



УДК 541.183

Термодинамические параметры адсорбции метилового спирта на натриевом и алкиламмониевом монтмориллонитах

Муминов С.З., Хандамов Д. А.

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

Поступила в редакцию 10.03.2010 г.

Аннотация

Определены дифференциальная изостерическая теплота и энтропия адсорбции паров метилового спирта на дегидратированном натриевом, метиламмониевом и тетраметиламмониевом монтмориллонитах. По температурной зависимости параметров адсорбционного равновесия установлено, что замещение ионов Na^+ на $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ приводит к увеличению объема микропор и теплоты адсорбции. Дифференциальная энтропия адсорбции CH_3OH на исходном и модифицированном монтмориллонитах при всех заполнениях отрицательна.

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

The differential isosteric heat and entropy of adsorption of methanol vapors on dehydrated sodium, 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 Na^+ causes an increase in the volume of the micropores and in the heat of adsorption. The differential entropy of adsorption of CH_3OH 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

Изучение адсорбции молекул разного геометрического и электронного строения органомонтмориллонитами представляет большой интерес для решения теоретических и практических задач адсорбционного взаимодействия, ибо при замещении обменных неорганических катионов органическими сорбент становится микро-мезопористым. Адсорбционные свойства органомонтмориллонитов определяются строением, зарядом, размером и распределением органических катионов в межслойном пространстве. Сведения об адсорбции и теплотах адсорбции различных полярных и неполярных веществ органоглинами даны в [1-7].

В данной работе на натриевом, метил-, тетраметиламмониевых монтмориллонитах (NaM , MAM , TMAM) исследованы изотермы, теплоты и энтропии адсорбции паров метилового спирта.

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.%): SiO_2 -57.91, TiO_2 -0.35, Al_2O_3 -13.69, Fe_2O_3 -5.10, CaO -0.48, MgO -1.84, SO_3 -0.75, K_2O -0.75, Na_2O -2.53, P_2O_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 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ [8]. Межслоевое расстояние (Δd_{001}) органомонтмориллонитов с CH_3NH_3^+ и $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ катионами составили 0.26 и 0.41 нм; для таких же форм органоглин на основе Вайомингского бентонита несколько меньше [9]. Щелевидные микропоры органоглин на основе навбахорского бентонита вполне доступны для молекул CH_3OH . Изотермы адсорбции CH_3OH на дегидратированном натриевом, метиламмониевом и тетраметиламмониевом монтмориллонитах получены с помощью весов Мак-Бена, а серия изостер - на изостерной установке [10] с малым объемом „мертвого пространства“. Перед измерением адсорбции паров CH_3OH адсорбенты нагревались в вакууме при 423K до остаточного давления в системе $\sim 1.33 \cdot 10^{-3}$ Па.

Обсуждение результатов

На рис.1 приведены изотермы адсорбции CH_3OH при 293 K на Na-монтмориллоните и на органомонтмориллонитах. Изотермы S-образны и характеризуются широкими петлями гистерезиса, простирающимися во всем интервале относительных давлений (P/P_S). Начальная крутизна изотермы адсорбции CH_3OH на NaM (крив.1) значительно меньше, чем изотерм 2 и 3. Гистерезисные петли на изотермах 2 и 3 значительно уже по сравнению с изотермой 1, что свидетельствует о формировании щелевидной микро-мезопористой структуры при замещении неорганических ионов на метил- и тетраметиламмониевые. Следует отметить, что изотермы адсорбции 2 и 3 при $P/P_S < 0.4$ отличаются друг от друга незначительно. При $P/P_S = 0.4$ величина адсорбции на TMAM примерно на 0.3 моль/кг больше, чем на MAM.

В области полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации адсорбция CH_3OH на TMAM с ростом равновесного давления возрастает в большей степени, чем на MAM; разность в величинах адсорбций при насыщении составила 2.47 моль/кг.

Рассчитанные из изотерм адсорбции CH_3OH сорбционные объемы органомонтмориллонитов при значениях P/P_S равных 0.2(W), 0.4(W_0), 1.0(V_S) и объемы мезопор ($W_{me} = V_S - W_0$) приведены в таблице. Здесь же для сравнения приведены данные для NaM.

