

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 544.543

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОФOSФАТНЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ СО СТРУКТУРОЙ AEL И AFI ПО ДАННЫМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹

© 2024 г. К. С. Баландина^a, М. Р. Аглиуллин^b, В. Ю. Гуськов^a, И. В. Вакулин^a

^aФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования,
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт нефтехимии и катализа уфимского
федерального исследовательского центра РАН, 450076, Уфа, Россия

e-mail: guscov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 01.12.2023 г.

Методом обращенной газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства цеолитоподобных материалов – алюмофосфатных молекулярных сит AFI и AEL, относительно широкого спектра органических соединений. Получены значения удельных удерживаемых объемов, рассчитаны мольные изменения внутренней энергии и энтропии при адсорбции. Показано, что данные образцы способны к селективной по строению молекулы адсорбции. Установлено наличие эффекта молекулярного сита для аренов и *n*-спиртов. Так, на образце AFI значение удельного удерживаемого объема для *орто*-ксилола меньше, чем для толуола. На образце AEL удержание аренов меняется в ряду толуол < бензол < ксилолы. Анализ термодинамических характеристик адсорбции показывает наличие нарушения аддитивности теплот адсорбции в гомологических рядах. Это свидетельствует о наличии пор в составе алюмофосфатных молекулярных сит. Полученные закономерности в адсорбции органических соединений могут быть использованы при применении изученных материалов в адсорбционных и каталитических процессах.

Ключевые слова: молекулярное сито, адсорбция, алюмофосфат, удельный удерживаемый объем, термодинамические характеристики адсорбции

DOI: 10.31857/S0044453724070029, EDN: PWRHWI

Молекулярные сита представляют значительный интерес для исследователей по причине широких возможностей их применения в качестве катализаторов, адсорбентов и ионнообменных материалов [1]. Данная особенность обусловлена наличием в их структуре канальной системы с различными по размеру порами и их организацией в пространстве. Последнее может быть использовано для открытия новых возможностей в селективной по отношению к строению молекул адсорбции.

В настоящее время среди молекулярных сит, применяемых в промышленных процессах, большая их часть по химическому составу является алюмосиликатами. В то же время в процессах катализа и адсорбции все больше находят применение молекулярные

сита на основе алюмофосфатов AlPO-*n* и их производных MeAlPO-*n* и SAPO-*n* [2, 3].

Впервые о синтезе молекулярных сит AlPO₄-*n* было сообщено сотрудниками Union Carbide Wilson и соавторами в 1982 г [4]. Кристаллическая структура указанных материалов сформирована из строго чередующихся тетраэдров AlO₄ и PO₄, связанных через общие атомы кислорода. Микропористые алюмофосфаты характеризуются большим разнообразием структур, отличающихся размерами пор (AlPO-18 3.8×3.8 Å, AlPO-5 7.3×7.3 Å, VPI-5 12.7×12.7 Å) и организацией системой каналов в пространстве (1D AlPO-31, 2D AlPO-57, 3D AlPO-18). Решетка AlPO-*n* является электронейтральной и в ней отсутствуют кислотные центры, которые могут приводить к нежелательным каталитическим превращениям молекул адсорбата. Поэтому алюмофосфаты являются перспективными материалами для разделения различных органических соединений [5, 6].

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

Среди большого разнообразия AlPO-п особый интерес вызывают молекулярные сита AlPO₄-11(AEL) и AlPO₄-5(AFI) из-за одномерной канальной структуры с порами размером 4.0×6.5 Å и 7.4×7.4 Å соответственно, которые сопоставимы с размерами молекул различных важных органических соединений [7, 8].

Поэтому представляет интерес изучить процессы физической адсорбции органических соединений различной природы на цеолитоподобных материалах AEL и AFI, с целью дальнейшего применения полученных данных для прогнозирования особенностей адсорбционных и каталитических свойств изучаемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмофосфатных молекулярных сит AlPO₄-5 и AlPO₄-11

