адсорбции бензола в дефектном и бездефектном цеолитах ZSM-5, мы обнаружили, что катионы лития более охотно мигрируют в основные каналы, чем в цеолитах с большим содержанием катионов. В отличие от силикалита цеолит ZSM-5 имеет сильные электроноакцепторные центры – ионообменные катионы, которые диктуют конформацию ион/молекулярных комплексов в структуре цеолита и влияют на механизм адсорбции.

## **Глава 5. Адсорбция воды и бензола в цеолитах $\text{NaZSM-5}$**

**Адсорбции воды цеолите  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ .** Данной параграф посвящен исследованию процесса полной гидратации цеолита  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ . Данный адсорбент синтезирован во фторидной среде и почти не содержит дефектов. Измеренные дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) содержат около 30 экспериментальных точек (рис.2-а), каждая из которых соответствует изотермальному (303K) равновесию при данном давлении и заполнении сорбатов. Такое число равновесных точек обычно не рассматривается при исследовании адсорбционных систем сорбат/сорбент другими структурно-чувствительными методами, например, дифракционными. В соответствии со степенями на кривой  $Q_d$  её можно разделить на 7 секций с теплотами, меняющимися от 80 кДж/моль до теплоты конденсации. Каждая ступень отражает процесс последовательного формирования многомерных  $(\text{H}_2\text{O})_n/(\text{Na}^+ \text{ и } \text{H}^+)$  комплексов, где  $n$  меняется от 1 до 7. Влияние структурных дефектов в виде ОН групп, присоединенных к Si/Al атомам каркаса, не наблюдается. Адсорбция воды в первой секции (0 - 0,80 ммоль/г) сопровождается резким падением теплоты (80 - 63,1 кДж/моль), которая вызвана специфическим взаимодействием между первыми адсорбированными молекулами воды со всеми 0,80 ммоль/г катионами  $\text{Na}^+$  в соотношении 1:1. Во второй секции (0,80 – 1,59ммоль/г) теплота меняется от 63,1 до 58,0 кДж/моль, при этом происходит образование  $(\text{H}_2\text{O})_2/(\text{Na}^+ \text{ и } \text{H}^+)$  кластеров. В третьей (1,59 – 2,39 ммоль/г) и четвертой секциях (2,39-3,20 ммоль/г) теплота меняется от 58,0 до 54,4 кДж/моль и от 54,4 до 51,0, формируя три-, и тетраавакомплексы, кото-

рые располагаются в перекрестьях прямых и зигзагообразных каналов. Появление ещё трех секций, обусловленное присоединением ещё трех молекул воды к тетрааквакомплексам с более низкими теплотами, возможно уже во второй координационной сфере. Изотерма адсорбции доведена до  $a = 6,35$  ммоль/г при относительном давлении  $P/P^\circ \sim 0,79$ . В нормальных условиях при температуре 303K  $6,35$  ммоль/г воды занимает объем, равный  $\sim 0,115$  см<sup>3</sup>, что составляет 65 % сорбционного объема цеолита NaZSM-5 (Si/Al = 21). В случае цеолита с Si/Al = 32 каналы заполняются на 42 % реального объема цеолита, что на  $\sim 23$  % меньше, чем в цеолите с Si/Al = 21.

Изотерма адсорбции воды в цеолите Na<sub>4,36</sub>ZSM-5 представлена в полупологарифмических координатах (рис.2-б); она описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 1,14 \exp[-(A/26,65)^7] + 2,25 \exp[-(A/10,47)^2] + 4,19 \exp[-(A/1,78)^1]$$

Зависимость дифференциальной мольной энтропии адсорбции воды в цеолите Na<sub>4,36</sub>ZSM-5 от заполнения представлена на рис.2-в (за нуль принята энтропия жидкой воды). В целом она расположена ниже энтропии жидкой воды. Энтропия адсорбции воды в цеолите Na<sub>4,36</sub>ZSM-5 в начальной области повышается от -22,5 до 7,8 Дж/моль\*К, при адсорбции 0,88 ммоль/г энтропия достигает максимального значения, затем снижается до -13 Дж/моль\*К при 1,9 ммоль/г.