Из таблицы видно, что объемы пор W органомонтмориллонитов при $P/P_S = 0.2$ на 11 и 37 % больше, чем для NaM. Адсорбция паров метилового спирта при $P/P_S > 0.4$ на образцах MAM и TMAM протекает в основном с заполнением мезопор. Объем мезопор TMAM на 51% больше, чем MAM. Сорбционный объем при насыщении V_S TMAM наибольший и равен $0.283 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Следовательно, объемы микро-мезопор TMAM больше, чем для Na- и CH_3NH_3 -форм монтмориллонита.

Таблица. Сорбционные объемы ($\text{м}^3/\text{кг}$) монтмориллонитовых адсорбентов по метиловому спирту

Адсорбент	$W \cdot 10^3$	$W_O \cdot 10^3$	$V_S \cdot 10^3$	$W_{\text{ме}} \cdot 10^3$
NaM	0.068	0.100	0.241	0.141
МAM	0.096	0.108	0.184	0.076
TMAM	0.108	0.128	0.283	0.155

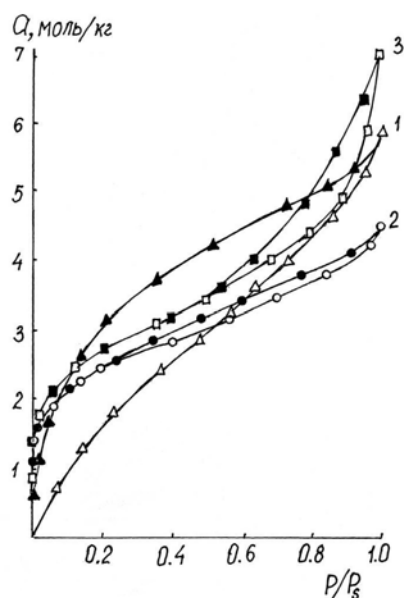


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метилового спирта при 293К на натриевом (1), метиламмониевом (2) и тетраметиламмониевом (3) монтмориллонитах

Для получения достоверной информации о механизме адсорбционного взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами органомонтмориллонитов были исследованы энергетические характеристики адсорбции. Такие исследования ранее проводились на примере адсорбции CCl_4 на TMAM [2], толуола на пиридиниевом монтмориллоните [4], бензола и гексана на различных формах органомонтмориллонита [11]. Энергетические характеристики адсорбции определялись по сериям изостер адсорбции CH_3OH на дегидратированных при 423К адсорбентах, измеренных в интервале 280-350К при заполнениях от доли V_S до полного насыщения. Для примера на рис. 2 приведено семейство изостер адсорбции метилового спирта, измеренных на TMAM, в координатах $\text{Lg}P-T^{-1}$. Изостеры в этих координатах хорошо аппроксимируются прямыми линиями, что свидетельствует о независимости теплоты адсорбции от температуры в изученном интервале изменения параметров. Верхняя линия на рис.2 представляет собой зависимость логарифма давления насыщенного пара от T^{-1} для объемной фазы метилового спирта. Наклоны изостер изменяются в зависимости от количества адсорбированного метилового спирта. По изменению тангенса угла наклона изостерических прямых для систем $\text{CH}_3\text{OH-NaM}$, $\text{CH}_3\text{OH-MAM}$ и $\text{CH}_3\text{OH-TMAM}$ с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона были рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции Q (рис.3). Зависимости Q от количества адсорбированного вещества для всех адсорбционных систем характеризуются резким падением при малых заполнениях, что свидетельствует о высокой степени неоднородности силового поля внешней поверхности, создаваемой активными

центрами, каковыми являются поверхностные обменные катионы Na^+ , CH_3NH_3^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ и гидроксилы.