Алюмофосфаты получали гидротермальным синтезом из реакционных гелей следующих составов: 1.0Al₂O₃:1.0P₂O₅:1.0TEA:40H₂O и 1.0Al₂O₃:1.0P₂O₅:1.0DPA:40H₂O для образцов AFI и AEL соответственно. В качестве источников соединений фосфора и алюминия использовали ортофосфорную кислоту (H₃PO₄, 85%, Реахим, Россия) и бемит (AlO(OH), 72% Al₂O₃, Ишимбайский Специализированный Завод Катализаторов, Россия), соответственно. В качестве темплата для AFI использовали триэтиламин (TEA, 99%, Acros Organics), для AEL – ди-*n*-пропиламин (DPA, 99%, Acros Organics). После добавления всех компонентов смесь интенсивно перемешивали в течение 1 ч, полученный гель выдерживали в термостате при 90°C в течение 24 ч соответственно. Ранее показано, что использование стадии старения гелей позволяет при дальнейшей кристаллизации получить указанные молекулярные сита высокой фазовой чистоты [9]. Далее полученные гели загружали в автоклав из нержавеющей стали со специальным фторопластовым покрытием и кристаллизовали при 200°C в течение 24 ч. После кристаллизации образцы AFI и AEL промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, центрифугировали и сушили при 90°C в течение 24 ч.

Методы анализа материалов

Химический состав полученных молекулярных сит определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Shimadzu EDX-7000P.

Рентгенограммы непрокаленных порошкообразных образцов AlPO₄-5 и AlPO₄-11 записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в CuK_α-излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 5 до 40° с шагом 1 град/мин. Фазовый анализ полученных рентгенограмм проводили с привлече-

нием базы данных PDF2. Кристалличность оценивали по доли интенсивности аморфного гало в области от 20 до 30° 2θ в программе XRD Shimadzu.

Морфологию и размеры кристаллов AlPO₄-5 и AlPO₄-11 определяли методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Характеристики пористой структуры прокаленных образцов AlPO₄-5 и AlPO₄-11 оценивали с помощью сорбтометра Quantachrome Nova 1200e методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Расчеты удельной поверхности проводили методом многоточечной БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели ВЖН (Баррета–Джойнера–Халенды) по ветви десорбции.

Методы исследования адсорбционных свойств алюмофосфатных молекулярных сит AlPO₄-5 и AlPO₄-11

Исследование проводилось методом обращенной газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления проб на хроматографе Хромос GX-1000 (Химаналитсервис, Дзержинск, Россия) с пламенно-ионизационным детектором, в изотермическом режиме при температурах: для образца AEL от 230 до 270°C; для образца AFI от 230 до 290°C. Температура испарителя и детектора составляли 220°C. Использовалась насадочная колонка размером 350×3 мм. Скорость газа-носителя гелия (марка А, Реторта, Уфа, Россия) составляла 20 мл/мин. В испаритель хроматографа вводился воздух из промытого адсорбатором шприца с количеством вещества на пределе чувствительности детектора. В качестве адсорбатов использовались *n*-алканы C₅-C₁₂, изооктан, циклогексан, циклогексен, циклогексанон, бензол, толуол, орто-, мета- и пара-ксилолы, этилацетат, бутилацетат, *n*-спирты C₂-C₆ и изо-спирты C₃-C₅.

Значения удельных удерживаемых объемов адсорбатов (V_g^0 , мл/г) были рассчитаны по следующей формуле:

$$V_g^0 = j \frac{(t_R - t_M) \omega}{m} \frac{T}{T_{\text{комн}}}, \quad (1)$$

где j – коэффициент Джеймса–Мартина; t_R – время удерживания, мин; t_M – время удерживания несорбирующегося компонента, мин; ω – скорость газа-носителя, мл/мин; m – масса неподвижной фазы; T – температура колонки; $T_{\text{комн}}$ – температура окружающей среды.

