



УДК 541.183: 543.42

Адсорбция паров n-гексана на натриевом и пиридиниевом монтмориллонитах

Муминов С.З., Хандамов Д.А., Агзамходжаев А.А

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

Аннотация

Исследована адсорбция n-гексана на натриевом и пиридиниевом монтмориллонитах. По температурной зависимости параметров адсорбционного равновесия установлено, что замещение ионов Na^+ на $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ приводит к увеличению объема микропор и теплоты адсорбции. Дифференциальная энтропия адсорбции n-гексана на исходном и модифицированном монтмориллонитах при всех заполнениях отрицательна.

Ключевые слова: адсорбция паров, изотермы, изотермы адсорбции, теплота, энтропия адсорбции, монтмориллонит.

One has investigated adsorption of n-hexane on sodium and pyridinium form montmorillonites. The temperature dependence of the adsorption equilibrium parameters shown that the substitution of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$ for Na^+ causes an increase in the volume of the micropores and in the heat of adsorption. The differential entropy of adsorption of n-hexane on montmorillonites and modified forms is negative for all the filling.

Keywords: adsorption of vapors, isotherms, isosters of adsorption, heat, entropy of adsorption, montmorillonit

Введение

Расширение области применения природных минеральных сорбентов обусловило необходимость исследования природы поверхности и пористой структуры этих адсорбентов, а также минералов, составляющих их основу [1]. Особое внимание уделяется изучению свойств органоментмориллонитов от длины и разветвленности органического катиона [2-3]. Органоментмориллониты обладают цеолитоподобной структурой [4], их можно использовать для решения тонких вопросов адсорбционного разделения изомерных молекул [5]. Органоглины, в частности пиридиниевый монтмориллонит, используют как модель количественной оценки освобождения углеводородов из нефтяных пластов [6]. Органоглины могут служить носителями в газовой хроматографии, наполнителями для различных типов пластмасс, красок, для дезактивации ядовитых веществ [4].

Цель данной работы - исследовать адсорбцию паров n-гексана и энергию его адсорбционного взаимодействия с натриевым и пиридиниевым монтмориллонитами.

Эксперимент

Na-форму монтмориллонита (NaMn) готовили на основе навбахорского щелочного бентонита (Узбекистан), состоящего в основном из Na-монтмориллонита. Примеси из бентонитовой глины были удалены отмучиванием. Для этого 5%-ную суспензию тщательно перемешивали до исчезновения комков и оставляли в покое в течение одних суток. Неосевшую фракцию отбирали деконтацией, центрифугировали и сушили при 100°C.

Навбахорский щелочной бентонит имел следующий химический состав (в мас.%): SiO₂-57.91, TiO₂-0.35, Al₂O₃-13.69, Fe₂O₃-5.10, CaO-0.48, MgO-1.84, SO₃-0.73, K₂O-0.77, Na₂O-2.53, P₂O₅-0.43, потери при прокаливании - 16.17. Емкость обмена составляла 0,73 мг-экв/г.

Пиридиниевая форма монтмориллонита (PyMn) была приготовлена обработкой 2%-ной суспензии NaMn 0,02н водным раствором пиридин гидрохлорида. При отношении объемов суспензии Na-монтмориллонита и раствора гидрохлорида 1:3 происходит флокуляция суспензии. После достижения равновесия ионного обмена (5 суток) органоглину отделяли от дисперсионной среды центрифугированием, тщательно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ионы и высушивали при комнатной температуре. Анализом органоглины на азот (методом Кьельдаля) было установлено, что количество ионов пиридиния, поглощенных монтмориллонитом, составляет примерно 85% от обменной емкости минерала. Размеры щелевидных микропор, образующихся в межслоевом пространстве, определяются как базальным расстоянием монтмориллонита d_{001} по оси *c*, так и межкатионными расстояниями [7]. Микропоры PyMn оказались доступными для молекул *n*-гексана, имеющих критический диаметр, равный 0,49 нм.

Изотермы адсорбции *n*-гексана получали с помощью весов Мак-Бена, а изостеры – на изостерной установке с малым „мертвым объемом“ [8]. Перед измерениями NaMn и PyMn обезгаживали в вакууме с нагревом при соответствующих температурах до остаточного давления в системе $1.33 \cdot 10^{-3}$ Па. Обезгаживание *n*-гексана проводили непосредственно в сорбционных установках, после которых давление его паров соответствовали табличным.

