



УДК 541.183:543.42

Теплота адсорбции паров пиридина на натриевом и полигидроксиалюминиевом монтмориллонитах

Муминов С.З., Бойматов И.М., Эргашев О.К., Хандамов Д.А.

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент

Поступила в редакцию 4.03.2013 г.

Аннотация

Исследована адсорбция паров пиридина на натриевом и полигидроксиалюминиевом монтмориллонитах. По температурной зависимости параметров адсорбционного равновесия установлено, что замещение ионов Na^+ на $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ приводит к увеличению объема микропор и теплоты адсорбции.

Ключевые слова: адсорбция, изотерма, изостера адсорбции, теплота адсорбции, монтмориллонит

The differential isosteric heat of adsorption of pyridine vapors on dehydrated sodium and polyhydroxialuminium form montmorillonites were determined. The temperature dependence of adsorption equilibrium parameters shown that the substitution of $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ for exchangeable cations of montmorillonite causes an increase in the volume of the micropores and in the heat adsorption.

Keywords: adsorption, isotherms, isosters of adsorption, heat adsorption, montmorillonite

Введение

При замещении ионов Na^+ в натриевом монтмориллоните на ионы полигидроксиалюминия образуется микропористая цеолитоподобная структура, которая обладает довольно высокой адсорбционной емкостью по отношению к некоторым газам и парам, можно успешно использоваться на практике при решении некоторых химико-технологических задач.

Условия получения, адсорбционные свойства монтмориллонитовых адсорбентов с модифицирующими полигидроксиалюминиевыми катионами (ПГАК) и энергетика адсорбции на них некоторых веществ описаны в работах [1-6]. Установлено, что ПГАК при внедрении в обменные позиции монтмориллонита раздвигают слои по оси c , создавая глинистые адсорбенты со щелевидной микропористостью.

Дегидратирование полигидроксиалюминиевого монтмориллонита (ПГАМ) при определенных условиях сопровождается переводом ПГАК в алюмооксидные кластеры [7]. Учитывая это обстоятельство, в данной работе изучены закономерности изменения адсорбции и теплоты адсорбции паров пиридина на ПГАМ и для сравнения на натриевом монтмориллонитах (NaM),

термообработанных при температурах ниже (423К) и выше (773К) температуры перехода ПГАК в алюмооксидные кластеры.

Изучение адсорбции паров пиридина (Py) на микропористых глинистых адсорбентах представляет интерес поскольку пиридин является представителем N-содержащих углеводородов, молекулы которых имеют неоднородную электронную структуру и адсорбция пиридина из паровой или углеводородной среды способствует выявить возможные процессы адсорбционного взаимодействия и выявить эффективные адсорбенты для очистки воздуха и нефтепродуктов.

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 масс%): $SiO_2-57.91$, $TiO_2-0.35$, $Al_2O_3-13.69$, $Fe_2O_3-5.10$, $CaO-0.48$, $MgO-1.84$, $SO_3-0.75$, $K_2O-0.75$, $Na_2O-2.53$, $P_2O_5-0.43$, потери при прокаливании-16.17.

Na-форму монтмориллонита (NaM) готовили на основе Навбахорского щелочного бентонита. Для удаления примесей из бентонитовой глины проводили отмучивание. Для этого 5%-ную суспензию тщательно перемешивали до исчезновения комков, оставляли в покое в течение 6 ч. Неосевшую фракцию отбирали деконтацией, центрифугировали и сушили при 100°C.

ПГАМ готовили обработкой 3%-ной суспензии Na-монтмориллонита раствором гидрохлорида алюминия с молярным соотношением $OH/Al=2.37$, по методике [2]. При такой основности раствора образуется комплекс с семизарядными ПГАК - $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. По рентгенографическим данным расстояние $\Delta d_{0,01}$ между соседними базальными поверхностями ПГАМ по оси c составило 0.895 нм. Такие щелевидные микропоры вполне доступны для молекул пиридина, имеющих критический диаметр 0.60 нм.

