

ISOTHERM ADSORPTION OF N-HEPTANE IN ZEOLITE Na_{4,36}ZSM-5

Z.Z. ZHUMABAEVA, Y. YU. YAKUBOV, S.D. KURBONS

The isotherm and entropy of n-heptane adsorption in NaZSM-5 zeolite have been studied at 303K. Isotherm of adsorption satisfactorily described by equations of the VMOT equation from zero filling to saturation. N-heptane occupies ~100% of sorption capacity of zeolite according to end to end mechanism. Mean molar integral entropy equal to -156 J/mol/K that pointing out on solidlike state of hydrocarbon in the zeolite channels.

З.З. ЖУМАБАЕВА, Й.Ю.ЯКУБОВ, С.Д. КУРБОНОВ

ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИЯ Н-ГЕПТАНА В ЦЕОЛИТЕ Na_{4,36}ZSM-5

*Исследованы изотерма и энтропия адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5 при температуре 303 К. Изотерма адсорбции хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ от нулевого заполнения до насыщения. Н-гептан на ~100% заполняет сорбционное пространство цеолита по механизму конец к концу. Среднемольная интегральная энтропия равна -156 Дж/К*моль, что указывает на твердоподобное состояние молекул углеводорода в каналах цеолита.*

В настоящее время цеолиты обладающие интересными структурными особенностями и специфическими свойствами активно внедряются в различные технологические и аналитические процессы. Одним из наиболее замечательных свойств цеолитов является способность их к избирательной адсорбции различных веществ. Изучение адсорбционных свойств цеолитов, дает полезную информацию о структурных характеристиках и возможностях

практического применения. С помощью адсорбционных измерений можно получить данные о разных факторах (например, размеры каналов, объем пор, локализация катионов и т.д.), связанных со структурой цеолита.

Адсорбционные свойства высококремнистых адсорбентов определяются как микропористой структурой, так и химической природой поверхности. В настоящее время повышенный интерес вызывают цеолиты ZSM-5, широко используемые как полифункциональные катализаторы, на поверхности которых присутствуют кислотные центры. Имеется большое число данных по адсорбции углеводородов в цеолитах типа ZSM-5, которые были получены различными физико-химическими методами исследования [1,2,3,4]. Авторы [1] изучали при различной температуре адсорбцию н-бутана и изобутана в цеолитах типа ZSM-5 манометрическим методом в сочетании с микрокалориметрией. Изотермы адсорбции этих соединений удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. При адсорбции углеводородов на микропористых цеолитах, в том числе и в цеолитах типа ZSM-5, происходит объемное заполнение микропор [2]. Авторы [3] показали, что для описания изотермы адсорбции бензола на различных катионных формах цеолита ZSM-5, а также для системы циклогексан – ZSM-5 можно применить теорию объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Данная работа посвящена исследованию адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5 с помощью высокоточной адсорбционно-калориметрической установки. Установка представляет собой вакуумную стеклянную аппаратуру с капиллярной микробюреткой и ртутными затворами. Установка состоит из ампулы с адсорбентом, измерительной части, системы хранения, заготовки газов и жидкости и системы откачки [5].

Адсорбент синтезирован в Милюзе (Франция) во фторидной среде, состав исследованного цеолита NaZSM-5(Si/Al=22) отличается высокой концентрацией катионов Na⁺ и минимальным содержанием дефектов.

Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5 исследована при температуре 303К (рис.1). При малых заполнениях равновесие устанавливается при относительном давлении $P/P^0=5 \cdot 10^{-4}$, а при насыщении адсорбция доходит до 1,26 ммоль/г при относительном давлении $P/P^0=0,58$ (44,46 мм.рт.ст.). Если принять плотность н-гептана в цеолите такую же, как у нормальной жидкости при температуре опыта (303К) и рассчитать объем, занимаемый молекулой н-гептана при насыщении, то получится, что н-гептан занимает $\sim 0,185$ см³/г сорбционного объема цеолита NaZSM-5, что составляет около $\sim 100\%$ реального объема.

Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5 хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ[6]:

$$a = 0,233 \exp[-(A/26,21)^4] + 0,399 \exp[-(A/15,73)^5] + 0,534 \exp[-(A/11,86)^7]$$

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

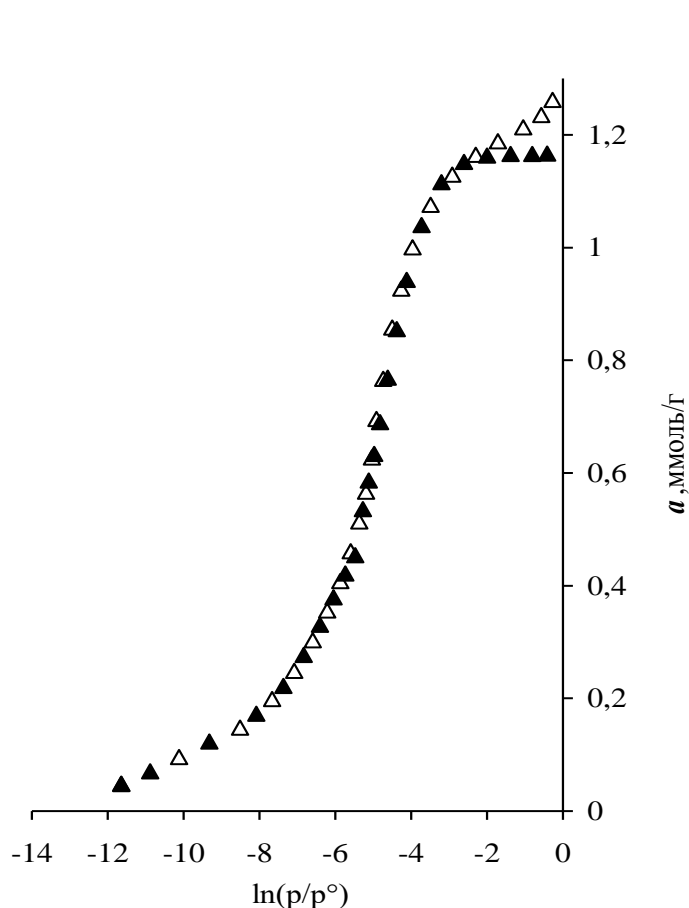


Рис.1. Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5

Δ- Экспериментальные данные;
▲-Точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ

Мольная

дифференциальная энтропия адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5 (ΔS_d) рассчитана из изотермы и дифференциальных теплот адсорбции, согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца (за ноль принята энтропия жидкого н-гептана) (рис.2).

Кривая ΔS_d во всей области заполнения каналов цеолита н-гептаном нахо-

дится в отрицательной области, что указывает на плотную упаковку адсорбированных молекул в каналах цеолита NaZSM-5. При адсорбции 1,0 ммоль/г ΔS_d уменьшается до -177 Дж/К*моль, что свидетельствует о сильном ограничении подвижности молекул н-гептана в области насыщения. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции проходит заметно ниже энтропии жидкого н-гептана и равна -156 Дж/К*моль, что значительно ниже энтропии жидкого н-гептана и указывает на твердоподобное состояние молекул углеводорода в каналах цеолита.

Время установления адсорбционного равновесия н-гептана в цеолите NaZSM-5, также волнообразно меняется с заполнением, отражая специфику адсорбционного процесса (рис.3). На кривой можно выделить три

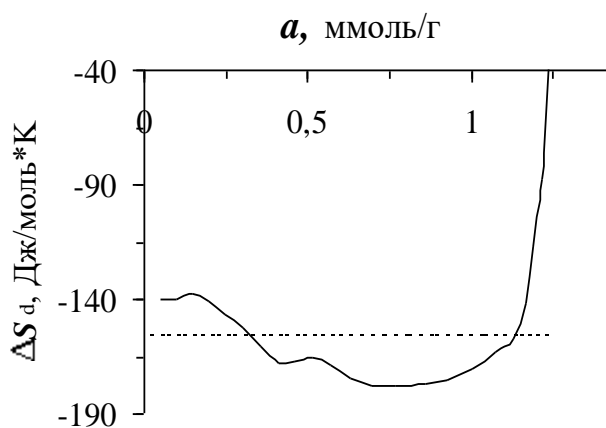


Рис.2. Дифференциальная мольная энтропия адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5 при 303 К. Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия.

