



## STUDY OF ENTROPY AND KINETIC VALUES OF HYDROXYLIC MOLECULES ADSORPTION IN NH<sub>4</sub>ZSM-5 CEOLITE IN PURIFICATION OF OIL PRODUCTS FROM ADDITIONS

Abdulkhayev Tolobjon Dolimjonovich

Kuldashaeva Shakhnoza Abdulazizovna

Raxmatkariyeva Feruza Gayratovna

Kaxxorov Mirzohid

Raximova Gulnara Batirovna

### Abstract

Entropies and thermodynamics of methanol and ethanol adsorption in the NH<sub>4</sub>ZSM-5 zeolite were measured at 303K. The isotherm of adsorption was quantitatively reproduced on the basis of VOM theory. The detailed mechanism of methanol and ethanol adsorption in (NH<sub>4</sub>)<sub>1,35</sub>ZSM-5 zeolite from zero filling to saturation was discovered.

**Key words:** Differential heats, isotherm, differential entropies, and thermodynamics, ion-molecular complexes, NH<sub>4</sub>ZSM-5 zeolite, methanol and ethanol, adsorption calorimetry.

### Anatatsiya

NH<sub>4</sub>ZSM-5 seolitda methanol va etanol adsorbsiyasi entropiyasi va termokinetikasi 303 K haroratda o'lchandi. Olingan natijalar asosida NH<sub>4</sub>ZSM-5 seolitda methanol va etanol adsorbsiyasi boshlang'ich to'ldirishdan to to'yinishgacha bo'lgan mexanizm batafsil yoritib berildi. Adsorbsiya izotermasi MHTN tenglamasida yordamida tavsiflandi.

**Kalit so'zlar:** Izoterma, adsorbsiya issiqligi, entropiya, termokinetika, ion-molekulyar komplekslar, NH<sub>4</sub>ZSM-5 seolit, methanol va etanol, adsorbsion kalorimetr.

### Анатация

Энтропии и термодинамика адсорбции метанола и этанола в цеолите NH<sub>4</sub>ZSM-5 были измерены при 303К. На основе полученных данных раскрыт детальный механизм адсорбции метанола и этанола в цеолите NH<sub>4</sub>ZSM-5 от нулевого заполнения до насыщения. Изотерма адсорбции обработана уравнением ТОЗМ.



**Ключевые слова:** Изотерма, теплоты адсорбции, энтропия, термокинетика, ион-молекулярные комплексы, цеолит с, метанол и этанол, адсорбционная калориметрия.

**Кириш.** Бугинги кунда барча ривожланган мамлакатлардаги муаммолардан бири бу албатта аралашмалар таркибидан керакли бўлган маҳсулотни арзон ва қулай усул билан ажратиб олиш ҳисобланади. Худди шундай муаммолар турига табиий газ, нефт, нефт маҳсулотларини қўшимчалардан тозалашда ва қуритишда цеолитлардан фойдаланиш муҳим аҳамиятга эгадир. Кичик ўлчамли метил спирт молекулалари ZSM-5 цеолити тўғри ва зигзак кўринишидаги каналларининг кесишмаларида ўзаро бир-бирига туташиши оқибатида тармоқланган занжирли углеводородлар миқдорини ошишига сабаб бўлиб, натижада бензин таркибидаги октан сонини юқори бўлишига олиб келади, ва бу албатта шу турдаги цеолитларнинг хусусиятларини ўрганиш демакдир. 303 К да деффектсиз NH<sub>4</sub>ZSM-5 цеолитида метанол ва этанол буғлари адсорбциясини энтропияси ва термокинетикаларини ўзаро солиштириш орқали термодинамик функцияларини таҳлил орқали амалга оширилади.

ZSM-5 цеолитидаги этанол адсорбциясининг таҳлил натижалари шуни кўрсатадики унинг тўғри ва зигзаг каналлардаги адсорбциясининг дифференциал иссиқлик миқдори метил спирти адсорбцияси билан ўзаро параллел равишда боргани кўзатилди. Айниқса, зонд мақсадида адсорбцияланаётган спирт молекулалари цеолитлардаги гидрофиллик бифункционал хусусиятларини намоён бўлишининг сабабини очиб беришга ёрдам беради. Тажрибанинг бошланишидан олдин, намуналар 10 соат давомида, 723К да, помпаланган ҳолатда 10<sup>-4</sup> Па вакуум остида қиздирилади. Тажриба адсорбцион-калориметрик қурилма ва метод орқали олиб борилган [1]. Адсорбция иссиқликлари ва изотерма қийматлари 303 К ҳароратда ҳисобланган.