Далее энтропия волнообразно повышается, пересекает энтропию жидкой воды при  $a = 5,45$  ммоль/г и вновь загибается в сторону энтропии жидкой воды при насыщении. Сравнение энтропийных диаграмм дефектного и бездефектного цеолитов указывает на более локализованное состояние воды в бездефектном цеолите. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции на -5,7 Дж/моль\*К меньше чем, энтропии жидкой воды. Подвижность молекул воды в цеолитовой матрице близко к подвижности их в жидкой воде.

Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от заполнения меняется волнообразно. При малых заполнениях процесс устанавливается медленно (около 9 часов), после образования H<sub>2</sub>O/(Na<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>) комплекса время установления равновесия резко ускоряется и проходит через минимум (при 1,3 ммоль/г, 3 часов). Затем кривая термокинетики проходит через максимум (6,9 часа) и далее до 3,5 ммоль/г в среднем процесс равновесия устанавливается за 3,5 часа. Потом наблюдается еще один максимум при адсорбции 3,8 ммоль/г и до образования (H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub>/(Na<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>) кластеров время установления равновесия не меняется (1,8 час). При высоких заполнениях процесс устанавливается за 30 минут.

**Адсорбции бензола в цеолите Na<sub>4,36</sub>ZSM-5.** В начале теплота адсорбции бензола в цеолите Na<sub>4,36</sub>ZSM-5 линейно падает от 110 кДж/моль до 76 кДж/моль при 0,37 ммоль/г, потом образуются 2 ярко выраженные ступеньки протяженностью по 0,375 ммоль/г: первая на уровне  $\sim 72$  кДж/моль, а вторая на уровне  $\sim 58$  кДж/моль. В завершающей стадии адсорбции (0,375 ммоль/г) теплота снижается до теплоты конденсации 33,5 кДж/моль. Первая высокоэнергетическая ступень обусловлена образованием  $\pi$ -комплексов бензола с половиной катионов Na<sup>+</sup> и локализацией образовавшихся комплексов в пере-

крестьях 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). Четвертая ступень соответствует формированию  $\pi$ -комплексов бензола с оставшейся половиной катионов  $\text{Na}^+$  и локализацией их в перекрестьях каналов.

Равновесные давления при малых заполнениях адсорбции бензола в цеолите  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  доходят до  $P/P^\circ=3,6 \cdot 10^{-6}$ , что свидетельствует о прочной адсорбции бензола в цеолите  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ .

Изотерма адсорбции доведена до 1,49 ммоль/г при относительных давлениях  $P/P^\circ=0,83$  (или до 98,98 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 получится, что бензол занимает  $\sim 0,135 \text{ см}^3/\text{г}$  сорбционного объема цеолита  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ , что составляет  $\sim 73\%$ .

Изотерма адсорбции бензола на  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ Дубинина:

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

Дифференциальная энтропия адсорбции бензола в цеолите  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  в целом расположена ниже энтропии жидкого бензола, что указывает на ограничение подвижности молекул бензола в цеолите. При малых заполнениях  $\Delta S_d$  поднимается от минимального значения ( $-145 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$ ) до  $-64 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$  при адсорбции 0,45 ммоль/г. Кривая энтропии подтверждает, что при малых заполнениях молекулы бензола сильно взаимодействуют с катионами  $\text{Na}^+$ . Далее  $\Delta S_d$  изменяется волнообразно от 0,45 до 1,12 ммоль/г. Бензол, адсорбированный в каналах, имеет почти одинаковую величину энтропии. В завершающей стадии адсорбции энтропия вновь поднимается до энтропии жидкого бензола. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции разместилась ниже энтропия жидкого бензола и равна  $-64,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ , что свидетельствует о твердоподобном состоянии бензола в каналах цеолита.

Интересен ход кривой зависимости времени установления адсорбционного равновесия от заполнения. 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.

**Адсорбции воды в цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ .** Дифференциальные теплоты адсорбции воды в цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  имеют ступенчатый вид. Первые две ступени ( $a$  = от 0 до 0,34 и 0,34-0,64 ммоль/г), как и в случае ранее исследованного цеолита, соответствуют формированию мономерного высокоэнергетического комплекса  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+$  соответственно с теплотой адсорбции в среднем  $\sim 80 \text{ кДж/моль}$ . Количество сильно адсорбированной воды хо-

рошо коррелирует с общим содержанием протонов  $H^+$  и катионов  $Na^+$ . С учетом общего числа катионов эти 2 ступени примем за одну ступень.

