

**КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ****ИЗОСТЕРЫ И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА  
НА ПИРИДИНИЕВОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ****Хандамов Даврон Абдикадирович**

канд. хим. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [dxandamov@mail.ru](mailto:dxandamov@mail.ru)

**Муминов Субхутдин Зиявиддинович**

д-р хим. наук, профессор института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [subx39rambler@mail.ru](mailto:subx39rambler@mail.ru)

**Мирзакулов Холтура Чориевич**

д-р техн. наук, профессор Ташкентского химико-технологического института,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [khmirzakulov@mail.ru](mailto:khmirzakulov@mail.ru)

**Хакимова Гўзал Рахматовна**

ст. преподаватель Ташкентского химико-технологического института,  
Узбекистан, г. Ташкент

**Холикулов Бунёд Носиридин ўгли**

ст. преподаватель Ташкентского химико-технологического института,  
Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [bunyod\\_xoliqulov@mail.ru](mailto:bunyod_xoliqulov@mail.ru)

**ISOSTERS AND HEAT ADSORPTION OF BENZENE VAPORS  
ON THE PYRIDINIUM MONTMORILLONITE****Davron Khandamov**

Candidate of chemical sciences, assistant professor of the Tashkent Institute of chemistry and technology,  
Tashkent, Uzbekistan

**Subhutdin Muminov**

Dr. chemical Sciences, Professor Institute of General and Inorganic Chemistry,  
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan  
Uzbekistan, Tashkent

**Holtura Mirzakulov**

Dr. those. Science., Professor of the Tashkent Institute of Chemical -Technology,  
Uzbekistan, Tashkent

**Go'zal Khakimova**

Senior lecturer, Tashkent Institute of Chemical-Technology,  
Uzbekistan, Tashkent

**Bunyod Kholiqulov**

Senior lecturer, Tashkent Institute of Chemical -Technology,  
Uzbekistan, Tashkent

### АННОТАЦИЯ

Исследовано изменение поверхностных свойств и пористой структуры монтмориллонита при замещении неорганических обменных катионов на пиридиниевые. Предварительное термовакуумирование оказывает существенное влияние на адсорбционные свойства пиридиниевого монтмориллонита по бензолу. Наибольшая адсорбция бензола получена на дегидратированном образце органомонтмориллонита. По данным серий изостер адсорбции и десорбции бензола на дегидратированном при 423 К образце измеренных в широком интервале температур, установлена зависимость теплоты адсорбции от количества адсорбированного бензола, обнаружен зовый переход капиллярного конденсата типа плавления,

### ABSTRACT

One has investigated changes in the surface properties and the porous structure of montmorillonite when the nonorganic exchange cations are replaced by the pyridine ones. The preliminary thermal vacuum treatment exerts a substantial influence on the adsorption properties of pyridine montmorillonite with regard to benzene. The largest amount of the adsorption of benzene has been obtained on a dehydrated sample of organomontmorillonite. In accordance with the data of isosteres of adsorption and desorption of benzene on a sample dehydrated at 423 K, measured within a wide temperature range, one has established the dependence of the adsorption heat on the quantity of adsorbed benzene, and detected the phase transition of the capillary condensate of the fusion type.

**Ключевые слова:** Монтмориллонит, адсорбция, изостера, бензол теплота адсорбции, адсорбент.

**Keywords:** Montmorillonite, adsorption, izostera, benzene, heat of adsorption, adsorbent.

В настоящее время монтмориллонитовая глина и адсорбенты нашли широкое применение в качестве адсорбента в разных отраслях народного хозяйства. В сельском хозяйстве монтмориллонитовая глина и адсорбенты играют роль улучшителя мелиоративного состояния почвы; в пищевой промышленности для очищения водных и пищевых продуктов и др. Органобентониты легко набухают в органической среде, образуют тиксотропические гели, легко присоединяются к органическим и полимерным материалам [5, С. 23].