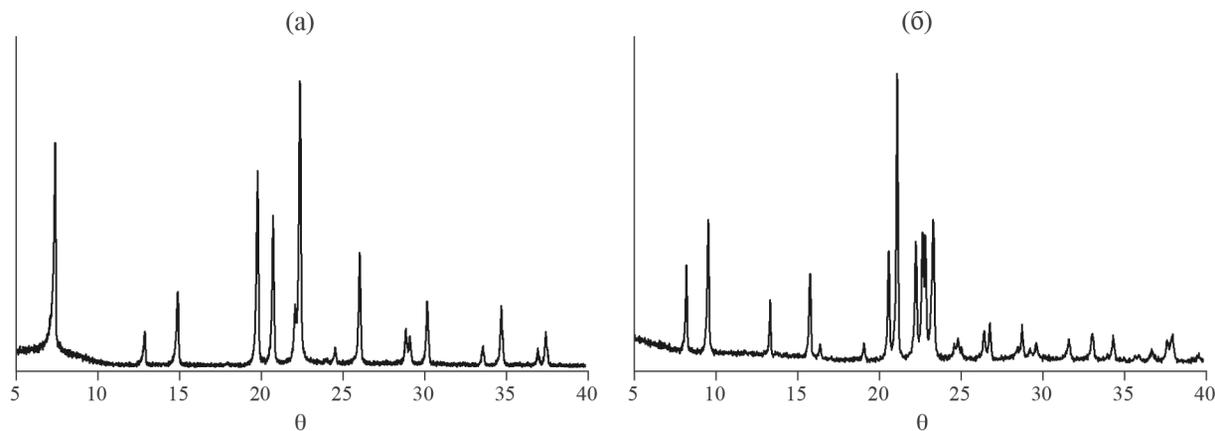


Рис. 1. Рентгенограммы алюмофосфатных молекулярных сит: а – образец AFI, б – образец AEL; Θ – угол.

При выбранных условиях эксперимента десорбционные ветви пиков различной высоты накладывались друг на друга, пики были симметричны, а значения удельных удерживаемых объемов не зависели ни от скорости газа-носителя, ни от объема вводимой пробы. Это дает основание считать процессы адсорбции в колонке в данных условиях близкими к условиям идеальной равновесной хроматографии, и приравнять значения V_g° к константам адсорбционно-десорбционного равновесия (константам Генри). Это позволило рассчитать мольные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и энтропии ($-\Delta S$, Дж/(моль К)) адсорбции по стандартным формулам [10, 11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что адсорбционные и каталитические свойства молекулярных сит существенно зависят от содержания в них примесей посторонних фаз. На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных алюмофосфатов. Видно, что порошкообразные образцы являются молекулярными ситами $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (PDF№ 00-046-0315) и $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (PDF№ 00-041-0044) высокой фазовой чистоты с кристалличностью более 90%. Для алюмофосфатных молекулярных сит с высокой кристалличностью соотношение атомов P и Al в кристаллической решетке всегда близко к 1 [12]. В табл. 1

приведены результаты элементного анализа для исходных гелей и продуктов кристаллизации. Видно, что независимо от структуры алюмофосфатов, в конечных продуктах кристаллизации сохраняется соотношение P/Al \sim 1.

Морфология и дисперсность молекулярных сит существенно влияет на скорость адсорбции анализируемых соединений. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена морфология исследуемых образцов. На рис. 2 приведены снимки СЭМ алюмофосфатных молекулярных сит. Видно, что образец $\text{AlPO}_4\text{-11}$ характеризуется кристаллами в виде вытянутых призм размером от 1 до 2 мкм, а также сростками, состоящими из кристаллов меньшего размера. Кристаллы образца $\text{AlPO}_4\text{-5}$ представляют собой восьмигранные призмы размером 2–3 мкм, на торцах которых наблюдаются внутрикристаллические поры.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота, распределение пор по размеру. Видно, что для образцов наблюдаются изотермы близкие к I-му типу. Такой тип изотерм характерен для микропористых материалов. Для образца $\text{AlPO}_4\text{-11}$ наблюдаются мезопоры с размерами от 2 до 25 нм при удельной поверхности 196 м²/г и объеме микропор 0.07 мл/г. Как было отмечено выше, формирование мезопор в образце $\text{AlPO}_4\text{-11}$ обусловлено наличием среди сростков кристаллов меньшего

Таблица 1. Элементный состав алюмофосфатных молекулярных сит и их кристалличность

Образец	Гель	$\text{AlPO}_4\text{-}n$	Фазовый состав	Кристалличность, %
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$		
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	1.00*1.01	1.00*1.05	AFI	92
$\text{AlPO}_4\text{-11}$	1.00*0.99	1.00*0.98	AEL	93

