

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

АДСОРБЦИЯ МЕТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АДСОРБЕНТАХ

Хандамов Даврон Абдикадирович

канд. хим. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,
 Узбекистан, г. Ташкента
 E-mail: dxandamov@mail.ru

Муминов Субхутдин Зиявиддинович

д-р хим. наук, профессор института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
 Узбекистан, г. Ташкента
 E-mail: subx39rambler@mail.ru

Мирзакулов Холтура Чориевич

д-р тех. наук, профессор Ташкентского химико-технологического института,
 Узбекистан, г. Ташкента
 E-mail: khmirzakulov@mail.ru

Салихова Озода Абдуллаевна

канд. тех. наук, доцент Ташкентского химико-технологического института,
 Узбекистан, г. Ташкента
 E-mail: Ozoda.salixova@mail.com

METHANOL ADSORPTION ON MODIFIED ADSORBENTS

Davron Handamov

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Tashkent Chemical-Technological Institute,
 Uzbekistan, Tashkent

Subhutdin Muminov

Doctor of Chemistry, Professor of Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences
 of the Republic of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent

Holtura Mirzakulov

Doctor of Technical Science, Professor of Tashkent Chemical-Technological Institute,
 Uzbekistan, Tashkent

Ozoda Salikhova

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Tashkent Chemical-Technological Institute,
 Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В статье изучено адсорбция паров метилового спирта в модифицированных адсорбентов. Повышение температуры дегидратации всех модифицированных образцов при повышении температуры дегидратации до 423К вызывает увеличение V_s на 20-30%. Адсорбенты по V_s можно расположить в ряд:

ТМАБ > РуБ > ПГАБ > ЭАБ > МАБ.

По удельной поверхности:

ПГАБ > ТМАБ > ЭАБ > МАБ > РуБ.

Высокие значения S ПГАБ и ТМАБ указывают на микропористость адсорбентов.

ABSTRACT

In the article adsorption of methyl alcohol vapor in modified adsorbents has been studied. Increase of dehydration temperature of all modified samples with increase in dehydration temperature to 423 K causes increase in V_s by 20–30%. Adsorbents for V_s can be arranged in a row:

TMAB > RuB > PGAB > EAB > MAB.

By a specific surface:

PGAB > TMAB > EAB > MAB > RuB.

High values of S PGAB and TMAB indicate the microporosity of adsorbents.

Ключевые слова: Бентонит, адсорбция, изотерма, метанол, модификация, адсорбент.

Keywords: bentonite; adsorption; isotherm; methanol; modification; adsorbent.

В настоящее время бентонитовая глина и адсорбенты нашли широкое применение в качестве адсорбента в разных отраслях народного и сельского хозяйства [2, 25 с.]. Органобентониты легко набухают в органической среде, образуя тиксотропические гели, которые легко присоединяются к органическим и полимерным материалам [5, с. 23].

Объектом исследования является Навбахорский щелочной бентонит (ПБВ марки) (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 - 0,35, Al_2O_3 -13,69, Fe_2O_3 -5,10, CaO -0,48, MgO -1,84 SO_3 -0,75, K_2O -1,75, P_2O_5 -0,43, CaO -0,48, Na_2O -1,53, потери при прокаливании 16,17 [6, С.52].

Из щелочного бентонита Навбахарского месторождения получают растворы, перемешав такие вещества как: метиламмониевые-, этиламмониевые-, тетраметиламмониевые- и пиридиновые монтмориллониты с добавлением в 3,5% водную суспензию натриевого бентонита, 2 н соли метиламмониевого гидрохлорида, этиламмониевого гидрохлорида, тетраметиламмониевого хлорида и пиридинового гидрохлорида. Так же эти растворы получают, перемешав семизарядные полигидроксиалюминиевые катионы (ПГАК) - $[\text{Al}_{13}\text{O}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 0.03 н ионов натрия имеющиеся в составе полигидроксиалюминиевого бентонита. Образцы полученные на основе щелочного Навбахарского месторождения (НаБ) были названы: метиламмоний бентонит - МАБ, этиламмоний бентонит - ЭАБ, тетраметиламмоний бентонит - ТМАБ, пиридиний бентонит - РуБ полигидроксиалюминиевый бентонит - ПГАБ [9, С.33].