Обсуждение результатов

На рис.1 приведены изотермы адсорбции *n*-гексана при 293К. Изотерма адсорбции C₆H₁₄ на NaMn, в начальной области относительных давлений (*P/P*_s), как и в случае адсорбции бензола [9], имеют малую крутизну, что свидетельствует о протекании процесса сорбции в основном на внешней поверхности минерала без проникновения в межслоевое пространство. Изотерма адсорбции *n*-гексана при той же температуре на PyMn при малых давлениях круто поднимается, что характерно для микропористых адсорбентов. Петля гистерезиса на изотерме 1 простирается в широком интервале *P/P*_s ($0.3 < P/P_s < 0.9$). Надо полагать, что при дегидратации при 423К сорбент практически полностью теряет физически адсорбированную воду. Если при адсорбции бензола [1] имеет место взаимодействие молекул с гидроксилами и водой, содержащимися в минерале, и с π -комплексами молекул, то в случае адсорбции *n*-гексана, который обладает неоднородной электронной плотностью, не наблюдается подобных взаимодействий. Петля гистерезиса на изотерме адсорбции C₆H₁₄ на PyMn обнаруживается при *P/P*_s более

0,55 и ее можно отнести к типу В по классификации Де Бура [10]. Этот тип гистерезиса может быть обусловлен адсорбцией в щелевидных микропорах [11].

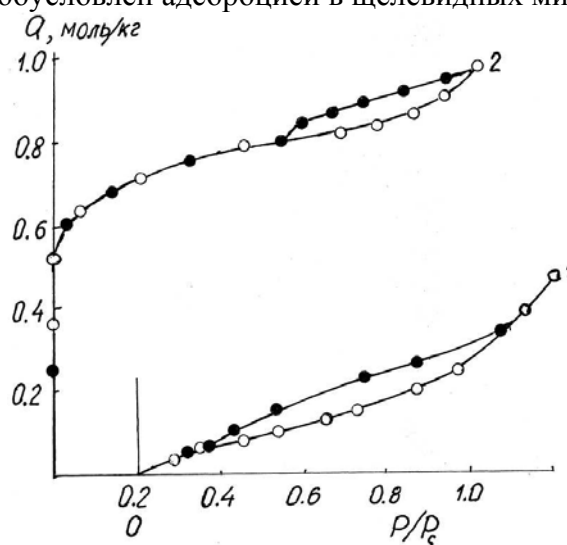


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров н-гексана при 293К на натриевом (1) и пиридиниевом (2) монтмориллонитах

Модифицирование приводит к тому, что адсорбция н-гексана на РуМн во всем интервале P/P_s становится гораздо больше, чем на NaМн. Если для NaМн емкость моно слоя $a_m=0.12$ моль/кг, удельная поверхность $S=35$ м²/г, предельная адсорбция при насыщении $a_s=0.41$ моль/кг, то для РуМн указанные величины составили 0.60 моль/кг, 176 м²/г и 1,04 моль/кг. Особенно большой рост адсорбции н-гексана на монтмориллоните в результате модифицирования имеет место при малых P/P_s (например, при $P/P_s=0.2$ адсорбция увеличивается ~10 раз, а при насыщении ~2.3 раза).