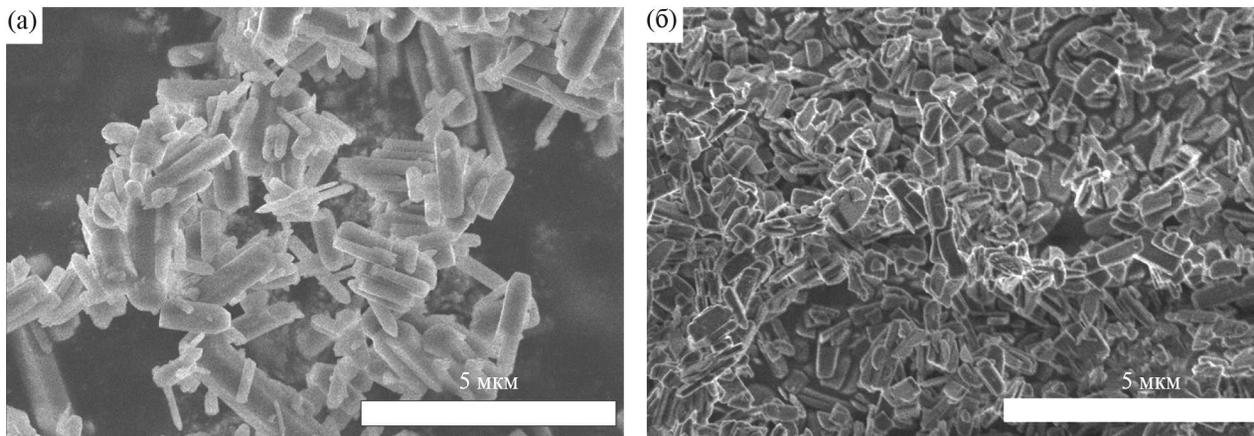


Рис. 2. Снимки СЭМ алюмофосфатных молекулярных сит: а – образец AFI, б – образец AEL.

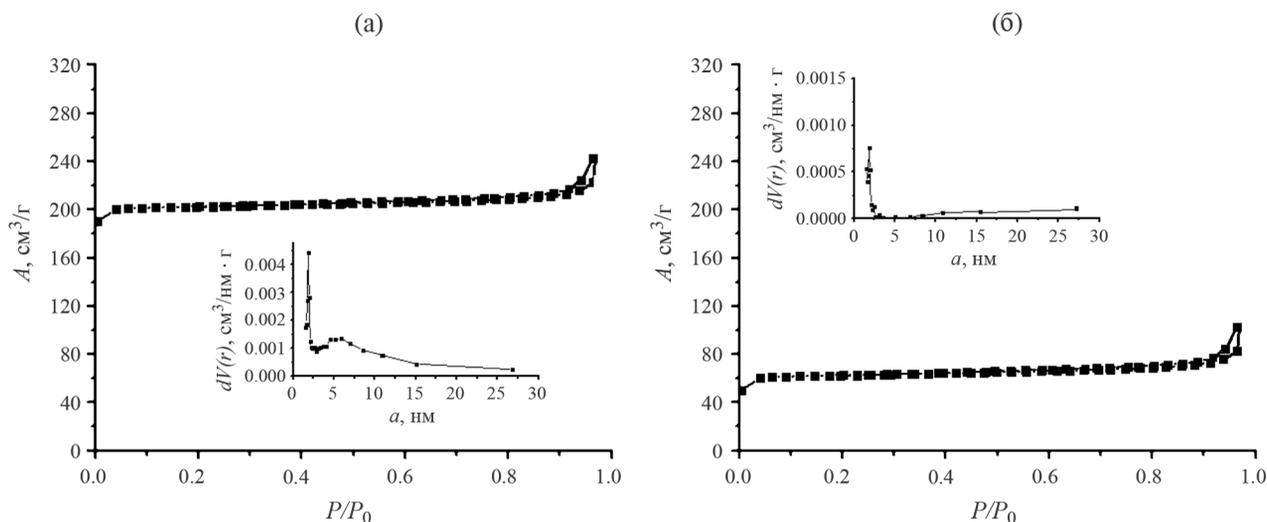


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота алюмофосфатных молекулярных сит: а – образец AFI, б – образец AEL; P/P_0 – относительное давление, A – адсорбция.

размера пустого пространства, в котором могут формировать вторичные мезо- и макропоры. Образец $\text{AlPO}_4\text{-5}$ характеризуется более высокими значениями удельной поверхности и объемом микропор ($230 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.19 \text{ мл}/\text{г}$ соответственно) по сравнению с образцом $\text{AlPO}_4\text{-11}$, что обусловлено каналами большего размера.

Значения удельных удерживаемых объемов для ряда органических соединений при 230°C на цеолитах AFI и AEL приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Как видно из полученных данных, на изучаемых образцах удерживание n -алканов возрастает в гомологическом ряду. При этом на образце AEL V_g^0 выше, чем на AFI. Так, удельный удерживаемый объем n -гексана на AEL составляет $107.8 \text{ мл}/\text{г}$, а на AFI – $23.8 \text{ мл}/\text{г}$.

