



УДК 541.183

## Термодинамические параметры адсорбции *n*-гексана на алкиламмониевых монтмориллонитах

Муминов С.З., Хандамов Д.А.

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент*

Поступила в редакцию 24.01.2011 г.

### Аннотация

Определены дифференциальная изотерическая теплота и энтропия адсорбции паров *n*-гексана на дегидратированном метиламмониевом и тетраметиламмониевом монтмориллонитах. По температурной зависимости параметров адсорбционного равновесия установлено, что замещение обменных ионов монтмориллонита на  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$  и  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$  способствует увеличению объема микропор и теплоты адсорбции. Дифференциальная энтропия адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  на органомонтмориллонитах при всех заполнениях отрицательна.

**Ключевые слова:** адсорбция паров, изотерма, изостера адсорбции, теплота, энтропия адсорбции, монтмориллонит

The differential isosteric heat and entropy of adsorption of *n*-hexane vapors on dehydrated methylammonium- and tetramethylammonium form montmorillonites were determined. The temperature dependence of the adsorption equilibrium parameters shown that the substitution of  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ ,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$  for exchangeable cations of montmorillonite causes an increase in the volume of the micropores and in the heat adsorption. The differential entropy of adsorption of  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  on modified form of montmorillonites is negative for all the filling.

**Keywords:** adsorption of vapors, isotherms, isosters of adsorption, heat, entropy of adsorption, montmorillonite

### Введение

Исследование адсорбции молекул разного геометрического и электронного строения модифицированными монтмориллонитами представляет большой интерес для изучения влияния на адсорбцию химической природы поверхности адсорбентов. Адсорбционные свойства органомонтмориллонитов, как и других адсорбентов, определяются строением, зарядом, размером и распределением обменных катионов в межслойном пространстве. Сведения об адсорбции и термодинамике адсорбции различных полярных и неполярных веществ органоглинами приведены в [1-9].

В данной работе на метил- и тетраметиламмониевых монтмориллонитах (МММ и ТМММ) исследованы изотермы, теплоты и энтропии адсорбции паров *n*-гексана.

## Эксперимент

Объектом исследования служил навбахорский щелочной бентонит (Узбекистан), состоящий в основном из натриевого монтмориллонитового минерала, характеризующийся емкостью катионного обмена  $E=0.73$  мг-экв/г и химическим составом (в мас.%):  $\text{SiO}_2$ -57.91,  $\text{TiO}_2$ -0.35,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13.69,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -5.10,  $\text{CaO}$ -0.48,  $\text{MgO}$ -1.84,  $\text{SO}_3$ -0.75,  $\text{K}_2\text{O}$ -0.75,  $\text{Na}_2\text{O}$ -2.53,  $\text{P}_2\text{O}_5$ -0.43, потери при прокаливании - 16.17.

Метил- и тетраметиламмониевые формы монтмориллонита были приготовлены обработкой суспензии Na-формы навбахорского щелочного бентонита растворами метиламин гидрохлорида  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  и тетраметиламмоний хлорида  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  [10]. Межслоевое расстояние ( $\Delta d_{001}$ ) органо-монтмориллонитов с метил- и тетраметиламмониевыми катионами составили 0.26 и 0.41 нм. Щелевидные микropоры исследуемых органоглин вполне доступны для молекул н-гексана.

Изотермы адсорбции н-гексана на дегидратированных органо-монтмориллонитах получены с помощью весов Мак-Бена, а серия изостер - на изостерной установке [11] с малым объемом „мертвого пространства“. Перед измерением адсорбции паров н-гексана адсорбенты нагревались в вакууме при 423К до остаточного давления в системе  $\sim 1.33 \cdot 10^{-3}$  Па.