Основные физико-химические характеристики пиридина таковы: молекулярная масса $M=79.10$, дипольный момент $D=2.19$, мольный объем при 293К $V=0.080 \cdot 10^{-3}$ м³/моль, теплота конденсации $\lambda=42.5$ кДж/моль.

Адсорбцию измеряли гравиметрическим и изостерическим методами. Перед измерением адсорбции пиридин предварительно тщательно очищали и сушили. NaM и ПГАМ термовакуумировались при 423 и 773К в течение 6-8 ч (до остаточного давления в системе $\sim 1,33 \cdot 10^{-4}$ Па). Этих образцов обозначали соответственно NaM-1 и NaM-2, ПГАМ-1 и ПГАМ-2. Изучая равновесную адсорбцию пиридина на этих адсорбентах, можно выявить влияние структурных изменений на взаимодействие адсорбат-адсорбент.

Обсуждение результатов

Изотермы адсорбции паров пиридина на NaM, дегидратированном при 423 и 773К, представлены на рис.1. Изотермы адсорбции на NaM-1 и NaM-2 имеют S-образную форму и характеризуются аномально широкими петлями гистерезиса, простирающимся во всем интервале относительных давлений (P/P_s). В области малых P/P_s кривая 1 поднимается более круче, чем кривая 2. Повышение температуры дегидратации с 423 до 773К уменьшает адсорбцию при $P/P_s < 0.4$. При более высоких давлениях адсорбционные данные NaM-1 и NaM-2 хорошо

согласуются и потому они имеют близкие предельные адсорбции. На основании данных изотерм адсорбции с помощью уравнения БЭТ вычисляли структурно-сорбционные характеристики: удельную поверхность S , емкость монослоя a_m и предельную адсорбцию a_s :

Адсорбент	a_m , моль/кг	a_s , моль/кг	$S \cdot 10^{-3}$, м ² /кг
NaM-1	1.89	5.05	285
NaM-2	1.74	5.04	263

При расчете S NaM за площадь поверхности, приходящейся на одну молекулу пиридина с учетом ее вертикальной ориентации принимали 0.25 нм^2 . Из приведенных данных следует, что NaM-1 обладает большим значением S , чем NaM-2, хотя a_s для них близки. Несомненно, все это обусловлено различиями в поверхностных свойствах и в пористых структурах адсорбентов. Удельная поверхность NaM, являющаяся суммой наружной (S_N) и внутренней (S_B) поверхностей, намного больше S его по азоту или бензолу, молекулы которых характеризуют только его наружную поверхность. Так, S NaM-1 и NaM-2 по азоту равны соответственно 52 и 39, а их внутренние поверхности, определенные как $S_B = S_{PV} - S_N$, составляют 233 и 224 м²/г. Это означает, что адсорбция пиридина во внутреннем объеме микропор на обоих адсорбентах в 4.5-5 раза больше, чем на наружных поверхностях. Следовательно, адсорбция пиридина на NaM-1 и NaM-2 протекает, как на наружной поверхности, так и в объеме межслояного пространства, расширяющемся при переориентации внедренных молекул адсорбата.

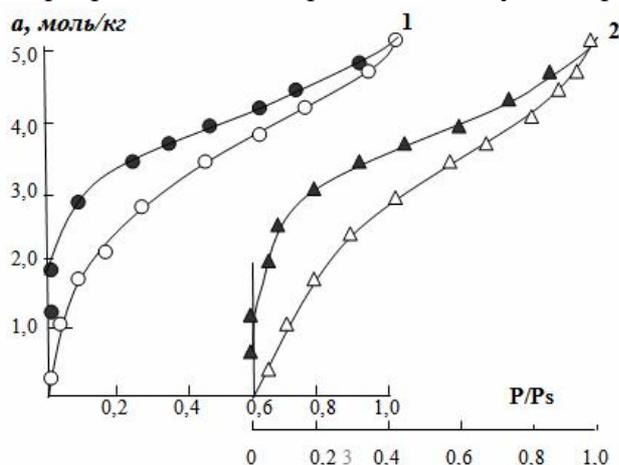


Рис.1. Изотеры адсорбции паров пиридина при 293К на NaM-1 (1) и NaM-2 (2)