Метанол полученный в качестве адсорбата до его применения в процессе адсорбции, изначально очищается в вакуумных условиях и высушивается. Его паровое давление должно равняться данным таблицы приведённых для метанола [10, С.1]. По характеристики Киселёва [1, С.12] адсорбаты делятся на четыре вида. Метанол относится ко второму виду, имеет гидроксильную группу и неподелённую электронную пару, дипольный момент равен 1.70 Д [10, с.1].

В образцах модифицированного адсорбента Навбахарского месторождения изотермы адсорбции паров метанола измеряется на чувствительном, спиральном приборе Манк-Бенна [3, 268 с].

В зависимости от размеров модифицированных катионов при 293К и 423К температуре были термически обработаны адсорбенты до применения их в сорбции. Так, из Na-бентонита вода из внешней координационной сферы удаляется при низких температурах (даже при комнатной), а вода непосредственно координированная с катионами удаляется до 150-200 °С.

По мнению Ю.И. Тарасевича, Ф.Д. Овчаренко [4 с. 195], молекулы межслоевой воды координируются обменными катионами и одновременно связаны водородной связью с поверхностными кислородами алюмосиликатных катионов.

Поэтому изучение адсорбционных свойств модифицированных монтмориллонитов проводили после вакуумирования при комнатной температуре и после вакуумирования с нагревом при 423К, ибо при этих условиях минерал в основном теряет физически адсорбционную влагу, т. е. дегидратируется и при этом сорбционные свойства улучшаются.

Изотермы адсорбции паров метилового спирта на Na- бентоните, органо- и ПГАБ представлены на рисунке. Изотерма адсорбции паров CH_3OH на НаБ (кривая) отличается малой начальной крутизной и имеет S-образную форму, характеризуется широкой петлей гистерезиса необратимой во всем интервале равновесных давлений.

Наличие петли гистерезиса обусловлена капиллярной конденсацией во вторичных порах и необратимой адсорбцией адсорбата вследствие взаимодействия с обменным катионами с образованием прочных комплексов. Петли гистерезиса на изотермах обнаруживаются в основном при $P/P_s > 0,2$. Петля гистерезиса на изотерме адсорбции паров метилового спирта на ПГАБ, дегидратированном при 423К характеризуется наибольшей шириной, для остальных кривых 2-9 свойственно узкие петли обнаруживаемые при $P/P_s > 0.3-1.0$.