Об изменениях природы активных центров монтмориллонита при замещении ионов Na^+ на $[C_5H_5NH]^+$ можно судить, сопоставляя тепловые и энтропийные данные по адсорбции C_6H_{14} на исходном и модифицированном сорбентах. Энергетические данные определены по серии изостер адсорбции и десорбции н-гексана в интервале 265-340К и при заполнениях от доли моно слоя до полного насыщения. Для примера, на рис.2 приведено семейство изостер адсорбции и десорбции C_6H_{14} в координатах $LgP-T^{-1}$, измеренных на РуМн. Изостеры в этих координатах аппроксимируются прямыми линиями. Наклоны изостер меняются в зависимости от количества сорбированного н-гексана. По изменению тангенса угла наклона изостерических прямых были рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции (десорбции) паров C_6H_{14} (рис.3). Кривая зависимости теплоты адсорбции н-гексана на Na-монтмориллоните (рис.3, крив.1), дегидратированном при 423К, характеризуется четко выраженным спадом при начальных адсорбциях (вплоть до адсорбции 0.1моль/кг). В этой области молекулы н-гексана адсорбируются на наиболее активных участках неоднородной поверхности монтмориллонита. Сорбция молекул C_6H_{14} на NaМн при малых P/P_s протекает только на внешней поверхности минерала, а при больших - C_6H_{14} адсорбируется по механизму полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации во вторичных порах. Активными центрами внешней поверхности NaМн могут быть обменные катионы, поверхностные гидроксилы, поверхности сколов, кремнекислородная поверхность и др.[1]. Более активными являются, по-видимому, обменные катионы и поверхностные гидроксильные группы, менее - кремнекислородная поверхность.

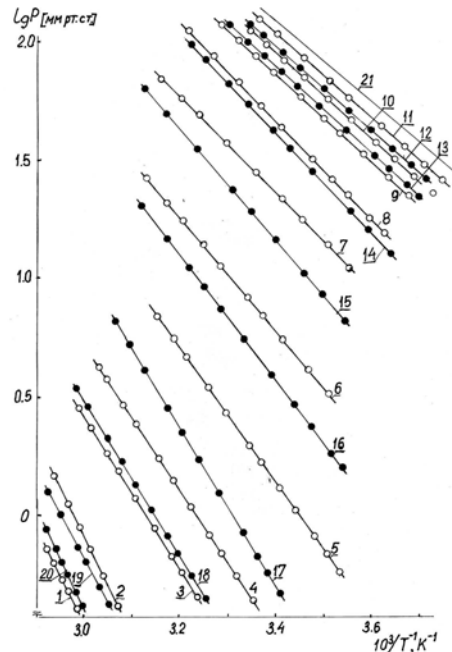


Рис. 2. Изостеры адсорбции(1-11) и десорбции(12-20) паров н-гексана на пиридиниевом монтмориллоните, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (моль/кг): 1- 0,31; 2- 0,38; 3- 0,46; 4- 0,50; 5- 0,55; 6- 0,62; 7- 0,68; 8- 0,74; 9- 0,81; 10.- 0,88; 11- 0,97; 12- 0,95; 13- 0,82; 14- 0,73; 15- 0,67; 16- 0,60; 17- 0,52; 18- 0,47; 19- 0,40; 20- 0,36; 21- зависимость LgP_s от T^{-1} для неадсорбированного н-гексана

Зависимости дифференциальных изостерических теплот адсорбции и десорбции от количества сорбированного вещества для системы н-гексан - РуМн имеют экстремальный характер: максимумы теплот обнаруживаются при $a \approx 0.38$ моль/кг и составляет $Q_a^{\max} = 66.0$, а $Q_d^{\max} = 69.0$ кДж/моль. Появление максимумов на кривых теплот 2 и 3 объясняется выделением энергии взаимодействия адсорбированных в межслойном пространстве молекул сорбатов с кислородной поверхностью, с обменными органическими катионами $[C_5H_5NH]^+$ и остаточными ионами Na^+ . С ростом адсорбции молекулы в щелевидных микропорах уплотняются, вследствие чего возможно межмолекулярное взаимодействие адсорбат-адсорбат.

Видно, что теплота адсорбции ниже теплоты десорбции. Разность $\Delta Q = Q_d - Q_a$ в области максимума составляет ~ 3 кДж/моль. Эта разница с ростом заполнения постепенно уменьшается. За максимумом до $a \approx 0.7$ моль/кг Q_a и Q_d резко уменьшаются с 66 и 69 до ~ 35 кДж/моль, т.е. на 31 и 34 кДж/моль. Такой характер изменения Q_a и Q_d в этой области заполнения обусловлен образованием капиллярно-конденсированного н-гексана в мезопорах РуМн. Дальнейший рост адсорбции в области более 0.7 моль/кг приводит к уменьшению Q на 3.5 кДж/моль и постепенному приближению теплоты сорбции к теплоте конденсации объемной фазы н-гексана (31.88 кДж/моль).