С учетом структурных особенностей NaM можно утверждать, что активными центрами могут быть обменные катионы, поверхностные гидроксилы, кремнекислородная поверхность, физически сорбированная вода, оставшаяся после вакуумирования с нагревом. Более активными являются, по-видимому, обменные катионы и поверхностные гидроксилы.

Изотермы адсорбции пиридина на ПГАМ-1 и ПГАМ-2 при 293К (рис.2) имеют форму характерную для микропористых адсорбентов. Начальная крутизна изотерм адсорбции свидетельствует о преобладании микропор ПГАМ, чем NaM. В пределах P/P_s 0.2-0.9 адсорбция пиридина на ПГАМ-1 увеличивается постепенно до $P/P_s=1.0$, а на ПГАМ-2 рост адсорбции в этой области давлений значительно меньше. Адсорбция пиридина на ПГАМ-1 во всем интервале значений P/P_s намного больше, чем на ПГАМ-2. Адсорбция (моль/кг), сорбционные объемы (м³/кг)

исследуемых адсорбентов при $P/P_s = 0,1$ (a , W), $0,4$ (a_o , W_o), $1,0$ (a_s , V_s) и объемы мезопор (W_{me}) приведены ниже:

Адсорбент	a	$W \cdot 10^{-3}$	a_o	$W_o \cdot 10^{-3}$	a_s	$V_s \cdot 10^3$	$W_{me} \cdot 10^3$
ПГАМ-1	1.81	0.145	2.43	0.194	2.96	0.237	0.042
ПГАМ-2	1.60	0.128	1.75	0.140	1.95	0.156	0.034

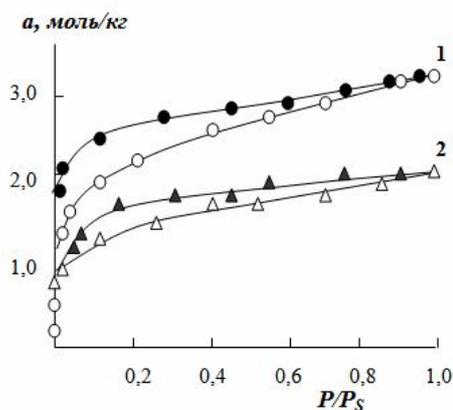


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров пиридина при 293 К на ПГАМ -1(1) и ПГАМ-2 (2).

Снижение адсорбционной способности при термообработке обусловлено, в основном, уменьшением объема микропор и мезопор сорбента при переходе ПГАК в алюмооксидные кластеры, а также различием в характерах взаимодействия молекул пиридина с ними.

По крутизне изотерм в области $P/P_s > 0,2$ можно судить о деформируемости ПГАМ: ПГАМ-1 оказался более деформируемым, чем ПГАМ-2. Это различие можно выявить, сопоставив адсорбционные емкости по парам пиридина и, например, бензола [8]. При адсорбции неполярных молекул бензола структура ПГАМ практически не деформируется. Поэтому по разности между сорбционными объемами по пиридину и бензолу можно судить о дополнительной адсорбции за счет деформации структуры. Так, V_s ПГАМ-1 и ПГАМ-2 по бензолу были $0,138 \cdot 10^{-3}$ и $0,130 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, разности $\Delta V = V_s(\text{Py}) - V_s(\text{C}_6\text{H}_6)$ составили $0,099$ и $0,026 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Следовательно, структура ПГАМ-1 более деформируема, чем ПГАМ-2. Из сказанного следует, что дегидратированные образцы ПГАМ являются микропористыми адсорбентами. Сорбция на них протекает по механизму объемного заполнения пор.