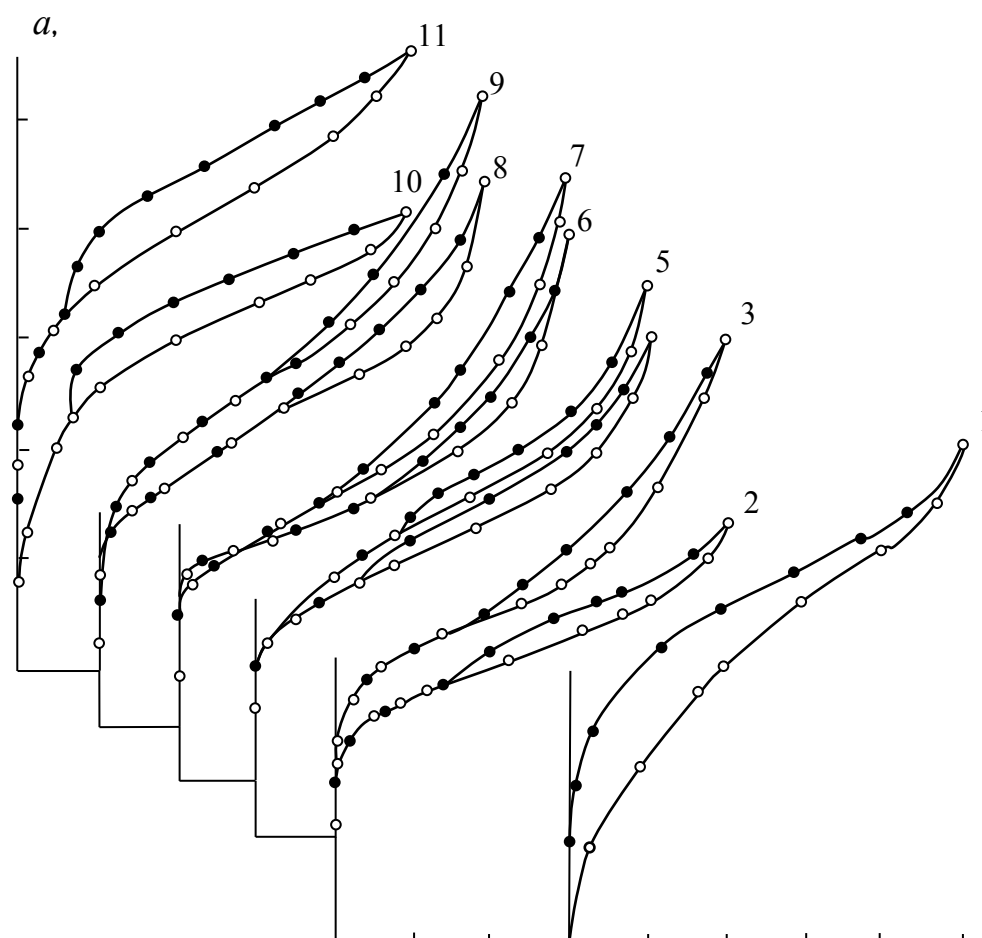


Рисунок 1. Изотермы адсорбции паров метанола на натриевом (1), этиламмониевом (2,3), метиламмониевом (4,5), пиридиниевом (6,7), тетраметиламмониевом (8,9) и полигидроксиалюминиевом (10,11) адсорбентах, дегидратированных при 293 (1,2,4,6,8,10) и 423К (3,5,7,9,11)

Бентонитовая глина с различными органическими катионами, дегидратированные при одинаковой температуре при 293 и 423К имеют различные сорбционные активности. Удельная поверхность На-бентонита по метиловому спирту составляет $157 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$. При расчете S за площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу метилового спирта, как

показано в таблице брали $0,22 \text{ нм}^2$. В таблице приведены сорбционные характеристики органоглин и ПГАБ. Видно что дегидратация в пределах 293-423К вызывает увеличение S для МАБ в пределах 249-256, для ЭАБ 183-257, ТМАБ- 247-321, РуБ- 224-249, и наконец, для ПГАБ $327-367 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$.

Таблица 1.

Структурно - сорбционные характеристики натриевого и модифицированных адсорбентов по метанолу

Адсорбенты	Температура вакуумирования, К	Емкость монослоя, a_m , моль/кг	Удельная поверхность, $S \cdot 10^{-3}$, $\text{м}^2/\text{кг}$	Предельная Адсорбция, a_s , моль/кг	Предельный сорбционный объем, $V_s \cdot 10^3$, $\text{м}^3/\text{кг}$
NaM	293	1.19	157	4.70	0.188
	423	1.84	244	6.12	0.245
МАБ	293	1.87	249	4.70	0.188
	423	1.93	256	5.00	0.200
ЭАБ	293	1.38	183	3.80	0.152
	423	1.94	257	5.60	0.224
ТМАБ	293	1.86	247	5.00	0.200
	423	2.42	321	6.10	0.258