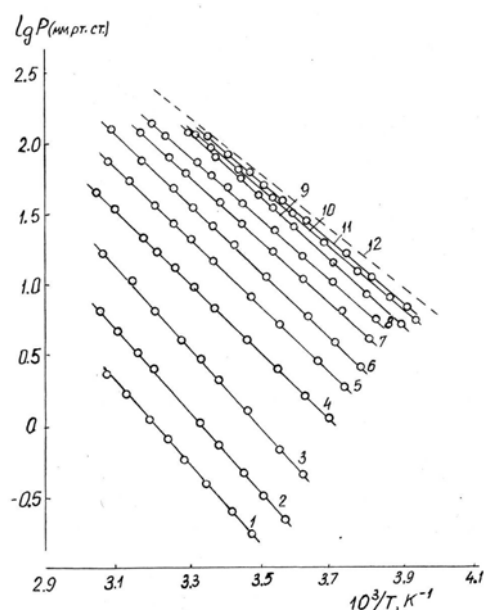


Рис.2. Изостеры адсорбции паров метилового спирта на тетраметиламмониевом монтмориллоните, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (моль/кг): 1-1.24, 2-1.50, 3-1.82, 4-2.19, 5-2.50, 6-2.81, 7-3.14, 8-3.46, 9-4.05, 10-4.50, 11-4.91, 12 - зависимость $\text{Lg}P_s$ от T^{-1} для неадсорбированного метилового спирта

Выход кривых теплот адсорбции метилового спирта на исследуемых адсорбентах на горизонтальный участок обнаруживается при адсорбциях 2.10-2.60 моль/кг. Далее с ростом адсорбции на 0.6-0.7 моль/кг Q изменяется незначительно. В этой области заполнения Q для трех систем составил ~ 46 кДж/моль.

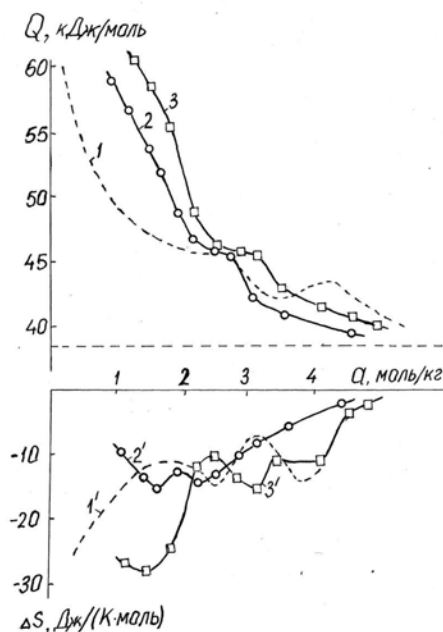


Рис.3. Дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции паров метилового спирта на щелочной навбахорской монт-мориллонитовой глине (1.1'), метиламмониевой (2.2') и тетраметил-аммониевой(3.3') формах минерала

По-видимому, в этой области заполнения взаимодействие адсорбат-адсорбент определяется обменными катионами Na^+ , CH_3NH_3^+ и $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, находящимися в межслоевом пространстве, которые и придают поверхности однородность. Можно допустить, что после формирования межслоевых комплексов катионов с молекулами метилового спирта и связывания этих молекул с поверхностью алюмосиликатного слоя связывания этих молекул с поверхностью алюмосиликатного слоя, с приближением к предельной адсорбции проявляется межмолекулярное взаимодействие адсорбат-адсорбат. В отличие от зависимостей $Q=f(a)$ для случаев адсорбции метилового спирта на МАМ и ТМАМ на кривой 1 (рис.3) при адсорбции примерно 3.4 моль/кг обнаруживается минимум теплоты ($Q_{\min}=42.5$ кДж/моль). Дальнейший рост адсорбции приводит к росту Q на 1.5 кДж/моль; максимум обнаруживается при адсорбции 4.2 моль/кг, при которой $Q_{\max} = 43.5$ кДж/моль. Далее, как и для других систем, теплота адсорбции постепенно приближается к теплоте конденсации CH_3OH (38.5 кДж/моль). При сравнении данных по адсорбции CH_3OH на модифицированных адсорбентах наблюдается некоторая аналогия в формах зависимостей $Q=f(a)$. Начальный участок кривой теплоты для ТМАМ более круче, чем для МАМ.