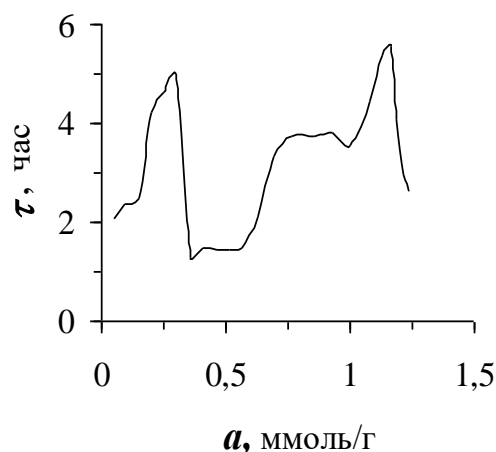


Рис.3. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5 при 303 К.

максимума. Первый обусловлен адсорбцией н-гептана на катионах Na^+ . Замедление кинетики в конце процесса, по-видимому, связано с трудностью продвижения адсорбированных молекул н-гептана в различных сегментах цеолита.

Использованная литература

1. Ferreira A. F. P., Mittelmeijer-Hazeleger M. C., Blik A. Adsorption and differential heats of adsorption of normal and iso-butane on zeolite MFI. // Microporous and Mesoporous Mater. 2006, N 1-3, -v.91, -P.47-52
2. Dybinin M.M., Astakhov V.A. Description of adsorption equilibria of vapors in zeolites over wide ranges of temperature and pressure //Adv.Chem.Ser. - 1971. -v.102. -P.69-80.
3. Qin-Hua Xu, Ai-zhew. Yan, Yi-chun. Yan, Guang-wim. Tang. The applicability of several theories to the adsorption on monovalent cation exchanged ZSM-5 zeolites //Acta.Chem.Sin. -1983. -v.41. -P.314-323.
4. Koriabkina Alina O., De Jong Arthur M., Hensen Emiel J. M., Van Santen, Concentration and temperature dependence of the diffusivity of n-hexane in MFI-zeolites.//Microporous and Mesoporous Mater. 2005, N 2-3, -v.77, -P. 119-129
5. Ахмедов К.С., Рахматкариев Г.У., Дубинин М.М., Исирикян А.А. Теплоты адсорбции метанола на сверхвысококремнеземном цеолите силикалите // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1987. - №8. -С. 1717-1721.
6. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотермы адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор //Изв.АН СССР, Сер.хим. -1988. -№11. -С.2644-2645.

*Институт общей и неорганической
химии АН РУз*

З.З. ЖУМАБАЕВА, Й.Ю.ЯКУБОВ, С.Д. КУРБАНОВ

ИЗОТЕРМА АДсорбция Н-ГЕПТАНА В ЦЕОЛИТЕ Na_{4,36}ZSM-5

Исследованы изотерма и энтропия адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5 при температуре 303 К. Изотерма адсорбции хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ от нулевого заполнения до насыщения. Н-гептан на ~100% заполняет сорбционное пространство цеолита по

механизму конец к концу. Среднемольная интегральная энтропия равна -156 Дж/К*моль, что указывает на твердоподобное состояние молекул углеводорода в каналах.

3.3. ЖУМАБАЕВА, Й.Ю.ЯКУБОВ, С.Д. КУРБАНОВ

Na_{4,36}ZSM-5 ЦЕОЛИТИДА Н-ГЕПТАН АДСОРБЦИЯС ИЗОТЕРМАСИ

303 К температурада NaZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбцияси изотермаси ва энтропияси ўрганилди. Адсорбция изотермаси бошлангич қисмдан тўйинишигача МХТН уч ҳадли тенгламаси билан тавсифланади. Н-гептан цеолитнинг сорбцион бўшлигини учма-уч механизм бўйича ~100% тўлдиради. Ўртача интеграл энтропия -156 Ж/К*мольга тенг, бу углеводород молекулаларининг цеолит каналларида қаттиқ ҳолатга яқинлигини кўрсатади.