**Олинган натижалар ва уларнинг шарҳи.** ZSM-5 цеолитларини асосли тузлар орқали синтез қилинганда NH<sub>4</sub>ZSM-5 ва фаол марказларида турли хил металллар жойлашган ZSM-5 аналоглари кристалларининг, айниқса цеолит сирт юзасида гидроксил гуруҳлари шаклида деффектлар мавжуд бўлади [2]. Ушбу цеолитларда деффектлик даражасини аниқлашда ҳам метил ва этил спирти каби адсорбатлар жуда самарали ҳисобланади.



Спиртли адсорбциянинг моляр дифференциал энтропияси ( $\Delta S_d$ ) Гиббс-Гелмголц тенгламасига мувофиқ изотермалар ва адсорбцион дифференциал иссиқлиги ҳисобланади:

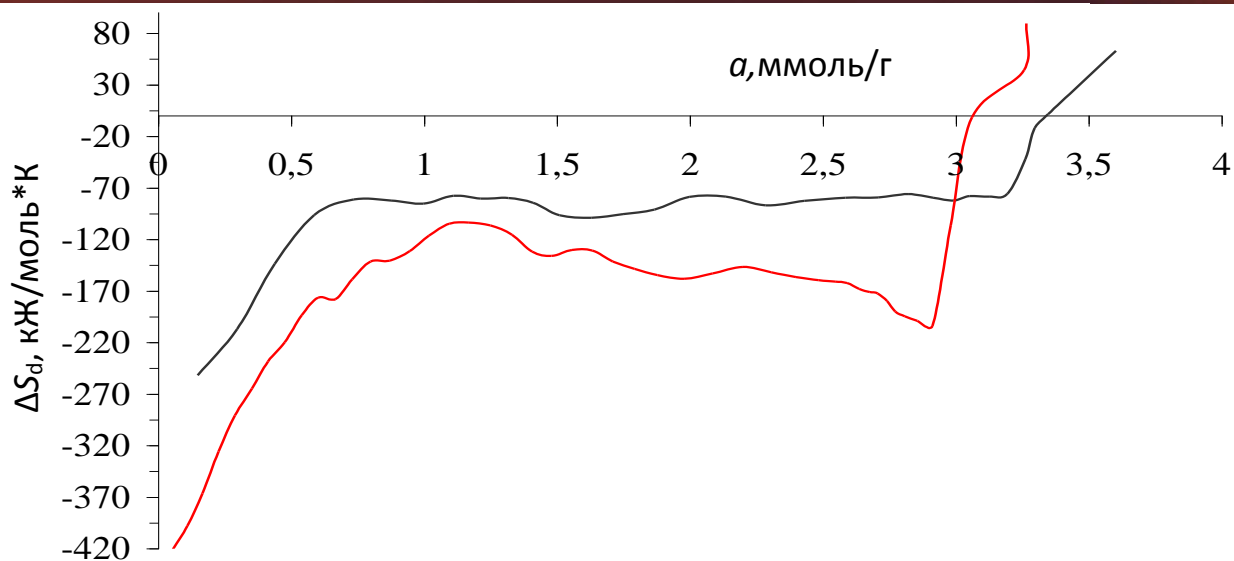
$$\Delta S_a = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_a - \lambda) + A}{T} \quad (2)$$

бу ерда  $\lambda$  - конденсация иссиқлиги,  $\Delta H$  ва  $\Delta G$  - стандарт ҳолатдан адсорбцияланган ҳолатга ўтганда адсорбция жараёнида энталпия ва эркин энергиянинг ўзгариши[3].

Графикдан кўриниб турибдики метил спиртига қараганда этил спирти фаол марказ билан кучлироқ боғланганига амин бўламиз.