Адсорбированные в межслойном пространстве молекулы н-гексана увеличивают потенциал дисперсионных сил в незанятой ее части. Потому теплота постепенно растет до достижения максимума. Теплота адсорбции и десорбции при адсорбциях более 0.65 моль/кг хорошо согласуются. Сопоставляя теплоты адсорбции н-гексана на натриевом и пиридиниевом монтмориллонитах можно заметить, что Q на РуМн значительно выше, чем на NaМн. Можно с уверенностью

сказать, что это обусловлено адсорбцией *n*-гексана в микро- и мезопорах РуМн. Сравнение зависимости $Q_a = f(a)$ для системы C_6H_{14} - РуМн с подобными зависимостями, полученными для случаев адсорбции *n*-гексана на цеолитах [12,13], показало, что $Q=f(a)$ на соответствующих участках заполнения имеют аналогичную форму: максимумы на кривых обнаруживаются примерно при тех же степенях заполнения, что на шабазитовом цеолите.

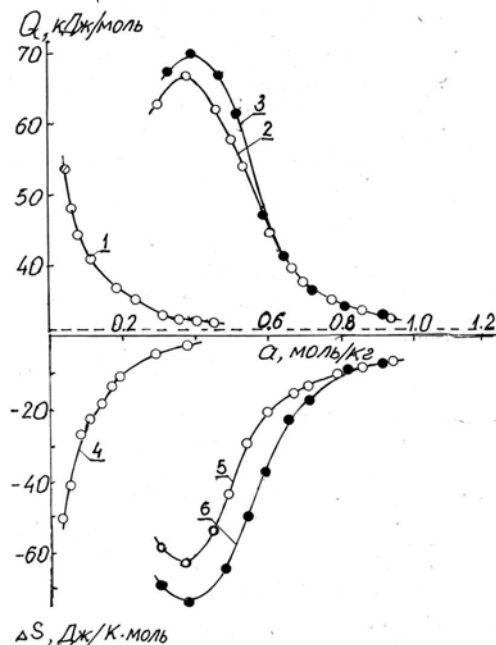


Рис.3. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции (1 и 2) десорбции (3), энтропии адсорбции (4 и 5) и десорбции (6) паров *n*-гексана на натриевом (1,4) и пиридиниевом (2,3 и 5, 6) монтмориллонитах

Зависимости изменения дифференциальных энтропий сорбции ΔS от количества адсорбированного *n*-гексана на NaМн и РуМн определяли по уравнению

$$\Delta S = - (Q - \lambda - A)/T,$$

де A - максимальная дифференциальная работа при обратимом изотермическом переносе одного моля адсорбата из нормальной жидкости на бесконечно большое количество адсорбента. Энтропии сорбции *n*-гексана на NaМн и РуМн во всем интервале заполнения отрицательны. Так, начальное значение ΔS (при $a \approx 0.03$ моль/кг) на NaМн составляет ~ -51 Дж/(К·моль), далее с ростом адсорбции *n*-гексана наблюдается резкое увеличение ΔS , и при $a \approx 0.4$ моль/кг она становится равной -0.25 Дж/(К·моль). Зависимости изменения энтропии адсорбции (десорбции) *n*-гексана на РуМн имеют экстремальный характер с минимумами при $a \approx 0.38$ моль/кг. Энтропия адсорбции несколько больше, чем энтропия десорбции. При $a \approx 0.30$ моль/кг $\Delta S_a \approx -58$, а $\Delta S_d = -69$ Дж/(К·моль). С ростом адсорбции ΔS_a и ΔS_d несколько уменьшаются и становятся минимальными: при $a \approx 0.38$ моль/кг ($\Delta S_a^{\min} \approx -62$, $S_d^{\min} \approx -73$ Дж/(К·моль). Увеличение адсорбции в пределах $0.38 - 0.8$ моль/кг сопровождается довольно значительным увеличением ΔS до значений близких к $\Delta S \approx -10$ Дж/(К·моль). Далее до предельного насыщения энтропия адсорбированного *n*-гексана приближается к энтропии объемной жидкости.