РуБ	293	1.68	224	5.10	0.204
	423	1.88	249	5.70	0.252
ПГАБ	293	2.47	327	4.15	0.166
	423	2.77	367	5.70	0.228

Как следует из этих данных высокие значения S свойственны для ПГАБ и ТМАБ, несколько меньшие значения для МАБ и РуБ, низкое значение имеем ЭАБ, дегидратированной при 293К. По данным [6, С.10; 7, С. 119] межслойное расстояние МАБ составляет 0,26 нм, ЭАБ-0,28 нм, ТМАБ-0,41 нм, для РуБ-0,54 нм, ПГАБ-0,895 нм. При повышении температуры вакуумирования в пределах 293-423К адсорбционная способность органобентонитов и ПГАБ по метанолу возрастает на 20-30%. Предельный сорбционный объем Na-бентонита, дегидратированного при 293К $0,188 \cdot 10^3$ м³/кг. Дегидратированные при этой температуре образцы МАБ, ТМАБ, РуБ имеют близкие значения V_s . Некоторое уменьшение объема наблюдается для ЭАБ и ПГАБ. При повышении температуры вакуумирования до 423К заметно возрастает V_s -ТМАБ, РуБ, а для ПГАБ повышается незначительно, еще меньшее увеличение наблюдается для МАБ и ЭАБ.

Из таблицы следует, что для всех модифицированных образцов повышение температуры дегидратации до 423К вызывает увеличение V_s на 20-30%. Сорбенты по V_s можно расположить в ряд:

ТМАБ > РуБ > ПГАБ > ЭАБ > МАБ.

По удельной поверхности:

ПГАБ > ТМАБ > ЭАБ > МАБ > РуБ.

Довольно высокие значения V_s для органоглин и ПГАБ свидетельствует о внедрении молекул CH_3OH в межслойное пространство. Высокие значения S ПГАБ и ТМАБ указывает на микропористость сорбентов. Как следует из данных адсорбции CH_3OH , вакуумирование модифицированных сорбентов даже при обычной комнатной температуре раскрывает 80-92% свободного объема микропор. Следовательно, возможно применение таких сорбентов в качестве молекулярных сит даже после обычного вакуумирования.

Список литературы:

1. Адамов Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем: Учеб. пособ. для ВУЗов.- Екатеринбург: Мир, 2008.- С. 64.
2. Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активированных и модифицирование. Т.: Фан, 1970.-252 с.
3. Киселева А.В., Древинга В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и хроматографии. -Москва.:МГУ, 1983. - 447 с.
4. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов.-Киев: Наукова думка, 1988.-246 с.
5. Туторский И.А. Эластомерные наноккомпозиты со слоистыми силикатами // Каучук и резина. -2004. -№ 5.- С. 23-29.
6. Муминов С.З., Хандамов Д.А. Адсорбция паров метанола на натриевом и метиламмониевом монтмориллонитах в изостерических условиях // Узбекский химический журнал.- 2010.- №1- С.8-11.
7. Муминов С.З., Хандамов Д.А. Теплота адсорбции паров метилового спирта на микропористом глинистом адсорбенте // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Материалы XIV Всероссийского симп. с участ. иностр. учен: Тез. докл.- Москва – Клязьма, 2010.-С.119.
8. Хандамов Д.А. Термодинамика адсорбции метилового спирта и н-гексана на монтмориллонитах с модифицирующими органическими катионами: Дис...канд. хим. наук.-Т., 2012.-С 142.
9. Хандамов Д.А., Икрамов А., Абдураимов Б.М., Туробжоннова С.Ш., Хакимова Г. Адсорбция ацетонитриловых паров натриевых и модифицированных глинистых адсорбентов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2018. № 11(53). С.33-35.
10. Справочник химика /21 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ – Электронный ресурс. Режим доступа –<http://chem21.info/article/519497>. (дата обращения: 22.01.2019)