## Обсуждение результатов

На рис.1 приведены изотермы адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  при 293К на органо-монтмориллонитах, которые имеют S-образную форму. Начальная

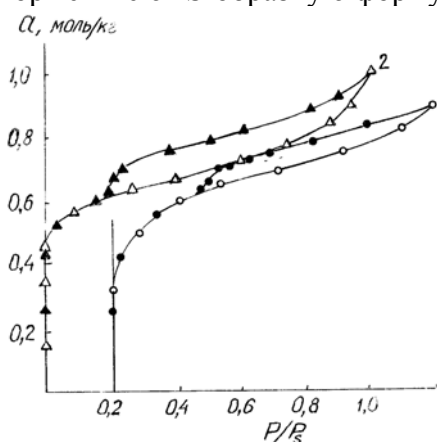


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров н-гексана при 293К на метиламмониевом (1) и тетраметиламмониевом (2) монтмориллонитах (изотерма 1 сдвинута по отношению изотермы 2 по оси  $P/P_s$  на 0.2)

крутизна изотерм свидетельствует о том, что в структуре адсорбента при начальных относительных давлениях преобладают микropоры. В пределах  $P/P_s$  0.2-0.8 адсорбция увеличивается постепенно, далее до  $P/P_s=1.0$  резко возрастает. На изотермах 1 и 2 в области  $P/P_s > 0.3 - 0.4$  наблюдаются петли гистерезиса, свидетельствующие об адсорбции молекул н-гексана в щелевидных микropорах, открытых со всех сторон. Начальные участки изотерм при  $P/P_s < 0.2 - 0.3$  обратимы. Ширина петли гистерезиса на изотерме, измеренной на МАМ, примерно в 1.5 раза уже, чем изотерма адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  на ТМАМ. Форму изотерм можно отнести к типу В по классификации Де Бура [12]. На десорбционных ветвях изотерм

адсорбции  $C_6H_{14}$  на МАМ и ТМАМ при  $P/P_s$  равных 0.30 - 0.38 и 0.2 - 0.25 наблюдаются крутые изломы, появление которых объясняется разупорядочиванием тиксотропных структур, образующихся при насыщении адсорбентов [13]. Адсорбция и сорбционные объемы МАМ и ТМАМ по н-гексану при  $P/P_s$  равных 0.2 ( $a$ ,  $W$ ), 0.4 ( $a_0$ ,  $W_0$ ) и 1.0 ( $a_s$ ,  $V_s$ ), объемы мезопор  $W_{me} = V_s - W_0$ , рассчитанные по изотермам адсорбции,  $\theta = a/a_0$ , степени заполнения объемов пор, при которых обнаруживаются максимумы теплот, приведены в таблице.

Таблица. Адсорбция (моль/кг) и сорбционные объемы ( $m^3/kg$ ) органомонтмориллонитов

Адсорбенты	$a$	$W \cdot 10^3$	$a_0$	$W_0 \cdot 10^3$	$a_s$	$V_s \cdot 10^3$	$W_{me} \cdot 10^3$	$\theta$
МАМ	0.59	0.077	0.66	0.086	0.90	0.118	0.032	0.49
ТМАМ	0.61	0.079	0.67	0.087	1.02	0.133	0.046	0.67

Вследствие коренного изменения свободного сорбционного объема при модифицировании монтмориллонита адсорбция н-гексана на МАМ и ТМАМ увеличивается в 4-6 раз в области малых и средних значений  $P/P_s$  по сравнению с адсорбцией на исходном натриевом монтмориллоните [6]. Из таблицы видно, что объемы микропор ( $W_0$ ) МАМ и ТМАМ от общего объема пор составляет 73 и 65%. Оба адсорбента имеют примерно одинаковые значения объемов микропор, однако сорбционные объемы при насыщении ( $V_s$ ) различаются на 12%. Объем мезопор ТМАМ на  $0.014 \cdot 10^3 m^3/kg$  больше, чем объем мезопор МАМ.  $W_{me}$  МАМ составляет 27% от  $V_s$ , а  $W_{me}$  ТМАМ  $\sim 35\%$  от  $V_s$ . Следовательно, ТМАМ можно отнести к микро-мезопористым типам сорбентов.