При этом в ряду аренов и n -спиртов наблюдается снижение V_g^0 в гомологическом ряду. Так на AFI и AEL n -пентанол удерживается хуже, чем n -бутанол. На образце AFI ксилолы имеют удельный удерживаемый объем меньше, чем толуол. На AEL для аренов V_g^0 меняется в ряду толуол < бензол < ксилолы. Таким образом, на обоих изучаемых образцах наблюдается молекулярно-ситовой эффект. Так, при сравнении отношений удерживания n -алканов и аренов на образце AEL, для пары с шестью атомами углерода соотношение удерживания n -гексан/бензол=0.84; для пары C_7 –1.16; для пары C_8 –1.01. На AFI аналогичные соотношения составляют 0.82, 0.78 и 1.23 соответственно. По достижении определенного размера удерживание плоских молекул аренов ухудшается за счет снижения возможности адсорбции в микропорах цеолитов.

Таблица 2. Значения удельных удерживаемых объемов (V_g^0 , мл/г) при 230°C для ряда органических соединений на алюмофосфатном молекулярном сите AFI

Адсорбат	V_g^0	Адсорбат	V_g^0	Адсорбат	V_g^0
<i>n</i> -Пентан	19.9	Циклогексан	23.3	<i>n</i> -Пропанол	27.6
<i>n</i> -Гексан	23.8	Циклогексен	24.7	Изопропанол	30.4
<i>n</i> -Гептан	29.7	Циклогексанон	28.6	<i>n</i> -Бутанол	32.9
<i>n</i> -Октан	36.3	Бензол	29.1	Бутанол-2	26.2
<i>n</i> -Нонан	42.3	Толуол	37.9	<i>n</i> -Пентанол	19.3
<i>n</i> -Декан	48.3	<i>o</i> -Ксилол	29.5	Изопентанол	20.6
<i>n</i> -Ундекан	61.3	<i>m</i> -Ксилол	29.0	<i>n</i> -Гексанол	50.0
<i>n</i> -Додекан	66.9	<i>n</i> -Ксилол	29.1	Этилацетат	21.2
Изооктан	31.8	Этанол	17.8	Бутилацетат	22.4

Таблица 3. Значения удельных удерживаемых объемов (V_g^0 , мл/г) при 230°C для ряда органических соединений на алюмофосфатном молекулярном сите AEL

Адсорбат	V_g^0	Адсорбат	V_g^0	Адсорбат	V_g^0
<i>n</i> -Пентан	99.8	Циклогексан	152.1	<i>n</i> -Пропанол	65.4
<i>n</i> -Гексан	107.8	Циклогексен	164.9	Изопропанол	72.8
<i>n</i> -Гептан	133.4	Циклогексанон	219.6	<i>n</i> -Бутанол	100.7
<i>n</i> -Октан	163.8	Бензол	128.0	Бутанол-2	83.5
<i>n</i> -Нонан	227.8	Толуол	114.6	<i>n</i> -Пентанол	80.8
<i>n</i> -Декан	276.6	<i>o</i> -Ксилол	162.0	Изопентанол	138.1
<i>n</i> -Ундекан	307.2	<i>m</i> -Ксилол	144.2	<i>n</i> -Гексанол	111.6
<i>n</i> -Додекан	326.0	<i>n</i> -Ксилол	155.9	Этилацетат	52.6
Изооктан	122.3	Этанол	59.4	Бутилацетат	59.5

Размер молекул аренов, для которых наблюдается молекулярно-ситовой эффект, коррелирует с размером «молекулярного окна» изучаемых материалов. Так, размер ультрамикropор образца AEL составляет 6.5 Å, в то время как AFI – 7.4 Å. В результате бензол может адсорбироваться в полости AEL, а толуол – уже нет. Аналогично, в случае AFI толуол может проникать через «молекулярное сито», а ксилолы – нет.

При сравнении значений удельных удерживаемых объемов циклогексана и бензола заметно, что на образце AEL циклогексан адсорбируется сильнее, в то время как на AFI наблюдается обратная картина. Последнее традиционно наблюдается на цеолитах – за счет способности к специфическим межмолекулярным взаимодействиям бензол адсорбируется сильнее [10]. При сравнении удерживаний циклогексана и циклогексена последний на всех изучаемых образцах удерживается несколько лучше. Такие закономерности могут быть связаны с большей «объемностью» молекулы циклогексана, затрудняющей адсорбцию в порах сравнимого с циклогексаном размера. В ряду ксилолов, на

AEL закономерность изменения удельных удерживаемых объемов является традиционной: сильнее всего удерживается *орто*-ксилол, а слабее всего – *мета*-ксилол. В случае адсорбции на образце AFI V_g^0 для ксилолов совпадало в пределах ошибки.