Теплоты адсорбции следующих 3 молекул воды соответствуют 3 ступенькам ( $a=0,64-1,18$ ;  $1,18-1,79$  и  $1,79-2,34$  ммоль/г) с теплотой адсорбции, в среднем,  $\sim 69$ ,  $\sim 62,5$  и  $\sim 57,5$  кДж/моль. Так формируется тетрааквакомплекс с катионами  $H^+$  и  $Na^+$  в центре, который локализуется в перекрестьях прямых и зигзагообразных каналов цеолита  $Na_{3,4}ZSM-5$ . Еще 2 молекулы воды ( $a=2,34-3,52$  ммоль/г) адсорбируется с меняющейся от 54,5 до 49 кДж/моль теплотой. После этого на кривой теплоты отчетливо проявляется дополнительно еще 3 ступеньки ( $a=3,52-4,13$ ;  $4,13-4,72$  и  $4,72-5,32$  ммоль/г) с теплотой, близкой к теплоте конденсации воды. Протяжение этих ступенек также коррелирует с количеством катионов  $H^+$  и  $Na^+$ . Следовательно, дополнительно еще 5 молекул воды присоединяются к тетрааквакомплексам, образуя кластер, содержащий 9 молекул воды. Эти молекулы воды полностью экранируют электростатическое поле центрального катиона и теплота адсорбции становится равной теплоте конденсации 44 кДж/моль. На уровне теплоты конденсации адсорбируется еще 0,51 ммоль/г воды.

Изотерма адсорбции воды в цеолите  $Na_{3,4}ZSM-5$  представлена в полупологарифмических координатах; она вогнута при низких давлениях, что указывает на существование сильновзаимодействующих адсорбционных центров. Далее изотерма круто поднимается вверх при больших давлениях. Изотерма адсорбции доведена до 6,19 ммоль/г при относительных давлениях  $P/P^0=0,59$  (или до  $P=18,89$  мм.рт.ст). Если принять плотность воды в цеолите такой же, как у нормальной жидкости при температуре опыта и рассчитать объем, занимаемый молекулой воды при насыщении, то получается, что вода занимает  $\sim 0,112$  см<sup>3</sup>/г сорбционного объема цеолита  $Na_{3,4}ZSM-5$ , что составляет  $\sim 60\%$ .

Изотерма адсорбции воды в цеолите  $Na_{3,4}ZSM-5$  также полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 1,4 \exp[-(A/25,85)^3] + 5,6 \exp[-(A/4,22)^1] + 10,2 \exp[-(A/0,41)^1]$$

где  $a$  - величины адсорбции в ммоль/г,  $A=RT \ln P^0/P$  - работа адсорбции в кДж/моль.

Дифференциальная молярная энтропия адсорбция начинается от -40 Дж/моль\*К и растет до -10 Дж/моль\*К (при адсорбции 0,58 ммоль/г). Далее энтропия волнообразно меняется на двух уровнях: первый уровень – от 0,58 ммоль/г до 3,03 ммоль/г, где  $\Delta S_d$  в среднем  $\sim 16,24$  Дж/моль\*К, второй – от 3,03 ммоль/г до конца адсорбции, где  $\Delta S_d$  в среднем  $\sim -0,12$  Дж/моль\*К. В целом интегральная молярная энтропия адсорбции воды в полостях цеолита  $Na_{3,4}ZSM-5$  располагается почти в середине этих уровней на расстоянии  $\sim -8,46$  Дж/моль\*К от энтропии нормальной жидкости. Из этого следует, что состояние молекул воды в цеолитовой матрице ближе к жидкоподобному, чем к твердоподобному.