Об адсорбционном взаимодействии молекул пиридина активными центрами NaM и ПГАМ можно судить по энергетическим характеристикам адсорбции. Теплоты адсорбции определены по сериям изостер адсорбции, измеренных в интервале 260-340К и при заполнениях от доли V_s до полного насыщения. На рис. 3, для примера, приведено семейство изостер адсорбции и десорбции пиридина, измеренное на ПГАМ-1 в координатах $\text{Lg}P - T^{-1}$. Изостеры адсорбции в этих координатах аппроксимируются прямыми линиями. Наклоны изостерических прямых к оси температур изменяются с заполнением.

По наклонам линейных изостер адсорбции для каждой из исследуемых систем Py-NaM-1 , Py-NaM-2 , Py-ПГАМ-1 , Py-ПГАМ-2 рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции паров пиридина (рис.4). Из рисунка следует, что зависимость теплоты адсорбции паров пиридина (Q_a) на NaM-1 (крив.1) и NaM-2 (крив.2) от количества адсорбированного вещества сначала

уменьшается, проходит через минимум при адсорбциях, примерно соответствующих емкости монослоя. Теплота адсорбции при минимуме для системы Py-NaM-1 составила 52,5, для Py-NaM-2-45,2 кДж/моль. Далее при адсорбциях, несколько превышающих a_m величина (Q_a) резко возрастает, достигая максимума. Максимальные значения $(Q_a)^{\max}$ для исследуемых систем соответственно были 54,0 и 49,5 кДж/моль, т.е. прирост теплоты для обеих систем составил 2-5 кДж/моль. В пределах адсорбции 2,50 - 3,25 (система Py -NaM-1) и 3,00 - 3,80 моль/кг (система Py -NaM-2) теплота адсорбции уменьшается всего на 2-3 кДж/моль. В дальнейшем Q_a заметно снижается, приближаясь к теплоте конденсации.

Начальное уменьшение Q_a пиридина на NaM-1 до 49,5 и на NaM-2 до 45,2 кДж/моль свидетельствует об энергетической неоднородности внешней поверхности сорбентов. Теплоты адсорбции пиридина на NaM-1 и NaM-2, установленные экстраполяцией кривых до нулевого заполнения, были приблизительно 82 и 78 кДж/моль, т.е. в начале процесса теплота адсорбции пиридина на NaM-1 больше, чем на NaM-2. Следует отметить, что в области малых и средних заполнений теплота адсорбции пиридина на NaM-1 больше, чем на NaM-2, следовательно, внешняя поверхность NaM-1 более неоднородна, чем поверхность NaM-2. Разные теплоты адсорбции пиридина на исследуемых образцах монтмориллонита при начальных адсорбциях, по-видимому, обусловлены изменением концентрации поверхностных гидроксидов, количества физически сорбированной воды и состояния обменных катионов Na^+ при активации.

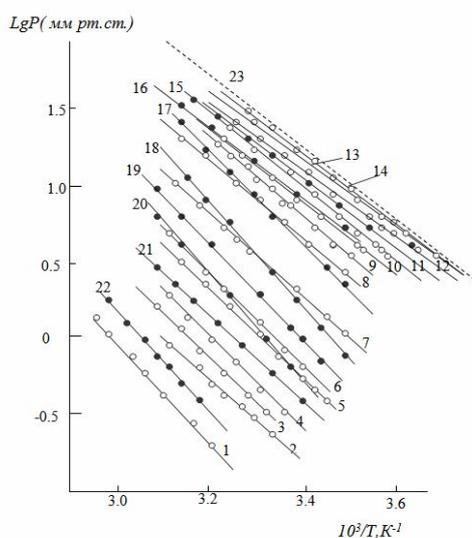


Рис. 3. Изостеры адсорбции (1-14) и десорбции (15-22) паров пиридина на ПГАМ-1 при сорбциях: 1- 0,98; 2- 1.13; 3- 1.26; 4- 1.39; 5- 1.54; 6- 1.67; 7- 1.92; 8- 2.16; 9- 2.25; 10.- 2.36; 11- 2.47; 12- 2.72; 13- 2.83; 14- 2.95; 15- 2.74; 16- 2.60; 17- 2.56; 18- 2.35; 19- 2.25; 20- 2.17; 21- 2.02; 22- 1.85; (моль/кг): 23- зависимость LgP_s от T^{-1} для неадсорбированного пиридина

