QO‘QON DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI ILMIY XABARLARI
(2025-yil 1-son)

TABIIY FANLAR

NATURAL SCIENCES

ИЗОТЕРМА И ТЕРМОКИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ТОЛУОЛА НА ЦЕОЛИТЕ Cu^{2+}ZSM-5

Эсонкулова Назирахон Махмудовна
I.Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika instituti Qo‘qon filiali
e-mail: naziraxon.esonqulova@mail.ru, тел: +998905643026

Annotasiya. Ushbu maqolada Cu^{2+}ZSM-5 seolitida toluol adsorbsiyasining izotermalari va termokinetikasi natijalari keltirilgan. Cu^{2+}ZSM-5 zeolitida toluol adsorbsiyasining molekulyar mexanizmi butun to'ldirish sohasida aniqlandi. CuZSM-5 seolitida 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.

Tayanch iboralar: seolit, adsorbsiya, adsorbsiya izotermasi, erkin energiya, kinetika, mikrokalorimetr, toluol.

Аннотация. В данной статье представлены результаты изотермы и термокинета адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5. 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 двухмерные комплексы. Установлено, что плотность заряда существенно влияет на механизм, энергетику адсорбции и на количество адсорбированных молекул.

Ключевые слова: цеолит, адсорбция, изотерма адсорбции, свободная энергия, кинетика, микрокалориметр, толуол.

Annotation. This article presents the results of isotherms and thermokinetics of toluene adsorption in Cu^{2+}ZSM-5 zeolite. The molecular mechanism of toluene adsorption in CuZSM-5 zeolite was revealed in the entire filling area. Toluene adsorbed in the CuZSM-5 zeolite is located in the first coordination sphere with the Cu^{2+} cation, forming two-dimensional complexes. It has been established that the charge density significantly affects the mechanism, energy of adsorption, and the number of adsorbed molecules.

Key words: zeolite, adsorption, adsorption isotherm, free energy, kinetics, microcalorimeter, toluene.

Введение. В индустриальной деятельности человека относятся продукты ароматические углеводороды, хлоралкены, спирты, двуокись углерода, которые являются стратегическими газами во многих индустриальных процессах. В последнее

время для сокращения и контроля над выбросом все чаще используется адсорбционный метод, как наиболее эффективный и экономичный.

В мире адсорбенты, полученные из природного сырья и синтетическим путем, широко изучаются и используются в промышленности, строительстве, сельском хозяйстве и других областях [1–9].

Природные и синтетические цеолиты нашли широкое применение в качестве адсорбентов. Наиболее широко цеолиты используются в газонефтехимии, адсорбции и разделении паров и газов и удалении примесей из газов и растворов [10]. Наибольшее практическое применение получили цеолиты А, Х и ZSM-5.

Одним из высокоэффективных катализаторов различных процессов в нефтехимии и нефтеперерабатывающей промышленности являются катализаторы типа ZSM-5. В настоящее время превращение метанола в углеводороды, содержащие в кислой среде цеолитные катализаторы, считаются важным и осуществимым не нефтяным способом получения ценных химических веществ [13–18].

Всестороннее 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.

Среди ароматических углеводородов на цеолитах типа ZSM-5 легче всего адсорбируются бензол, толуол и п-ксилол (все они имеют кинетический диаметр 0,58 нм). Изучению адсорбции бензола, толуола и п-ксилола на силикалите посвящены работы [19-24].

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** [25].

Имеется большое число данных по адсорбции органических веществ в цеолитах типа пентасил, которые были получены различными физико-химическими методами исследования [19-27].

Методы исследования. 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. В качестве калориметра использовался модифицированный теплопроводящий микрокалориметр ДАК-1-1А, обладающий высокой точностью и стабильностью.

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 изотерма и время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины 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.).

Органические вещества, размеры молекул которых в поперечнике не превышают 5,5A^0, хорошо адсорбируются на всех пентасилах, но в разных количествах (объемах) [27]. Авторы [28-29] считают, что ароматические углеводороды адсорбируются только в прямых каналах и в перекрестьях цеолита ZSM-5. Однако, каков молекулярный механизм адсорбции бензола и толуола на пентасилах, пока не ясен. Так, например, в [30] было показано, что адсорбция бензола на силикалите сопровождается сложными изменениями, как формой изотермы, так и, особенно, формой кривой зависимости дифференциальных теплот от величин адсорбции. Эти сложные изменения авторы объясняли различными переориентациями и перераспределениями адсорбата в каналах силикалита, но конкретные механизмы этих изменений не рассматривались.

