

ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ СПИРТОВ В СИЛИКАЛИТЕ

Г.У. Рахматкариев, С.Д. Курбанов, Ф.Г. Усманова

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана
100170 Ташкент, ул. Мирзо Улугбек 77-а, E-mail: gairat@chem.ccc.uz*

После прямого синтеза высококремнистых цеолитов при помощи четвертичных аммониевых оснований (серия цеолитов ZSM), синтеза чистого кремнеземного аналога ZSM – силикалита, осуществления каталитического превращения низших спиртов в высокооктановый бензин на цеолите ZSM-5, резко повысился интерес к изучению их адсорбционных и каталитических свойств. Представляет интерес, в частности, выяснение причины проявления гидрофобности высококремнистых цеолитов.

Нами была поставлена цель – зондировать строение адсорбирующих полостей почти бездефектного силикалита, синтезированного во фторидной среде (Милюз, Франция) при помощи бифункционально (гидрофобно-гидрофильно) взаимодействующих молекул метанола и этанола. Ранее проведенные исследования на силикалите, синтезированного при помощи четвертичного аммониевого основания, показали, что реальные кристаллы силикалита имеют дефекты ($\sim 0,4$ ммоль/г) в виде гидроксильных групп, которые химически взаимодействуют со спиртами с образованием поверхностных алкоксильных групп. В случае бездефектного силикалита на кривой дифференциальных теплот адсорбции (Q_d) отсутствует область высоких теплот, обусловленная адсорбцией на дефектах решетки. Дифференциальные теплоты адсорбции метанола и этанола линейно растут с заполнением и при заполнениях 2,7 и 2,15 ммоль/г проходят через максимум 55 и 64,5 кДж/моль и падают до теплоты конденсации соответствующих спиртов. Адсорбирующие каналы силикалита представляют собой однородную нанопористую систему, в которой ярко проявляются коллективные взаимодействия адсорбат-адсорбат. Метанол и этанол заполняют 0,76% объема полостей, что на 7% больше, чем на дефектном силикалите. Теплота адсорбции метанола и этанола при нулевом заполнении, равна 33,4 и 42,9 кДж/моль соответственно. Эти значения для дефектного силикалита были на 10 кДж/моль больше. Отсюда следует, что структурные дефекты существенно влияют на теплоту адсорбции в целом и метод экстраполяции к нулевым заполнениям может приводить к существенным ошибкам при определении теплоты адсорбции, приходящейся на одну молекулу. Инкремент теплоты на CH_2 -группу, составляет 9,5 кДж/моль. Теплота адсорбции воды в силикалите по аддитивной схеме: $Q_{\text{H}_2\text{O}} = Q_{\text{CH}_3\text{OH}} - Q_{\text{CH}_2} = 33,4 - 9,5 = 23,9$ кДж/моль. Прямые калориметрические измерения подтвердили это значение, которое почти вдвое ниже теплоты конденсации. Этот результат объясняет причину исключительной гидрофобности силикалита. М.М. Дубинин, Г.У. Рахматкариев. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. №9. С. 2117.