Энтропия диаграммаси 1-расмда кўрсатилган. Этанол адсорбциясининг моляр дифференциал энтропияси тўлқинли кўринишга эга. -420,5 Ж/моль·К дан бошлаб, паст тўйинишда дифференциал энтропияси ~2,9 ммоль/г дан ~3 ммоль/г га ўтади, бу адсорбат - адсорбатнинг ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлади. Этанолнинг дифференциал энтропияси эгри чизиғидаги охириги минимал қиймат цеолит каналлари ва уларнинг кесишмаларида этанол молекулаларининг кучли жойлашишини кўрсатади. Метанол адсорбциясининг моляр дифференциал энтропияси -250 дан -100 Ж/моль·К га яъни жуда кичик минималдан кескин юқори қийматга кўтарилиши бу юқорида айтилганидек цеолит каналларига адсорбцияланаётган бирламчи метанол молекулалари ҳеч бир тўсиқларсиз аммоний фаол марказлари билан мустақкам боғланган ион-молекуляр комплекс ҳосил қилганлиги учун энтропия эгри чизиғи суюқ метил спирт энтропиясидан пастда жойлашган.

Бу қиймат тўйиниш даражаси ортган сари суюқлик энтропиясидан буғ энтропияси томон энтропия қиймати кескин кўтарилади. Энтропиянинг ўртача интеграл қийматлари суюқлик қийматига қараганда мос равишда – 84,34 Ж/моль·К га нисбатан анча кичикдир. Шундай қилиб, дифференциал ва интеграл энтропия цеолитда ҳар битта адсорбцияланаётган спирт молекулаларининг ҳаракат ҳолатини кўрсатади.



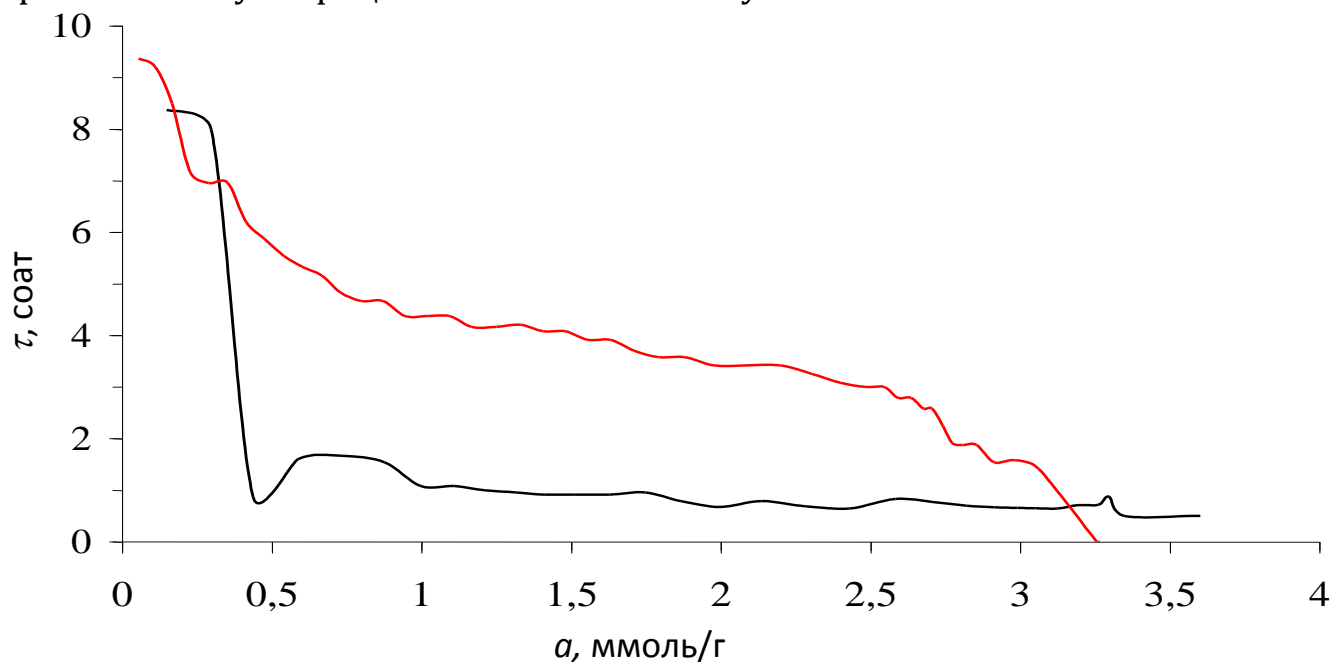
1-расм. NH<sub>4</sub>ZSM-5 цеолитида 303 К да метил ва этилспиртлари адсорбцияси дифференциал энтропияси

Изоҳ:

Этил ■ирти

Метил ■спирти

Графикдан кўриниб турибдики метил спиртига қараганда этил спирти фаол марказ билан кучлироқ боғланганига амин бўламиз.