Для получения достоверной информации о взаимодействии молекул н-гексана с активными центрами органоглин были определены энергетические характеристики адсорбции по сериям изостер адсорбции на дегидратированных при 423 К МАМ и ТМАМ, измеренных в интервале 260-330К при заполнениях от доли  $V_s$  до полного насыщения. В качестве примера на рис.2 приведено семейство изостер адсорбции н-гексана на МАМ в координатах  $lgP - T^{-1}$ . Изостеры в этих координатах аппроксимируются прямыми линиями, наклоны которых изменяются с ростом адсорбции. Указанный вид изостер свидетельствует о том, что в изученном интервале температур теплоты адсорбции постоянны и изменяются по мере роста заполнения  $\theta = a/a_0$ .

По тангенсу наклона изостер были рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции  $C_6H_{14}$  на МАМ и ТМАМ (рис.3). Зависимости  $Q=f(a)$  для обеих систем адсорбат-адсорбент имеют экстремальный характер. Теплоты адсорбции растут в области малых и средних заполнений микропор для МАМ в области  $a = 0.22-0.35$  с 57.5 до 61.5 кДж/моль, а для ТМАМ в области  $a = 0.22-0.49$  с 52.5 до 63.0 кДж/моль. Затем  $Q$  падает, постепенно приближаясь к теплоте конденсации ( $\lambda = 31.88$  кДж/моль). Максимум теплоты адсорбции для МАМ обнаруживается при  $\theta = 0.49$ , а для ТМАМ при 0.67.

Итак, в начальной области заполнений  $Q$  на МАМ больше чем на ТМАМ, далее, наоборот, при соответствующих адсорбциях  $Q_a$  на ТМАМ значительно больше, чем на МАМ. Разность  $\Delta Q$  при начальных адсорбциях составляет  $\sim 5$  кДж/моль, в средних и больших заполнениях вначале возрастает (до  $\sim 9$  кДж/моль), затем начиная с  $a = 0.52$  моль/кг уменьшается и при 0.95 моль/кг становится равной  $\sim 3$  кДж/моль. В области  $a > 0.75$  моль/кг  $\Delta Q$  постепенно уменьшается приближаясь к нулю при насыщении.

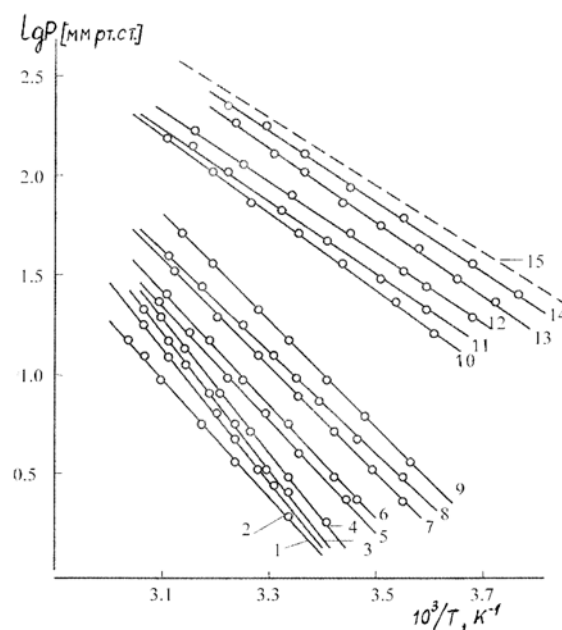


Рис. 2. Изостеры адсорбции паров *n*-гексана на метиламмониевом монтмориллоните, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (моль/кг): 1-0.20 2-0.25, 3-0.285, 4-0.33, 5-0.40, 6-0.43, 7-0.48, 8-0.50, 9-0.55, 10-0.67, 11-0.77, 12-0.90, 13-1.00, 14-1.04, 15-зависимость  $LgP_s$  от  $T^{-1}$  для неадсорбированного *n*-гексана

Подобный характер изменения теплот адсорбции *n*-гексана на алкиламмониевых монтмориллонитах свидетельствует о существующей энергетической неоднородности поверхности и объема пор адсорбентов, которую можно обнаружить, адсорбируя молекул малых размеров (*n*-пентан, *n*-гексан).