Изотерма адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5 в полулогарифмических координатах представлена на рисунка 1. Равновесные давления при малых заполнениях доходят до $P/P_s=5{,}177\cdot10^{-5}$, что свидетельствуют о прочной адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5. Изотерма адсорбции доведена до 1,12 ммоль/г при относительных давлениях $P/P_s=0{,}64$ (или до 24 мм.рт.ст).

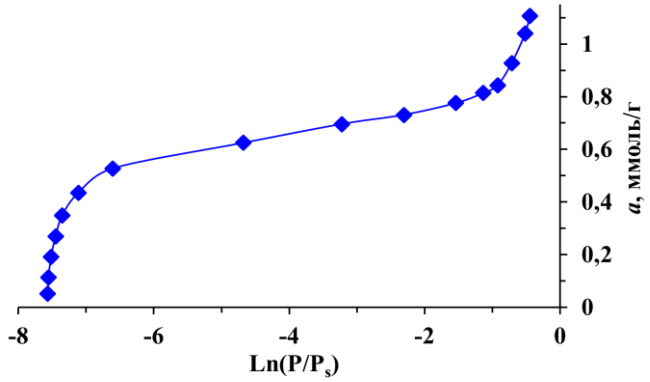

Рисунок 1. Изотерма адсорбции толуола на цеолите Cu^{2+}LiZSM-5.

Если принять плотность толуола в цеолите такой же, как у обычной жидкости при температуре опыта и рассчитать объем, занимаемый молекулой толуола при насыщении, то получается, что толуол занимает ~0,102 $см^3/г$ сорбционного объема цеолита Cu^{2+}ZSM-5, что составляет ~62 %. Из рисунка 1 видно, что изотерма адсорбции толуола на Cu^{2+}ZSM-5 S-образная с почти вертикальным участком посередине. При малых P/P_s~$5{,}2\cdot10^{-5}$ заполнениях стремительно поднимается вверх, что свидетельствует о прочной сорбции толуола.

При средних заполнениях (~0,6 ммоль/г и P/P_s~0,07) изотерма образует ступеньку. Содержание катионов Cu^{2+}, согласно химическому составу ЭЯ, составляет 0,3 ммоль/г, т.е. каждый катион взаимодействует с двумя молекулами толуола. По-видимому, образуется сэндвичеобразный π-комплекс с катионом Cu^{2+} посередине. Вопрос только в том, где расположен этот комплекс - либо полностью в местах пересечения каналов [28]), либо в прямых каналах с сильно выступающими в пересечения каналов молекулами толуола (менее вероятная модель). По-видимому, бензольные кольца образуют двугранный угол, равный углу между зигзагообразными каналами, и плоскостями колец, ориентированные перпендикулярно осям зигзагообразных каналов.

При такой конформации адсорбционного комплекса катионы меди могут одновременно взаимодействовать с π-электронами бензольных колец и с кислородными атомами решетки, а водородные атомы молекул толуола - с кислородными атомами зигзагообразных каналов.

При P/P_s=0,4 достигается степень заполнения θ~0,76 (0,843 ммоль/г). Таким образом, изотерма почти полностью укладывается в узком интервале P/P_s от $5{,}2\cdot10^{-5}$ до 0,4. Такая форма изотермы свойственна фазовым превращениям адсорбированного вещества [29] и является одним из основных феноменологических признаков гомогенности сорбционной системы в целом [30]. Сравнивая с изотермой адсорбции бензола на силикалите [29] можно было ожидать еще более сложный характер изменения изотермы с заполнением Cu^{2+}ZSM-5 (за счет дополнительного появления в структуре силикалита ионов Al и Cu), однако этого не произошло.