Таким образом, закономерности удерживания на изучаемых образцах свидетельствуют о наличии характерного эффекта молекулярного сита, однако его проявление для упорядоченных цеолитоподобных материалов отличается от классических цеолитов. Так, удерживаемый объем изооктана на AEL равен таковому для *n*-гептана. На AFI V_g^0 *n*-гептана больше изооктана, однако последний в любом случае отличен от нуля. По данному наблюдению, а также по удерживаемым объемам других, не способных проникать в «молекулярное окно» соединений можно сделать вывод о том, что в структуре синтезированных образцов помимо характерных для цеолитов ультрамикropор имеются и поры большего размера. Адсорбция в таких порах обеспечивает удерживание изооктана и других подобных соединений.

Примеры зависимостей $\ln V_g^0$ от $1/T$ для *n*-алканов представлены на рис. 4, 5. Как видно из

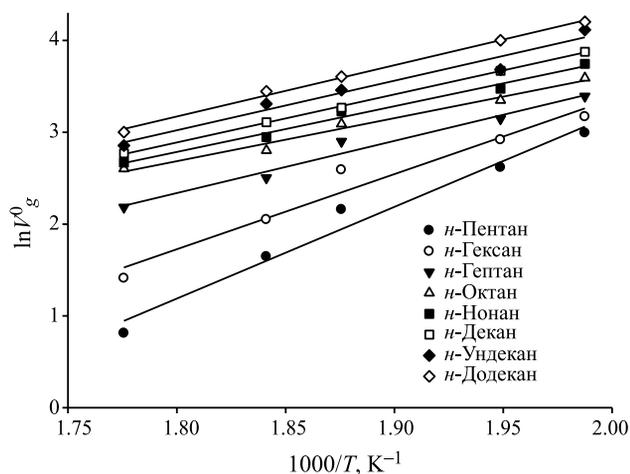


Рис. 4. Зависимости $\ln V_g^0$ от $1/T$ на алюмофосфатном молекулярном сите АFI.

полученных графиков, все зависимости линейны. Это позволяет принять, что в исследуемом интервале температур теплоемкость не меняется с изменением температуры, и использовать полученные зависимости для расчета мольных изменений внутренней энергии и энтропии адсорбции.

Рассчитанные значения термодинамических характеристик адсорбции приведены в табл. 4,5. Как видно из полученных данных, в гомологическом ряду *n*-алканов наблюдается нарушение аддитивности теплот адсорбции. Так, на образце алюмофосфатного молекулярного сита АFI теплоты адсорбции убывают от *n*-алкана C_5 до C_8 . Далее с увеличением количества атомов углерода наблюдается слабый рост теплоты адсорбции. Ранее схожая картина наблюдалась нами на адсорбентах, модифицированных супрамолекулярными сетчатыми структурами с размерами пор, близким к изучаемым молекулярным ситам [13–16].

При сравнении теплот и энтропий адсорбции *n*-гексана, циклогексана и бензола на АFI заметно, что с наибольшим выделением теплоты и с наибольшим уменьшением энтропии адсорбируется *n*-гексан. Теплота адсорбции циклогексана меньше на 13 кДж/моль, бензола – на 40 кДж/моль. Примечательно, что циклогексан адсорбируется с большей теплотой, чем бензол. В то же время сильнее удерживается бензол. Это говорит о решающем действии энтропийного фактора. Так, уменьшение энтропии при адсорбции циклогексана составляет 83 Дж/(моль К), в то время как бензола – только 29 Дж/(моль К). Таким образом, циклогексан адсорбируется заметно более упорядоченно, чем бензол. Вероятно, плоская структура бензола в поре АFI размером 5 Å не способна взаимодействовать с поверхностью всеми атомами углерода. Это приводит как к снижению теплоты адсорбции,

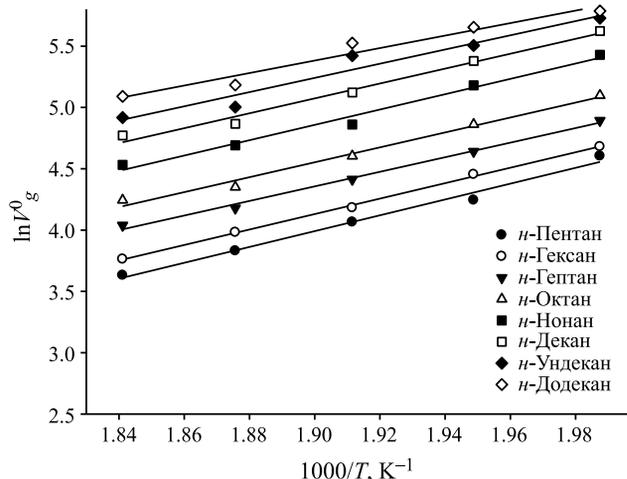


Рис. 5. Зависимости $\ln V_g^0$ от $1/T$ на алюмофосфатном молекулярном сите АEL.