Активными центрами МАМ и ТМАМ являются свободные кислородные участки алюмосиликатных слоев, ионы  $Al^{3+}$ , изоморфно-замещенный кремний кремнекислородного слоя, обменные катионы  $[CH_3NH_3]^+$ ,  $[(CH_3)_4N]^+$ , а также ионы  $Na^+$ , незамещенные на алкиламмониевые катионы.

Сравнивая теплоты адсорбции *n*-гексана на молекулярных ситах [14] и алкиламмониевых монтмориллонитах, можно сделать вывод, что зависимости  $Q=f(a)$  имеют аналогичную форму, а максимумы на кривых обнаруживаются при разных заполнениях: на МАМ и ТМАМ при  $\theta$  равных 0.49 и 0.67, а на цеолите NaX при  $\theta$  примерно 0.8. Установлено, что при соответствующих величинах  $\theta$  теплота адсорбции *n*-гексана на цеолите NaX на 15-20 кДж/моль больше, чем на МАМ и ТМАМ. Это обусловлено, видимо, неодинаковой пористой структурой (цеолит обладает жесткой структурой, энергетическое поле в микропорах значительно выше, чем в щелевидных микропорах органомонтмориллонитов), а также тем, что молекулы *n*-гексана в микропорах упаковываются более плотно, чем в микропорах алкиламмониевых монтмориллонитов.

Учитывая подобие зависимостей  $Q=f(a)$  для случаев адсорбции *n*-гексана на МАМ и ТМАМ, возможно экстраполировать кривые теплот адсорбции до нулевого заполнения. Теплоты адсорбции *n*-гексана на МАМ и ТМАМ при нулевом заполнении соответственно были 47.5 и 42.0 кДж/моль; разность  $\Delta Q$  составляет  $\sim 5.5$  кДж/моль. Это указывает на большую гетерогенность внутренней и внешней поверхностей МАМ по сравнению с ТМАМ.

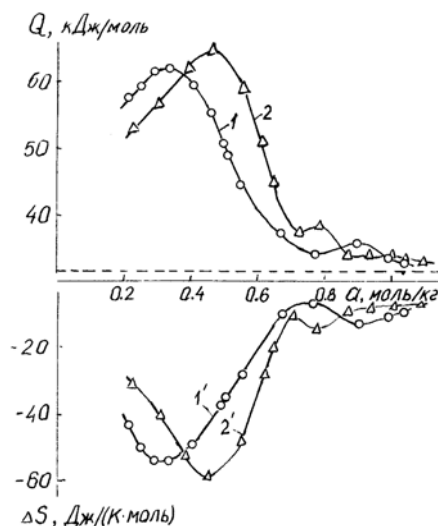


Рис. 3. Зависимости дифференциальных изостерических теплот (1,2), энтропии (1',2') адсорбции паров  $n$ -гексана на метиламмониевом (1,1') и тетраметиламмониевом (2,2') монтмориллонитах