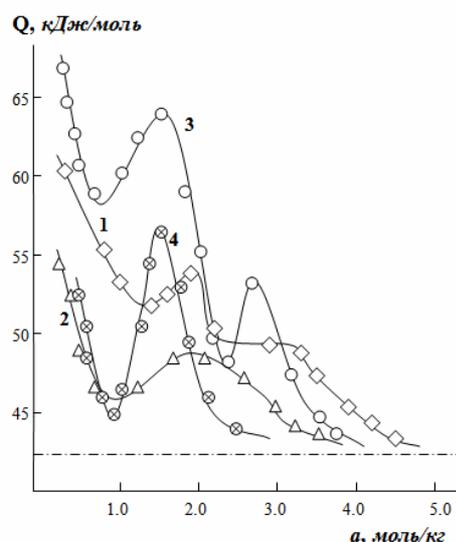


Рис.4. Зависимости дифференциальной изостерической теплоты адсорбции пиридина на NaM-1 (1), NaM-2 (2), и ПГАМ -1 (3), ПГАМ -2 (4) от количества адсорбированного вещества

Допускаем возможность внедрения молекул пиридина в межслоеое пространство монтмориллонита при давлениях, меньших, чем указано в работе [9]. Молекулы пиридина координируются с обменными катионами Na^+ при участии остаточных молекул воды [10] с образованием комплекса типа $[\text{Na}(\text{Py})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Переориентация внедренных молекул пиридина при $P/P_s < 0,07$ вызывает увеличение межплоскостного расстояния до 1,46 нм. Переориентацию внедренных молекул пиридина и увеличению d_{001} соответствуют глубокие минимумы Q_a в области адсорбций, близких к завершению заполнения поверхности мономолекулярным слоем за счет затрат энергии на раскрытие межслоевых промежутков минерала. Появление максимумов теплот адсорбции вызвано изменением структуры в межслоевой области в результате извлечения ионов Na^+ из дитригональных лунок структуры минерала и образованием ион-молекулярных комплексов.

Зависимость теплоты адсорбции пиридина на ПГАМ-1 от заполнения (рис.4, крив.3) имеет волнообразную форму с двумя максимумами: в начальных адсорбциях Q_a резко уменьшается вплоть до $a=1,22$ моль/кг и становится равной 58 кДж/моль; при величинах адсорбции 1,22-1,85 моль/кг она возрастает и достигает максимального значения 64,1 кДж/моль. Затем в интервале адсорбции 1,85-2,35 моль/кг величина Q_a резко уменьшается (на 15,1 кДж/моль) и становится равной ~48,5 кДж /моль. Подъем ко второму максимуму теплоты наблюдается при $a=2,45$ моль/кг и при максимуме $Q_a=53,8$ кДж/моль. Дальнейшее повышение адсорбции вызывает уменьшение Q_a до значений, близких к теплоте конденсации объемной фазы ($\lambda=42,5$ кДж/моль). Появление двух максимумов на разных уровнях теплот адсорбции, по-видимому, связано с образованием адсорбционных комплексов ПГАК с различными числами молекул пиридина.

Зависимость $Q_a = f(a)$ для системы Py-ПГАМ-2 (рис.4, крив.4) имеет также волнообразную форму. При адсорбциях, меньших 0,95 моль/кг с повышением количества адсорбированного пиридина величина Q_a резко уменьшается и при минимуме становится равной ~45,0 кДж/моль; при адсорбциях 0,95-1,62 моль/кг происходит ее увеличение, достигающее при максимуме ~56,8 кДж/моль. Микропористость ПГАМ-2 создается алюмооксидными кластерами, поэтому теплота выделяется, в основном, в результате взаимодействия молекул пиридина с ионами водорода, образующимся параллельно с образованием алюмооксидных кластеров. Q_a пиридина на ПГАМ-2 во всем интервале заполнений ниже, чем на ПГАМ-1.