Поэтому для изучения методов получения и адсорбционных свойств органобентонитов (бентонитов) в качестве изучения объекта был выбран щелочной бентонит (ПБВ марки) Навбахорского месторождения (Узбекистан), обогащенный На-монтмориллонитом. Его катионно-обменная емкость составляет  $E=0,73$  мг. Химический состав (масса %):  $\text{SiO}_2$  -57,91,  $\text{TiO}$  - 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,  $\text{K}_2\text{O}$ -1,75,  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 0,43,  $\text{Na}_2\text{O}$ -1,53, количество потери при нагревании равна 16,17 [6, С.52].

В связи с этим в данной работе исследованы температурная зависимость адсорбции паров бензола и энергия адсорбционного взаимодействия ее молекул с пиридиниевым монтмориллонитом.

Пиридиниевый монтмориллонит (РуМТ) был получен по методу [3, С.667], обработкой 3 %-ной суспензии Навбахорского монтмориллонита, переведенного в Na-форму 0.02 н водным раствором пиридингидрохлорида. При соотношении объема суспензии глины к объему раствора 1:2 суспензия хорошо сфлуктуировалась. После **достижения** равновесия ионного обмена (1 сут.) органоглину отделяли от дисперсионной среды центрифугированием, тщательно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор ион и высушивали при комнатной температуре. По данным рентгенографи-

ческого анализа, базальное межплоскостное расстояние РуМТ равно 1,327 нм, что соответствует расстоянию между базальными силикатными слоями соседних пакетов 0,367 нм.

Бензол полученный в качестве адсорбата до его применения в процессе адсорбации, изначально очищается в вакуумных условиях и высушивается. Его паровое давление должно равняться данным таблицы приведённых для бензола [1, 632 с].

Из адсорбционных данных были рассчитаны емкость монослоя  $a_m$ , предельная адсорбция  $a_s$ , предельный сорбционный объем  $V_s$  и удельная поверхность  $S$  органомонтмориллонита (таблица). Как видно, образец РуМТ, дегидратированный при 370 К, обладает наибольшей удельной поверхностью и предельной адсорбцией. Удельная поверхность пиридиниевого монтмориллонита, равная сумме наружной и внутренней поверхностей, более чем в 6 раз больше удельной поверхности На-монтмориллонита, дегидратированного при этой же температуре. Известно, что на дегидратированном На-монтмориллоните молекулы бензола сорбируются в основном на наружной поверхности и удельная поверхность такого образца по бензолу равна  $44 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг,  $a_s$  дегидратированного при той же температуре РуМТ-  $286 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг. Если учесть, что наружная поверхность монтмориллонита при ионном обмене практически не изменяется, то внутренняя поверхность РуМТ будет определяться как разность удельных поверхностей пиридиниевого и На-монтмориллонитов и составит  $242 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup>/кг. Следовательно, из-за расширения межплоскостного расстояния монтмориллонита при ионном обмене минерала значительно возросла, адсорбционный объем увеличился более чем в 2 раза. Увеличение  $V_s$  минерала в данном случае следует отнести к сорбции бензола в микропорах РуМ, созданных в межслойном пространстве обменными ионами пиридиния.

Таблица 1.

## Структурно-сорбционные характеристики пиридиниевого монтмориллонита

Температура дегидратации, Т, К	$a_m$ , моль/кг	$a_s$ моль/кг	$V_s$ , м <sup>3</sup> /кг	$S \cdot 10^3$ м <sup>2</sup> /кг ( $\omega_0 = 0,4$ нм <sup>2</sup> )
295	0.68	2.16	0.194	164
370	1.19	2.81	0.247	286
420	1.11	2.73	0.242	266

Представляло интерес изучить адсорбцию бензола в широком интервале температур и заполнений на дегидратированном при 423К образце РуМТ, обладающем наибольшей сорбционной способностью. Изостеры адсорбции измеряли в интервале 240 - 350К, в области средних и больших заполнений. Изостеры, соответствующие адсорбционному и десорбционному состояниям на изотерме, в изученном интервале температур в координатах  $LgP-T^{-1}$  хорошо аппроксимируются прямыми линиями (рис. 1). Наклон изостер к оси температур меняется с ростом адсорбции. На изостерах, соответствующих большему заполнению, обнаружен излом, который делит изостеры на два линейных участка с разными угловыми коэффициентами. По изменению тангенса угла наклона изостерических прямых были рассчитаны

дифференциальные изостерические теплоты адсорбции  $Q_a$  и десорбции  $Q_d$  бензола на РуМТ (рис. 2).