Зависимость времени установления адсорбционного равновесия от заполнения цеолита показывает, что в начале процесса до заполнения 1,0 ммоль/г время установления адсорбционного равновесия сильно замедленно

и меняется от 9,4 часов до 4,2 часа. Далее время установления адсорбционного равновесия меняется волнообразно: от  $a = 1,19$  ммоль/г до 1,87 ммоль/г оно в среднем равно 5,5 часов, а от 1,87 ммоль/г до 2,83 ммоль/г - в среднем 3,5 часов, затем оно стабилизируется на уровне 2 часов и уже не меняется до конца процесса.

**Адсорбции бензола в цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ .** Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  имеют довольно сложный вид. В начальной области теплоты линейно падают от 104 кДж/моль до 62 кДж/моль (при адсорбции 0,27 ммоль/г), затем до 0,85 ммоль/г - теплоты постоянны. При более высоких заполнениях они проходят минимум и при адсорбции 1,02 ммоль/г снова выходят на уровень 62 кДж/моль, далее снижаясь до 55 кДж/моль при заполнении 1,21 ммоль/г, затем теплоты почти линейно падают до теплоты конденсации (33,54 кДж/моль) при адсорбции 1,4 ммоль/г.

Равновесные давления адсорбции бензола в цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  при малых заполнениях доходят до  $P/P^\circ = 3,07 \cdot 10^{-7}$ , что свидетельствует о прочной адсорбции бензола. Изотерма адсорбции доведена до  $\sim 1,43$  ммоль/г при относительных давлениях  $P/P^\circ = 0,54$  (или 64,32 мм.рт.ст). Изотерма адсорбции бензола в цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  имеет перегибы при адсорбции, 0,33 ммоль/г, 0,65 ммоль/г и 0,98 ммоль/г. В целом отчетливо видно, что при заполнении 0,65 ммоль/г изотерма делится на 2 части.

Кривую дифференциальной теплоты адсорбции условно можно разбить на 4 части по 0,33 ммоль/г. Первая высокоэнергетическая часть соответствует адсорбции бензола протонами  $\text{H}^+$  с образованием  $\pi$ -комплексов, которые локализуются в перекрестьях каналов цеолита. Необычно плато на уровне 61 кДж/моль. Обычно эта область состоит из 2-х секций, отличающихся по теплоте адсорбции и ответственных за адсорбцию в зигзагообразных и прямых каналах цеолитов ZSM-5. В нашем случае мы наблюдаем лишь незначительное снижение теплоты в этой области. Конечно, обсуждать эту «ступень» было бы не серьезно, если бы она не была подкреплена четким перегибом на изотерме в этой области, делящим изотерму на 2 части. Третья ступень на этом же уровне теплоты завершается ее падением до 53,62 кДж/моль при  $a = 0,98$  ммоль/г. Вторая и третья ступени отражают адсорбцию бензола в зигзагообразном и прямом каналах цеолита. И, наконец, четвертая часть от 0,98 до 1,28 ммоль/г соответствует адсорбции бензола на оставшихся катионах. Оставшийся небольшой участок от  $a = 1,28$  до 1,4 ммоль/г соответствует адсорбции бензола на аморфной фазе дефектного цеолита.

Если принять плотность бензола в цеолите такой же, как у нормальной жидкости при температуре опыта и рассчитать объем, занимаемый молекулой бензола при насыщении, то получается, что бензол занимает  $\sim 0,129 \text{ см}^3/\text{г}$  сорбционного объема цеолита  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ , что составляет  $\sim 70\%$ .

Изотерма адсорбции бензола в цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,48 \exp[-(A/27,58)^3] + 0,4 \exp[-(A/19,65)^6] + 0,47 \exp[-(A/6,16)^2]$$

В согласии с теплотами находится также и энтропия адсорбции бензола

в цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ . Вся энтропийная кривая расположена ниже энтропии жидкого бензола, что указывает на резкое ограничение подвижности бензола в каналах цеолита. Энтропийная кривая адсорбции бензола в цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  проходит через максимум и минимум, что вполне соответствует ходу кривой теплоты адсорбции. Энтропия поднимается с минимального значения  $-90 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  до  $-17 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  ммоль/г, после чего проходит максимум при адсорбции  $0,33 \text{ ммоль/г}$ . Далее кривая резко снижается и при заполнении  $1,1 \text{ ммоль/г}$  проходит через минимум ( $-70 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ), после чего растет.