2-расм. NH<sub>4</sub>ZSM-5 цеолитида 303 К да метил ва этил спиртлари адсорбциясининг мувозанатга эришиш вақти.



NH<sub>4</sub>ZSM-5 цеолитида етил спирт молекулаларининг зигзаксимон каналлар ва тўғри каналлар кесишмаларида адсорбциясининг мувозанат вақти дастлаб 9,38 соатдан бошланади, бу ерда адсорбция қиймати 0,059 ммоль/га тенг бўлади. Адсорбция 0,26 -0,35 ммоль/г оралиғида мувозанат вақти тахминан 7 соат давом этади. Ундан кейин мувозанат вақти 4,38 соат давом этади ва адсорбция 0,94 ммоль/г ни ташкил этади.

Адсорбция 2,5 ммоль/г гача бўлганда мувозанат вақти аста секинлик билан камайиб боради ва 3 соатда мувозанатга келади. 2,5 ммоль/г дан ўтгандан сўнг мувозанат вақти кескин камайиб 1,42 соатга тушиб кетади. Метил спирт молекулаларининг мувозанатга келиши (0,58 ммоль/г гача) жуда секин кечиби, кейин кескин тезлашади. Бунда мувозанат вақти деярли 8,4 соатдан 1,6 соатгача камаяди.

Бошланғич адсорбцияда фаол марказлар билан спирт молекулаларини мустаҳкам боғланиши учун катта вақт талаб этилади.

Кейинги босқичларда эса адсорбат-адсорбат боғланишларга вақт кам кетади (1-2 соат). Охириги босқичда адсорбция мувозанат вақтини 30 минутга тушиб қолиши бу адсорбцион ҳажмда тўлиқ адсорбцияланган молекулалар билан адсорбцияланмаган молекулаларнинг ўзоро таъсири натижасида уларнинг буғ ҳолатида сақланиб қолиши билан изоҳланади.

## Хулоса

NH<sub>4</sub>ZSM-5 цеолитидаги этанол адсорбция энтропияси чизиқларидан кузатиш мумкинки, этанол цеолит каналларига жуда мустаҳкам адсорбцияланади. Цеолит матрицасида эса этанол қўзғалмаган ҳолатда, яъни қаттиқ ҳолат энтропиясини ҳосил қилади. Ўртача интеграл энтропия -167,89 Ж/моль·К ни ташкил қилади. Адсорбция мувозанат вақти дастлаб юқори бўлади, аста секинлик билан адсорбция мувозанатга келиш вақти камайиб, жараён охирида бир неча соатга тушиб қолади. Хулоса қилиб шуни айтиш мумкинки нефт маҳсулотларининг ажратиш олишда, оралиқ маҳсулотни ҳосил қилиш учун энг оптимал катализатордан бири бу NH<sub>4</sub>ZSM-5 цеолити деб ҳисобласак бўлади.

## Фойдаланилган адабиётлар

1. Абдулхаев Т.Д., Кулдашева Ш.А., Рахматқариева Ф.Г. Дифференциальная теплота и изотерма адсорбции оксида углерода в цеолитах типа NH<sub>4</sub>ZSM-5 // UNIVERSUM Химия и биология, (Москва, Россия), 2019, №11(65-1). С.77-79



2. Абдулхаев Т.Д., Кулдашева Ш.А., Якубов Й.Ю. Взаимодействие молекул метанола с активными центрами и каналами цеолита  $(\text{NH}_4)_{1,35}\text{ZSM-5}$  // UNIVERSUM Химия и биология, (Москва, Россия), 2019, №8(62)
3. Абдулхаев Т.Д., Кулдашева Ш.А., Якубов Й.Ю. Ethanol adsorption energy in pentacyl type zeolite // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, 2019, № 6/11 –P. 11747-11750