Сравнивая зависимости Q_a от количества адсорбированного пиридина на ПГАМ и на NaM установили, что они имеют волнообразные формы, максимумы на кривых обнаруживаются при различных адсорбциях. Во всем интервале заполнений Q_a пиридина на ПГАМ-1 на 9-10 кДж/моль больше, чем на NaM-1. При низких адсорбциях значение Q_a для пиридина на ПГАМ-2 и на NaM -2, близки. Различие теплот при больших заполнениях объясняется особенностями внедрения молекул адсорбата в межслоеое пространство ПГАМ и NaM, а также спецификой ион-дипольных и межмолекулярных взаимодействий.

Заключение

Таким образом, получены данные о влиянии условий термической дегидратации натриевого и полигидроксиалюминиевого монтмориллонитов на адсорбционные и энергетические свойства. По изменению параметров адсорбционного равновесия в широком интервале заполнений рассчитаны

дифференциальные изостерические теплоты адсорбции. Установлено, что уменьшение теплоты адсорбции пиридина при повышении температуры дегидратации натриевого и полигидроксиалюминиевого монтмориллонитов является результатом изменения их природы поверхности и пористой структуры. Прослеживается аналогия в изменениях теплот адсорбции пиридина на дегидратированных сорбентах. Появление максимумов теплот вызвано изменениями структур в межслоевой области минерала в результате образования ион - молекулярных комплексов и межмолекулярных взаимодействий.

Список литературы

1. Lahav N., Shani U. Cross-linked smectites. Synthesis and properties of hydroxylaluminium montmorillonite // *Clays and cl. Min.* 1978. V26. N2. P.107-115
2. Matsumoto M., Shinoda S., Takahashi H., Saito Y. Adsorption properties of pillar interlayered montmorillonite // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* -1984.-V.57. N.7. P.1795-1797.
3. 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.
4. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах Киев: Наукова Думка 1975. -351 с
5. 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. N.5. С.672-676.
6. Руссу В., Настас Р., Врынчану А., Петухова Г.А., Лупашку Т./ Матер. XIII Всероссийского симп. с участием иностр. учен. "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и селективности". М. 2009 С. 94.
7. Pinnavaia T.J. Intercalated clay catalysts // *Science.* 1983. V.220. N.4595. P.365-371.
8. Муминов С.З., Гулямова Д.Б., Арипов Э.А. Адсорбция паров бензола на термообработанном монтмориллоните с полигидроксикатионами алюминия // *Журн. физ.хим.* 1993. Т.67. №10. С.2134-2135.
9. Green-Kelly R. Sorption of aromatic organic compounds by montmorillonite // *Trans. Faraday Soc.* 1995. V.51. N.2. P.425-430.
10. Adams J.M., Breen Ch., Riekel Ch. Pyridine exchange in the Na⁺ montmorillonite // *J. Colloid and interface sci.* 1980. V.74. N.1. P.103-107.

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

Бойматов Исмоил Маматкулович - аспирант, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан Ташкент

Эргашев Ойбек Каримович - к.х.н., заведующей кафедрой, Наманганский инженерно-технологический институт, Наманган

Хандамов Даврон Абдикодирович - канд. хим. наук., ассистент. Ташкентский химико-технологический институт, 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

Boymatov Ismoil M. - Post graduate a student, Institute of General and Inorganic chemistry of Academy science of Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ergashev Oybek K. – bachelor of chemical science, holder of the chief, Namangan engineering technological institute, Namangan

Khandamov Davron A. – bachelor of chemical science, assistant, Tashkent chemical – technological institute, Tashkent