Среднемольная интегральная энтропия адсорбции размещается ниже энтропия жидкого бензола на уровне  $-46,44 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ , что также указывает на заторможенное состояние бензола в порах цеолита.

Время установления адсорбционного равновесия начинается с 5 часов и проходит через максимум ( $\sim 6,25$  часа) при адсорбции  $0,186 \text{ ммоль/г}$ . Далее процесс адсорбции ускоряется, кривая времени установления адсорбционного равновесия, также как кривая теплот и изотермы, меняется волнообразно до  $1,04 \text{ ммоль/г}$ , затем стабилизируется на уровне 30 минут.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены прецизионные данные изотерм и полных термодинамических характеристик ( $\Delta H$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta S$ ) адсорбции бензола и п-ксилола на бездефектном силикалите, воды и бензола на бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  и  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ , а также дефектном  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ , выявлен ступенчатый характер изменения теплот адсорбции изученных систем с заполнением поверхности. Найдена корреляция между адсорбционно-энергетическими характеристиками и впервые выявлен молекулярный механизм адсорбции бензола и п-ксилола в бездефектном силикалите, воды и бензола в дефектных и бездефектных цеолитах  $\text{LiZSM-5}$  и  $\text{NaZSM-5}$  во всей области заполнения. По результатам диссертационной работы могут быть сформулированы следующие наиболее существенные выводы.

1. Установлено, что дефекты структуры существенно влияют на энергетику и механизм адсорбции в силикалите не только на начальной стадии адсорбции, но и в средней и конечной стадии (стерические препятствия этих комплексов образованию полноценных взаимодействий адсорбат-адсорбат).

2. Состояние ароматических молекул в каналах силикалита близко к твердоподобному.

3. Установлено, что высокая концентрация катионов  $\text{Li}^+$  в бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  препятствует миграции катионов  $\text{Li}^+$  из боковых каналов в главные каналы при малых заполнениях. При высоких заполнениях катионы  $\text{Li}^+$  охотно мигрируют в главные каналы и формируют там адсорбционные комплексы с водой. В среднем на один активный центр приходится 7,5 молекул воды. Состояние воды в каналах бездефектного цеолита  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  жидкоподобное.

4. Установлено, что адсорбция бензола в бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  вначале протекает на части катионов с образованием  $\pi$ -

комплексов, затем в зигзагообразных каналах, далее в прямых каналах и завешается адсорбцией на оставшихся катионах.

5. Установлено, что вода образует от одномерных до семимерных комплексов  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$  в бездефектном цеолите  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  и от одномерных до девятимерных комплексов в дефектном цеолите  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ . Эти комплексы располагаются в перекрестьях прямых и зигзагообразных каналов. Состояние воды в цеолитовой матрице близко к жидкоподобному.

6. В бездефектном цеолите  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  протоны ( $\text{H}^+$ ) являются более предпочтительными центрами, способные удерживать большее число молекул воды, чем катионы  $\text{Na}^+$ .

7. Наличие большого количества протонов и аморфной фазы в дефектных цеолитах существенно влияют на энергетику адсорбции бензола в каналах  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ . Бензол в каналах  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  с одной и той же энергией адсорбируется как в зигзагообразных, так и в прямых каналах. Адсорбция бензола в каналах бездефектного  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$  разграничена и протекает с различной энергией.

### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Бахронов Х.Н., Курбонов С.Д.,  $\text{NaZSM-5}$  цеолитида бензол адсорбциясининг дифференциал энтальпияси ва энтропияси// ЎзР ФА Ёш олимларнинг анъанавий илмий конференцияси материаллари. Маърузалар тезиси тўплами, 2004 й, Тошкент. -С.67.
2. Курбонов С.Д., Бахронов Х.Н., Силикалитда бензол адсорбциясининг энергетикаси// ЎзР ФА Ёш олимларнинг анъанавий илмий конференцияси материаллари. Маърузалар тезиси тўплами, 2004 й, Тошкент, -С. 68-70.
3. Г.У. Рахматкариев, С.Д. Курбанов, Дифференциальные теплоты адсорбции бензола на цеолитах  $\text{LiZSM-5}$ . Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана// Сборник материалов республиканской научно-технической конференции. 2-3 октября 2007 – Ташкент, С .133-135.
4. Г.У. Рахматкариев, С.Д. Курбанов, Г.Б. Рахимова, Дифференциальные теплоты адсорбции бензола на силикалите. //Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана// Сборник материалов республиканской научно-технической конференции. 2-3 октября 2007 – Ташкент, -С.136-138.
5. Г.У. Рахматкариев, С.Д. Курбанов, Влияние структурных дефектов на адсорбционные свойства силикалита., Тез.докл. X11 Всеросс. симп. с участием иностр. ученых. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема-наноматериалы и нанотехнология. 21-25 май. 2008 - Москва-Клязьма, -С.112
6. С.Д.Курбанов, Закономерности гидратации цеолита  $\text{LiZSM-5}$ .// Узб.хим. журн. 2008. -№ 3. -С.7-10.
7. Г.У. Рахматкариев, С.Д. Курбанов, Б. Ментзен, Дефектсиз силикалитда п-ксилол адсорбцияси. Сборник материалов конференции. II-том., «Достижения и перспективы комплексной и химической переработки топлива - мине-

рального сырья Узбекистана», Ташкент 2008 г. -С.45-48

8. Г.У. Рахматкариев, Курбанов С.Д., Теплоты адсорбции паров воды на цеолите NaZSM-5.// Материалы XIII Всеросс. симп. с участием иностр. ученых. «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». 20-24 апрель. 2009 - Москва-Клязьма, - С.120

9. Г.У. Рахматкариев, Курбанов С.Д., Адсорбция паров воды на цеолите NaZSM-5. Узб.хим.журн. 2009. -№ 4. -С.30-33.

10. Курбанов С.Д., Изотерма и дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiZSM-5.// Узб.хим.журн. 2010. -№ 3. -С.7-10.

11. Курбанов С.Д., Адсорбция бензола в цеолите Na-пентасил.// Научно-практической конференции молодых ученых «Высокотехнологичные разработки – производству», посвященной Году гармонично развитого поколения, 16-17 июня 2010 - Ташкент, -С.37-38.

Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Қурбонов Санокул Душамовичнинг 02.00.11–Коллоид ва мембраналар кимёси ихтисослиги бўйича “Дефектли ва дефектсиз ZSM-5 типдаги цеолитларда сув ва ароматик молекулалар адсорбцияси энергетикаси” мавзусидаги диссертациясининг

## РЕЗЮМЕСИ

**Таянч сўзлар:** адсорбция иссиқлиги, изотерма, энтропия, силикалит, ZSM-5 типдаги цеолитлар, сув, бензол, параксиллол.

**Тадқиқот объектлари:** адсорбентлар – силикалит, Na<sub>4,36</sub>ZSM-5, Na<sub>3,4</sub>ZSM-5 ва Li<sub>4,36</sub>ZSM-5 цеолитлари; адсорбатлар-сув, бензол, п-ксиллол.

**Ишнинг мақсади:** Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> катион алмашилган ZSM-5 типдаги дефектли ва дефектсиз цеолитлар ва дефектсиз силикалитда газ ва буғларнинг адсорбцияси механизми ҳамда адсорбция тўлиқ термодинамик хусусиятларини ўрганиш.

**Тадқиқот усули:** калориметрик, ҳажмий-адсорбцион.

**Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги:** Илк бор дефектсиз силикалитда бензол ва п-ксиллол, ҳамда дефектсиз Li<sub>4,36</sub>ZSM-5, Na<sub>4,36</sub>ZSM-5, дефектли Na<sub>3,4</sub>ZSM-5 цеолитларида сув ва бензол адсорбцияланишининг изотермаси ва тўлиқ термодинамик хусусиятлари олинди, ўрганилган системаларда сирт тўйиниши билан адсорбция иссиқлиги поғонали кўринишдалиги кўрсатилди. Биринчи марта дефектсиз силикалитда бензол ва п-ксиллол, ҳамда дефектсиз Li<sub>4,36</sub>ZSM-5, Na<sub>4,36</sub>ZSM-5, дефектли Na<sub>3,4</sub>ZSM-5 цеолитларида сув ва бензол адсорбцияланишининг молекуляр механизми тўйинишининг барча соҳасида аниқланди.