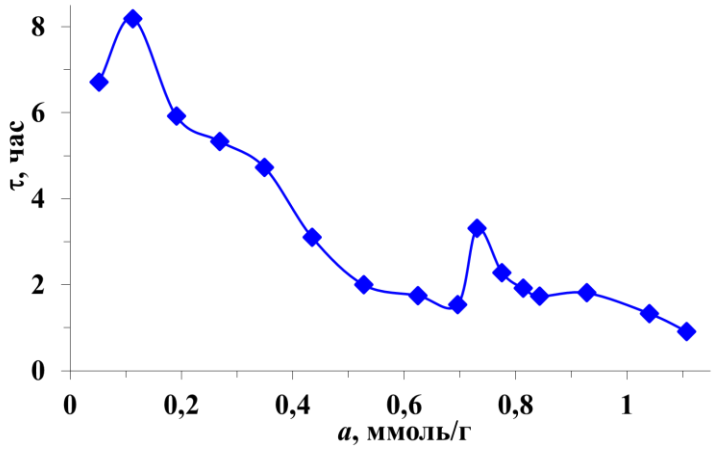

Рисунок 2. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5.

Время установления адсорбционного равновесия толуола на цеолите Cu^{2+}ZSM-5 (рисунок 1) при малых заполнениях до 0,1 ммоль/г меняется от ~6,7 часов до 8,2 часа и далее уменьшается до заполнения 0,6 ммоль/г (до полного формирования молекул/катион комплекса в соотношении $C_6H_5CH_3$:Cu^{2+}-2:1). Начиная с заполнения 0,6 ммоль/г процесс адсорбции резко замедляется, достигая максимума (~3,5 часа) при заполнении 0,72 ммоль/г. Далее скорость адсорбции постепенно увеличивается и при заполнении 1,11 за 1 час устанавливается равновесие.

Выводы. Проведены калориметрические исследования адсорбции толуола в цеолите Cu^{2+}ZSM-5. Получены изотерма и время установления адсорбционного равновесия 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. Изотерма адсорбции коррелирует с числом катионов меди в структурах цеолита. 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.

ЛИТЕРАТУРЫ

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, NalTA energy in molecular sieve guest-guest interactions energetics of host-guest interactions in NalTA 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. X.Niu, J.Gao, Q.Miao, M.Dong, G.Wang, W.Fan, Z.Qin, J.Wang, Microporous Mesoporous Mater., 197 (2014).

11. X.Niu, J.Gao, K.Wang, Q.Miao, M.Dong, G.Wang, W.Fan, Z.Qin, J.Wang, Fuel Process. Technol., 157, (2017).

12. K.Wang, M.Dong, X.Niu, J.Li, Z.Qin, W.Fan, J.Wang, Catal. Sci. Technol., 8 (2018).

13. H.Li, P.Dong, D.Ji, X.Zhao, C.Li, C.Cheng, G.Li, Chemistry Select, 5, (2020)

14. X.Niu, K.Wang, Y.Bai, Y.Du, Y.Chen, M.Dong and W.Fan, Zeolites Catalysts, 10 (2020).

15. D.Pan, X.Song, X.Yang, L.Gao, R.Wei, J.Zhang, G.Xiao, Appl. Catal., 557 (2018).

16. 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).

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

18. Х.Тамм, Х.Штах, Н.Регент, Изв.Ан СССР, Сер.хим., №12 (1982).

19. C.Pope, J.Phys.Chem. V.90 (1986).

20. H.Thamm, J.Phys.Chem., V.91 (1987).

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

22. H.Van Roningsveld, F.Tuinstra, Acta crystallogr., 45 (1989).

23. P.Jacobs, H.Bayer, J.Valyon, Zeolites, V.1 (1981).

24. Г.Глонти, Ф.Клячко, Изв.АН СССР, Сер.хим., №5 (1984).

25. М.Дубинин, Г.Рахматкариев, А.Исирикян, Изв.АН СССР. Сер. хим., № 11 (1989).

26. 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)

27. 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).

28. U.Lohze, H.Thamm, M.Noack, B.Fahlke, J.Incl.Phenom., V.5 (1987).

29. В.Шимулис, В.Грязнов, А.Вернов, Фазовые переходы в адсорбционных монослоях, в сб. Адсорбция и адсорбенты, “Наука”, Москва (1987).

30. А.Исирикян, Энергетика гомогенных сорбционных систем, в сб. Адсорбция и адсорбенты, “Наука”, Москва (1987).