Зависимость  $Q=f(a)$ , полученная по адсорбционным и десорбционным данным, подобно зависимостям для системы бензол — алкиламмониевый монтмориллонит [5, С.23], имеет максимум при  $Q_a=63$  и  $Q_d = 68$  кДж/моль, т. е. при адсорбциях, близких к статическому значению емкости монослоя. Появление максимума на кривых теплот объясняется выделением энергий специфического взаимодействия молекул бензола, проникших в межслоевое пространство с кислородной поверхностью силикатного слоя, с обменными и частично остаточными неорганическими катионами. С ростом адсорбции молекулы бензола в межслоевом пространстве уплотняются, вследствие этого не исключена возможность взаимодействия адсорбат-адсорбат.

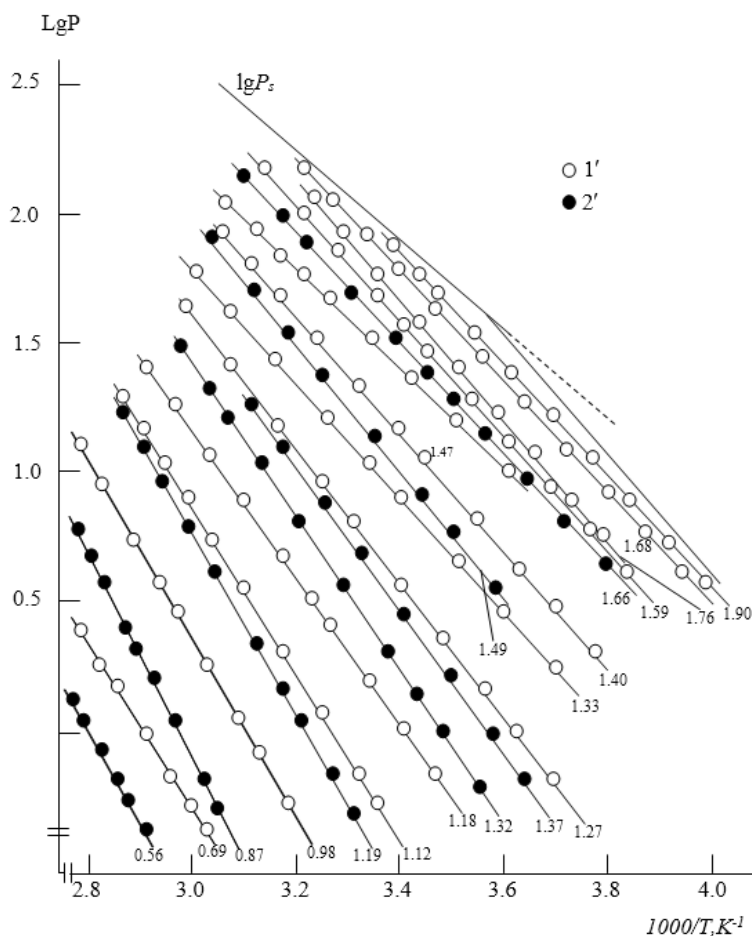
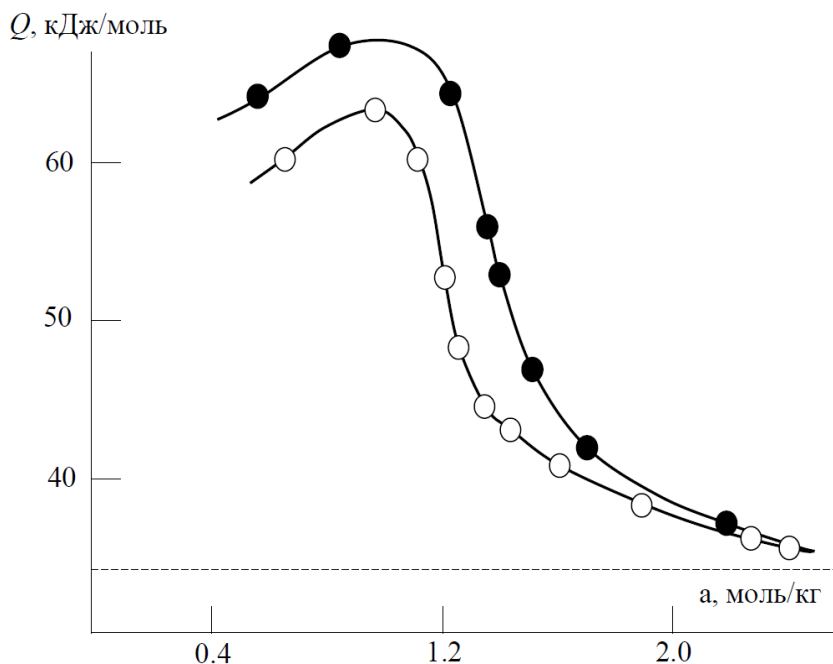