**Амалий аҳамияти:** Тадқиқ этилган тизимларнинг асосий термодинамик функциялари сорбцион техника аппаратлари ва жараёнларини амалий ҳисоблашларда, олий ўқув юртларида физик ва коллоид кимё мутахассислиги бўйича таҳсил олаётган магистратура талабаларига махсус

курслар ташкил этишда қўлланма бўла олади.

## РЕЗЮМЕ

диссертации Курбанова С.Д. на тему: «Энергетика адсорбции воды и ароматических молекул в дефектных и бездефектных цеолитах типа ZSM-5» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11-Коллоидная и мембранная химия.

**Ключевые слова:** теплоты адсорбции, изотерма, энтропия, силикалит, цеолиты типа ZSM-5, вода, бензол, п-ксилол.

**Объекты исследования:** адсорбенты - силикалит, цеолиты  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ ,  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  и  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ ; адсорбаты - вода, бензол, п-ксилол.

**Цель работы:** Исследование изотерм и основных термодинамических характеристик адсорбции и механизма адсорбции газов и паров в бездефектном силикалите и в дефектных и бездефектных цеолитах типа ZSM-5 с обменными катионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

**Методы исследования:** калориметрический, объемно-адсорбционный.

**Полученные результаты и их новизна:** Впервые представлены прецизионные данные изотерм и полных термодинамических характеристик ( $\Delta H$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta S$ ) адсорбции бензола и п-ксилола на бездефектном силикалите, воды и бензола на бездефектном цеолите  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$  и  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ , а также дефектном  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$ , выявлен ступенчатый характер изменения теплот адсорбции изученных систем с заполнением поверхности. Впервые раскрыт молекулярный механизм адсорбции бензола и п-ксилола в бездефектном силикалите, воды и бензола в дефектных и бездефектных цеолитах  $\text{LiZSM-5}$  и  $\text{NaZSM-5}$  во всей области заполнения;

**Практическая значимость:** Основные термодинамические функции исследованных систем необходимы для практических расчетов процессов и аппаратов сорбционной техники, а также представляют интерес, как справочные материалы для использования в специальных курсах по физической и коллоидной химии, читаемой магистрантам в ВУЗах.

## RESUME

Thesis of Kurbanov Sanakul Dushamovich on the scientific degree competition of the doctor of philosophy in chemistry sciences on a speciality 02.00.11-Colloid and membrane chemistry, subject: "Energetics of water and aromatics adsorption on the defective and defectless ZSM-5 zeolites".

**Key words:** heats of adsorption, isotherm, entropy, silicalite, zeolites, ZSM-5, water, benzene and p-xylene.

**Objects of the inquiry:** adsorbents - silicalite, zeolites  $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ ,  $\text{Na}_{3,4}\text{ZSM-5}$  and  $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ ; adsorbates - water, benzene, p-xylene.

**Aim of the inquiry:** study of isotherms and basic thermodynamic characteristics of adsorption and mechanism of adsorption of gases and vapors in the defectless silicalite and in the defective and defectless ZSM-5 zeolites with  $\text{Li}^+$  and

Na<sup>+</sup> exchange cations.

**Methods of inquiry:** calorimetric, adsorption volumetric.

**The results achieved and their novelty:** For the first time are submitted the precision data of isotherm and complete thermodynamic characteristics ( $\Delta H$ ,  $\Delta F$  and  $\Delta S$ ) of benzene and p-xylene adsorption in the defectless silicalite, water and benzene adsorption in defectless Li<sub>4,36</sub>ZSM-5 and Na<sub>4,36</sub>ZSM-5 zeolites and also in defective Na<sub>3,4</sub>ZSM-5, the stepwise character of changing of the heats of adsorption of the investigated systems with surface filling is revealed. For the first time the molecular mechanism of benzene and p-xylene adsorption in defectless silicalite, water and benzene in both defective and defectless LiZSM-5 and NaZSM-5 zeolites in all area of filling is discovered.

**The practical value:** The fundamental thermodynamic functions of the investigated systems are of a practical value for the counting of processes and apparatuses of the sorption techniques. These tabulated data can be used in physical and colloid chemistry master courses as a handbook material.