Зная теплоту адсорбции и изменение максимальной дифференциальной работы адсорбции, вычисленное из изотерм, определено изменение дифференциальной энтропии адсорбции:

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

где A – максимальная дифференциальная работа при обратимом изотермическом переносе одного моля адсорбата из нормальной жидкости на бесконечно большое количество адсорбента. Дифференциальная энтропия адсорбции во всей области заполнения на трех адсорбентах отрицательна, что свидетельствует об ограниченной подвижности молекул CH_3OH на поверхности и в объеме пор сорбентов по сравнению с их подвижностью в объемной жидкости. Большая ограниченность подвижности молекул CH_3OH является результатом специфического взаимодействия их с кислородной поверхностью, обменными органическими и остаточными неорганическими катионами в межслоевом пространстве монтмориллонита. Так, для системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaM}$ (кривая 1') при $a=0.03$ моль/кг значение $\Delta S=-26$ Дж/(К•моль). С ростом адсорбции ΔS увеличивается, достигая максимального значения при $a=1.85$ моль/кг ($\Delta S_{\max} = -11.5$ Дж/(К•моль). До предельной адсорбции ΔS волнообразно меняется, со вторым максимумом при $\Delta S_{\max}=-7.0$ Дж/(К•моль) ($a=3.1$ моль/кг) и с минимумами $\Delta S_{\min}=-14$ и -13 Дж/(К•моль), соответствующие адсорбциям 2.60 и 3.90 моль/кг. Волнообразное изменение ΔS с адсорбцией для системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{NaM}$ отличается от $\Delta S=f(a)$ для системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{МАМ}$ и $\text{CH}_3\text{OH}-\text{ТМАМ}$. Начальные значения ΔS для третьей системы (кривая 3') ниже по сравнению со второй (кривая 2'). Из кривых 2' и 3' следует, что при $a=1$ моль/кг ΔS равна -10 и -27 Дж/(К•моль). Для системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{МАМ}$ с ростом адсорбции ΔS уменьшается до минимальных значений: по данным кривой 2' первый $\Delta S_{\min} = -16$ Дж/(К•моль), а по кривой 3' $\Delta S_{\min} = -28.5$ Дж/(К•моль). Далее при адсорбциях $a=2.0-3.5$ моль/кг ΔS изменяется волнообразно, приобретая значения от -11 до -9 Дж/(К•моль). Дальнейшее увеличение адсорбции приводит к постепенному повышению ΔS , свидетельствующем о приближении подвижности адсорбированных молекул к подвижности молекул в объемной жидкости.

Заключение

Таким образом, получены термодинамические данные адсорбции метилового спирта на натриевом, метиламмониевом и тетраметиламмониевом монтмориллонитах. Замещение ионов натрия в монтмориллоните на алкиламмониевые вызывает резкое увеличение адсорбции CH_3OH при малых заполнениях. Рассчитаны изменения теплоты и энтропии адсорбции метилового спирта в зависимости от заполнения объема пор. Одноступенчатый характер кривых теплот свидетельствует об однослойном внедрении молекул CH_3OH в сорбционные объемы органомонтмориллонитов и образовании различных ион-молекулярных комплексов. Зависимости ΔS от адсорбции имеют волнообразный характер. Величины ΔS для трех систем практически во всем интервале заполнений 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. Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Сеитова Э.А. Адсорбция четыреххлористого углерода на термообработанном монтмориллоните // Коллоидн. журн. 2003. Т. 66. №5 С.619-622.
3. 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.
4. Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Сеитова Э.А. Адсорбция паров толуола на некоторых органомонтмориллонитах // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. №5 С.648-651.
5. Муминов С.З., Саидова М.Д., Арипов Э.А. Температурная зависимость адсорбции бензола на пиридиниевом монтмориллоните // Коллоидн. журн. 2004. Т.66. №5 С.619-622.
6. 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.
7. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка. 1975. 352с.
8. Куриленко О.Д., Михалюк Р.В. Адсорбция алифатических аминов на бентоните из водных растворов // Коллоидн. журн. 1959. № 21. №7. С.195.
9. Barrer R.M., Reay J.S.S./Solid – Gas interface / Proceeding of the Second Int. cong. of surface activity. London: Butterworth. Scientific publ. 1957. P.79-89.
10. Муминов С.З. Установка для непосредственного измерения изостер адсорбции // Узб. хим. журн. 1965. №6. С.58-62.
11. Муминов С.З. Равновесная адсорбция на природных алюмосиликатах / Исследования адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Фан. 1979. С.153-168.

Муминов Субхутдин Зиявиддинович – д.х.н., профессор, главный науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии

Muminov Subkhutdin Z. – Leading Scientist, doctor of chemistry, professor, Institute of General and Inorganic chemistry of Academy science of

Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, тел. (+99871) 262-56-60

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

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