Зная теплоту адсорбции и изменение максимальной дифференциальной работы адсорбции, вычисленных из изотерм, определено изменение дифференциальной энтропии ( $\Delta S$ ), являющейся мерой подвижности адсорбированных молекул  $n$ -гексана (см. рис.3). Дифференциальная энтропия адсорбции во всей области заполнения для обоих адсорбентов отрицательна, что свидетельствует об ограниченной подвижности молекул  $C_6H_{14}$  на поверхности и в объеме пор сорбентов по сравнению с их подвижностью в объемной жидкости. Большая ограниченность подвижности молекул  $C_6H_{14}$  является результатом взаимодействия их с кислородной поверхностью, с обменными органическими и остаточными неорганическими катионами в межслоевом пространстве монтмориллонита. Так, для системы  $C_6H_{14}$ -МAM (кривая 1') и для  $C_6H_{14}$ -ТМAM (кривая 2') при  $a = 0.25$  моль/кг  $\Delta S = -41$  и  $-32$  кДж/(К·моль), далее с ростом адсорбции в соответствии с изменением  $Q$  энтропия адсорбции уменьшается, приобретая минимальные значения при 0.35 и 0.45 моль/кг.  $\Delta S_{\min}$  на кривых 1' и 2' составляют  $-55$  и  $-39$  кДж/(К·моль), соответственно. Далее с ростом адсорбции  $\Delta S$  резко возрастает, приобретая значения  $-10$  кДж/(К·моль) при адсорбции 0.72 моль/кг. При дальнейшем увеличении адсорбции  $\Delta S$  асимптотически приближается к нулю, что свидетельствует о приближении подвижности адсорбированных молекул к подвижности молекул в объемной жидкости.

## Заключение

Таким образом, получены термодинамические данные адсорбции  $n$ -гексана на метиламмониевом и тетраметиламмониевом монтмориллонитах. Перевод Na-формы минерала в алкиламмониевую вызывает резкое увеличение адсорбции  $C_6H_{14}$  при малых и средних давлениях. Рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции  $n$ -гексана в зависимости от количества адсорбированного вещества. Прослеживается аналогия в изменениях теплот и энтропии адсорбции  $n$ -гексана на метиламмониевом и тетраметиламмониевом монтмориллонитах.

## Список литературы

1. Муминов С.З., Арипов Э.А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. Ташкент: Фан. 1987. 144с.
2. Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Сеитова Э.А., Рахимова Г.Б. Термодинамические параметры адсорбции четыреххлористого углерода на натриевой и тетраметиламмониевой формах монтмориллонита // Журн. физ-хим. 2002. Т.76.№8. С.1468-1471.
3. Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Сеитова Э.А. Адсорбция паров толуола на некоторых органомонтмориллонитах // Коллоидн. журн. 2003.Т.65.№5 С.648-651.
4. Муминов С.З., Гулямова Д.Б. Особенности адсорбции паров некоторых полярных веществ на микропористом глинистом адсорбенте // Коллоидн. журн. 2004.Т.66. №2. С.279-282.
5. Муминов С.З., Прибылов А.А., Гулямова Д.Б. Адсорбция паров бензола на натриевом и пиридиниевом монтмориллонитах // Коллоидн. журн. 2007. Т.69. №3 С.368-371.
6. Муминов С.З., Прибылов А.А., Гулямова Д.Б., Агзамходжаев А.А. Равновесная адсорбция паров н-гексана и четыреххлористого углерода на натриевом и полигидроксиалюминиевом монтмориллонитах // Коллоидн. журн. 2009. Т.71. №5 С.672-676.
7. Муминов С.З., Хандамов Д.А. Термодинамические параметры адсорбции метилового спирта на натриевом и алкиламмониевом монтмориллонитах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. вып.5. С.669-675.
8. Муминов С.З., Хандамов Д.А., Рахимова Г.Б. Теплота адсорбции паров н-гексана и н-гептана на полигидроксиалюминиевом монтмориллоните // Журн. физ-хим. 2011. Т.85. №1. С.117-121.
9. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка. 1975. 352с.
10. Куриленко О.Д., Михалюк Р.В. Адсорбция алифатических аминов на бентоните из водных растворов // Коллоидн журн. 1959. № 21. №7. С.195-197.
11. Муминов С.З. Установка для непосредственного измерения изостер адсорбции // Узб. хим. журн. 1965. №6. С.58-62.
12. De Boer J. H. The structure and properties of porous materials. London: Butterworth. 1958. P.68.
13. Муминов С.З., Арипов Э.А. /Адсорбция и пористость. М.: Наука. 1976. С.71.
14. Исирикян А.А. Энергетика гомогенных сорбционных систем/ Тез. докл. VI конф. по теор. вопросам адсорбции. М.: Наука. 1985, С.33-42.

**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

**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