Рисунок 1. Изотеры адсорции (1) и десорции (2) бензола на РуМ с различным количеством адсорбированного вещества (цифры на изостерах соответствуют адсорбции в моль/кг)



**Рисунок 2. Зависимость теплоты адсорбции (1) и десорбции (2) на РуМ от количества адсорбированного бензола**

Теплота десорбции во всем изученном интервале заполнений выше теплоты адсорбции. Разность  $\Delta Q = Q_d - Q_a$  в области монослойного заполнения составляет 4,0–4,5 кДж/моль. Эта разница постепенно уменьшается с ростом заполнения, а при адсорбциях  $a < a_m$  практически не меняется. При  $a < a_m$  теплота адсорбции резко снижается более чем на 20 кДж/моль. Такой характер изменения в этой области заполнения, обусловлен образованием капиллярно-конденсированного бензола во вторичных порах органоглины. Дальнейший рост количества адсорбированного бензола приводит к постепенному уменьшению вплоть до значений теплоты конденсации бензола (33,8 кДж/моль).

Ранее приведенных исследования факт нелинейности изостер или появление на изостерах адсорбции и десорбции изломов объяснялся наличием фазового перехода первого рода, либо переходом типа локализация-делокализация [2, С.30]. В нашем случае изменение наклона свидетельствует о наличии фазового перехода типа плавления; доказательством этому служит, во-первых, то, что он

обнаруживается при весьма больших заполнениях во-вторых, температуры при точках излома изостер (262,4; 271,22; 276,1 К) лежат ниже температуры плавления бензола и с ростом количества адсорбированного вещества смещаются в сторону увеличения, и наконец в третьих, теплота фазового перехода, определяемая как разность наклона двух линейных участков изостер, близка к теплоте плавления объемного бензола (9,81 кДж/моль), что хорошо согласуется с результатами calorиметрических определений.

Таким образом, показано, что теплота десорбции во всем интервале заполнений больше теплоты адсорбции. Это объясняется тем, что при адсорбции в области Р/Р, близких к единице во вторичных порах образуется капиллярно-конденсированный бензол и при десорбции в основном удаляется жидкость, молекулы которой практически не связаны с поверхностью адсорбента. Обнаруженный фазовый переход адсорбированного бензола на РуМТ при больших адсорбциях интерпретирован как фазовый переход типа плавления.

#### Список литературы:

1. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
2. Муминов С.З. Термодинамические свойства и фазовые переходы адсорбированных веществ на алюмосиликатных и кремнеземных адсорбентах: Автореф. дисс... докт. хим. наук.-Ташкент, 1994.- 37с.
3. Муминов С.З., Хандамов Д.А., Рахимов Г.Б. Равновесная адсорбция паров бензола на алкиламмониевых монтмориллонитах//Коллоидный журнал.- 2015.- Т.77,- №5.- С.675-680.
4. Муминов С.З. Хандамов Д.А. Агзамходжаев А.А. Теплота адсорбции паров бензола и толуола на полигидроксиалюминиевом монтмориллоните//Журнал физической химии. -2014.-Т.88,-№9.-С.1399-1403.
5. Туторский И.А. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами // Каучук и резина. -2004. -№ 5.- С. 23-29.
6. Хандамов Д.А. Термодинамика адсорбции метилового спирта и н-гексана на монтмориллонитах с модифицирующими органическими катионами: Дис....канд. хим. наук.-Т., 2012.- С 142.