Минимумы энтропии адсорбции и десорбции *n*-гексана на РуМн соответствуют максимумам на кривых теплот при том же значении сорбции ($a \approx 0.38$ моль/кг). Отрицательность ΔS_a и ΔS_d на зависимостях $\Delta S = f(a)$ свидетельствует о меньшей подвижности адсорбированных молекул по сравнению с подвижностью

молекул н-гексана в объемной жидкости. Из энтропийных данных следует также, что вытянутые молекулы н-гексана более чувствительны к неоднородности активных центров во внутреннем объеме щелевидных микропор РуМн, и поэтому ΔS значительно ниже, чем на NaMn.

Заключение

Таким образом, получена информация об изменении поверхностных свойств и пористой структуры монтмориллонитовой глины при замещении ионов Na^+ на $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^+$. Установлены зависимости дифференциальной изостерической теплоты и энтропии адсорбции от количества адсорбированного н-гексана. Показано, что теплота адсорбции на пиридиновом монтмориллоните гораздо больше, чем на натриевом. Зависимости Q и ΔS от адсорбции на РуМн имеют экстремальный характер, а на NaMn - формы свойственные для неоднородно пористых адсорбентов. Величины ΔS для обеих систем практически во всем интервале заполнения отрицательны.

Список литературы

1. Муминов С.З., Арипов Э.А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. Ташкент: Фан. 1987. 144с.
2. Barrer R.M. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. London-NewYork- San Francisco: Acad. Press. 1978.
3. Van Olphen H. Modification of the clay surface by pyridine-type compounds. // J. Colloid & Interface Sci. 1968.V.28 N 3. P.370-375.
4. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. Слоистых силикаты как катализаторы // Успехи химии. 1988. Т.57, №2. С.204-227.
5. Березин В.Г., Гавричев В.С., Коломиец Л.Н. Органоглины в газовой хроматографии / Газовая хроматография в нефтехимии. М: Наука, 1975. С. 200-235.
6. Van Olphen H. Clay-organic complexes the retention of hydrocarbons by source rocks // Earth Science. Oxford-London-NewYork-Paris: Pergamon Press. 1965. N14. P.307-317.
7. Barrer R.M., Jones D.L. Chemistry of soil minerals. Part X. Shape selective sorbents from fluor hectorite // J. Chem. Soc. (A). 1971. V.16. P.2594-2603.
8. Муминов С.З. Установка для непосредственного измерения изостер адсорбции // Узб. хим. журн. 1965. №6. С.58-62.
9. Муминов С.З., Прибылов А.А., Гулямова Д.Б. Адсорбция паров бензола на натриевом и пиридиновом монтмориллонитах // Коллоидн. журн. 2007. Т.69. №3 С.368-371.
10. De Boer J. H. The structure and properties of porous materials. London: Butterworth. 1958. P.68.
11. Муминов С.З., Арипов Э.А. О тиксотропии в адсорбции на алюмо- силикатах/ Адсорбция и пористость. Труды IV Всес. конф. по теор. вопр. адс. М: Наука. 1976. С.71-72.
12. Исирикян А.А. Энергетика гомогенных сорбционных систем/ Тез. докл. VI конф. по теор. вопр. адс. М.: Наука. 1985. С.33-42.
13. Киселев А.В. Природа адсорбции цеолитами/ Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Материалы II Всес. совещ. по адсорбции М-Л.: Наука. 1965. с.13-25.

Муминов Субхутдин Зиявиддинович - д.х.н., профессор, главный науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан Ташкент, тел. (+99871) 262-56-60

Хандамов Даврон Абдикодирович – аспирант, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан Ташкент

Агзамходжаев Анварходжа Атаходжаевич- д.х.н., профессор, академик Международной Академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности, завудующий лабораторией, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент

Muminov Subkhutdin Z. -Leading Scientist, doctor of chemistry, professor, Institute of General and Inorganic chemistry of Academy science of Republic of Uzbekistan, Tashkent, e- mail: subx39@rambler.ru

Khandamov Davron A. - Post graduate a student, Institute of General and Inorganic chemistry of Academy science of Republic of Uzbekistan, Tashkent

Agzamkhodzhaev Anvarkhodzha A. - doctor of chemistry, professor, academician of International Academy of ecology and life protection sciences, chief of laboratory, Institute of General and Inorganic chemistry of Academy science of Republic of Uzbekistan, Tashkent