так и к тому, что часть молекулы сохраняет степени свободы.

На АEL наблюдается иная картина. Циклогексан имеет V_g^0 больше, чем бензол. При этом различие в теплотах адсорбции составляет 18 кДж/моль, энтропии же различаются на 35 Дж/(моль К). Это меньшее различие, чем в случае АFI. Как следует из полученных данных, меньшее различие проявляется не за счет высокой $-\Delta S$ бензола, но за счет более низкой $-\Delta S$ циклогексана. Таким образом, на АEL циклогексан адсорбируется менее упорядоченно, чем на АFI, что приводит к росту его удерживания относительно бензола.

При сравнении термодинамики адсорбции ксилолов на изучаемых образцах молекулярных сит заметно, что на образце АFI с наибольшей теплотой и наибольшим уменьшением энтропии адсорбируется *n*-ксилол. Для *m*-ксилола теплота адсорбции наблюдалась на 12 кДж/моль ниже, чем для *o*-ксилола. При этом значения уменьшения энтропии еще меньше. Так, условное отношение $-\Delta U/-\Delta S$ по абсолютному значению для *n*-ксилола составляет 0.70, для *o*-ксилола – 0.76, а для *m*-ксилола – 0.94. Таким образом, *m*-ксилол адсорбируется менее упорядоченно, чем другие изомеры. Более низкие значения теплот адсорбции могут свидетельствовать о том, что *o*- и *m*-ксилолы взаимодействуют с поверхностью адсорбента не всеми атомами углерода.

Но молекулярном сите АEL *o*- и *n*-ксилолы имеют одинаковую теплоту адсорбции. Это означает, что они взаимодействуют с поверхностью одним и тем же количеством атомов углерода. В то же время, теплота адсорбции *m*-ксилола на 16 кДж/моль меньше. Если предположить, что *o*- и *n*-ксилолы взаимодействуют с поверхностью всеми 8 атомами углерода, то *m*-ксилол взаимодействует

Таблица 4. Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной мольным изменениям энтропии ($-\Delta S$, Дж/(моль К)) адсорбции на алюмофосфатном молекулярном сите AFI

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Пентан	83	140	0.9857	<i>o</i> -Ксилол	42	55	0.9877
<i>n</i> -Гексан	68	108	0.9764	<i>m</i> -Ксилол	30	32	0.9903
<i>n</i> -Гептан	48	67	0.9849	<i>n</i> -Ксилол	53	76	0.9857
<i>n</i> -Октан	38	46	0.9941	Этанол	58	91	0.9959
<i>n</i> -Нонан	41	51	0.9916	<i>n</i> -Пропанол	43	57	0.9950
<i>n</i> -Декан	43	54	1.0000	Изопропанол	30	30	0.9395
<i>n</i> -Ундекан	45	56	0.9799	<i>n</i> -Бутанол	39	48	0.9890
<i>n</i> -Додекан	46	57	0.9976	Бутанол-2	42	58	0.9740
Изооктан	49	69	0.9545	<i>n</i> -Пентанол	52	80	0.9963
Циклогексан	55	83	0.9967	Изопентанол	48	71	0.9792
Циклогексен	50	73	0.9578	<i>n</i> -Гексанол	68	102	0.9963
Циклогексанон	34	40	0.9451	Этилацетат	55	83	0.9936
Бензол	28	29	0.9940	Бутилацетат	32	38	0.9698
Толуол	18	6	0.9818				

Таблица 5. Значения мольных изменений внутренней энергии ($-\Delta U$, кДж/моль) и величины, пропорциональной мольным изменениям энтропии ($-\Delta S$, Дж/(моль К)) адсорбции на алюмофосфатном молекулярном сите AEL

Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r	Адсорбат	$-\Delta U$	$-\Delta S$	r
<i>n</i> -Пентан	58	76	0.9871	<i>o</i> -Ксилол	60	77	0.9829
<i>n</i> -Гексан	57	75	0.9759	<i>m</i> -Ксилол	44	46	0.9803
<i>n</i> -Гептан	49	58	0.9973	<i>n</i> -Ксилол	60	77	0.9887
<i>n</i> -Октан	51	58	0.9939	Этанол	59	83	0.9988
<i>n</i> -Нонан	52	58	0.9928	<i>n</i> -Пропанол	56	77	0.9605
<i>n</i> -Декан	50	54	0.9925	Изопропанол	57	82	0.9707
<i>n</i> -Ундекан	48	48	0.9749	<i>n</i> -Бутанол	63	87	0.9935
<i>n</i> -Додекан	42	36	0.9791	Бутанол-2	61	84	0.9825
Изооктан	39	37	0.9835	<i>n</i> -Пентанол	61	83	0.9960
Циклогексан	62	82	0.9922	Изопентанол	62	82	0.9580
Циклогексен	59	75	0.9893	Гексанол	65	87	0.9919
Циклогексанон	67	88	0.9922	Этилацетат	80	127	0.9974
Бензол	44	47	0.9961	Бутилацетат	67	99	0.9753
Толуол	33	26	0.9910				

только шестью. Это может свидетельствовать о том, что в случае адсорбированного *m*-ксилола обе метильные группы находятся на удалении от поверхности.

При анализе термодинамических характеристик адсорбции *n*-спиртов заметно, что на образце AFI мольные изменения внутренней энергии и энтропии при адсорбции убывают в ряду C₂-C₄. Далее в ряду C₄-C₆ наблюдается рост значений $-\Delta U$

и $-\Delta S$. Данное явление вряд ли можно связать с «размерными эффектами», так как размер молекулы *n*-пентанола существенно меньше, чем *n*-нонана, начиная с которого начинается рост теплоты адсорбции в гомологическом ряду *n*-алканов. Скорее всего это связано с ранее уже наблюдавшейся инверсией зависимости теплоты адсорбции от количества атомов углерода в гомологическом ряду спиртов на высокополярных поверхностях.

В случае таких адсорбентов, способных к сильным специфическим межмолекулярным взаимодействиям, для первых членов гомологического ряда полярных молекул может наблюдаться зависимость не от поляризуемости, а от дипольного момента. Последний убывает с ростом числа атомов углерода. Поэтому наблюдается падение теплоты адсорбции.

На образце АЕЛ наблюдается иная закономерность адсорбции спиртов. Теплоты адсорбции спиртов C_2 - C_6 практически равны друг другу. Аналогичные значения $-\Delta U$ и $-\Delta S$ наблюдаются и для изо-спиртов. Это необычное явление может быть объяснено следующим образом. При адсорбции молекулы спиртов взаимодействуют с поверхностью только гидроксильной группой. Углеводородный радикал при этом не адсорбируется. В этом случае, длина углеводородного радикала не влияет на теплоту адсорбции, и значения последних выравниваются.

Таким образом, изученные в работе образцы молекулярных сит показали способность к селективной по отношению к строению молекулы адсорбции. Полученные закономерности в удержании аренов и спиртов могут быть использованы для повышения селективности при применении данных алюмофосфатных молекулярных сит в качестве катализаторов.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin Z.-E., Zhang J., Yang G.-Y.* // Inorg. Chem. 2003. V.42. P. 1797.
2. *Potter M.E.* // ACS Catalysis. 2020. V.10. P. 9758.
3. *Clerici M.G., Domine M.E.* Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis. Hoboken. N.J.: Wiley, 2013. V.548.
4. *Wilson S.T. L.B.M., Messina C.A., Cannan T.R., Flanigen E.M.* // J. of the American Chemical Society. 1982. V.104. № 4. P. 1146.
5. *Padin J., Rege S.U., Yang R.T., Cheng L.S.* // ChemEng Sci. 2000. V.55. № 20. P. 4525.
6. *Zhaowang Z., Elsaidi S.K., Thallapally P.K., Carreon M.A.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. V.56. № 14. P. 4113.
7. *Mapele R.O. S.A.O.S., Souza M.J.B., Pedrosa A.M.G., et.al.* // Appl. Sci. 2021. № 6544. P. 1.
8. *Shuo Tao X.L., Xiaoge Wang, Ying Wei, et.al.* // Angewandte Chemie. 2020. V.9. № 59. P. 3455.
9. *Agliullin M.R., Cherepanova, S.V., Kuvatova, R.Z. et al.* // Pet. Chem. 2023. V.63. P. 149.
10. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
11. *Киселев А.В., Иогансен А.В., Сакодынский К.И.* Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. 256 с.
12. *Pastore H.O. C.S., Marchese L.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2005. V.35. P. 351.
13. *Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Иванов С.П., и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 1058.
14. *Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Иванов С.П., и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 59.
15. *Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Кудашева Ф.Х.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 10. С. 1735.
16. *Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Хабибуллина Р.А., и др.* // Там же. 2012. Т. 86. № 3. С. 546.