

Д.А. Хандамов, доц. д-р хим.наук (ТХТИ г. Ташкент);
А.Ш.Бекмирзаев ст. преп, С.А. Дониёров, ст. преп (КИЭИ г.Карши); Г.Р.
Хакимова ст. преп, А.Ш. Жўраев, магистр (ТХТИ г. Ташкент)

АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА И Н-ГЕКСАНА НА ПОЛИГИДРОКСИАЛЮМИНИЕВЫХ АДСОРБЕНТОВ

Модифицированные глины, полученные замещением обменных ионов монтмориллонитовых глин на олигокатионы алюминия, железа, хрома, циркония и других, являются термостабильными микропористыми адсорбентами. Изучению таких адсорбентов придается большое значение в связи с тем, что они обладают высокой адсорбционной емкостью, пригодны для очистки газов и жидкостей, для катализа, для адсорбционной технологии, особенно в процессах, протекающих при высоких температурах [1]. Полигидроксиалюминиевые катионы (ПГАК) замещая обменные ионы, создают в межслойном пространстве монтмориллонита микропоры, доступные многим полярным и неполярным молекулам [2].

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 [3] Исследуемый гидроксиалюминиевый адсорбент был приготовлен обработкой 3%-ной суспензии Na-монтмориллонита раствором гидрохлорида алюминия с молярным соотношением $OH/Al=2.37$, по методике [4]. При такой основе раствора образуется комплекс с семизарядными ПГАК $[Al_{13}O_4(OH)_{12}(H_2O)_{24}]^{7+}$. На термограмме модифицированной глины наряду с эндо-и экзоэффектами, характерными для Na-формы минерала, обнаружен слабый экзоэффект при 603К, связанный с переходом обменных олигокатионов алюминия в алюмооксидные кластеры типа $Al_2O_3 \cdot qH_2O$ [5].

Адсорбция измерялась гравиметрическим и изостерическим методами. Перед измерением адсорбции, модифицированная глина вакуумировалась при 423 и 773 К (до остаточного давления в системе $1.33 \cdot 10^{-4}$ Па). Откачка продолжалась в течение 8 ч. Образцы, дегидратированные при указанных температурах, соответственно обозначались ПГАМ-1 и ПГАМ-2. (Изучая равновесную адсорбцию углеродов на дегидратированных образцах, можно выявить влияние структурных изменений на адсорбционное взаимодействие адсорбат-адсорбент.)

Изотермы адсорбции паров бензола и *n*-гексана (Рис.) на образцах модифицированной глины измерялись при 293К.

Изотерма адсорбции паров бензола на ПГАМ-1 оказалась необратимой и характеризовалась узкой петлей гистерезиса в области $P/P_s < 0,2$. Изотерма адсорбции бензола на ПГАМ-2 и *n*-гексана, измеренные на двух дегидратированных образцах, были обратимыми и имели форму, характерную для микропористых адсорбентов: значительная адсорбция при начальных относительных давлениях и слабое увеличение ее в широком интервале P/P_s (0.1-0.8). Сорбционные объемы дегидратированных образцов модифицированной глины по бензолу (I) и *n*-гексану (II) при различных P/P_s , рассчитанные на основании данных изотерм адсорбции, приведены в таблице.

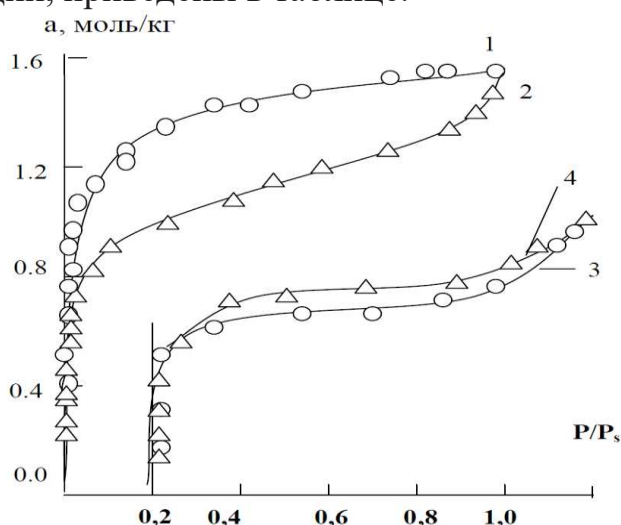


Рисунок - Изотермы адсорбции паров бензола (1,2) и *n*-гексана (3,4) на ПГАМ-1 (1,3) и ПГАМ-2 (2,4)

Таблица

Адсорбент	W		W ₀		V _s		W _{ме}	
	I	II	I	II	I	II	I	II
ПГАМ-1	0.119	0.094	0.125	0.100	0.144	0.138	0.019	0.038
ПГАМ-2	0.086	0.091	0.095	0.100	0.146	0.143	0.051	0.043

Адсорбция бензола на ПГАМ-1 при малых относительных давлениях значительно превышает адсорбцию на ПГАМ-2. Адсорбции *n*-гексана на ПГАМ-1 в этом интервале равновесных давлений также больше, чем на ПГАМ-2, но в меньшей степени, чем по бензолу. Объем микропор W₀ интеркалированной глины ПГАМ-1 по бензолу превышает объем ПГАМ-2 на 24%, а по *n*-гексану они равны. Начиная с $P/P_s=0.014$ изотермы *n*-гексана на дегидратированных образцах постепенно сближаются и в интервале P/P_s от 0.4 до 0.6 совпадают. При более высоких относительных давлениях, наоборот, адсорбция *n*-гексана

на ПГАМ-2 больше, чем на ПГАМ-1. Адсорбция паров углеводородов при $P/P_s > 0.4$ приводит в основном к заполнению объема мезопор (W_m).

Объемы микропор ПГАМ-1 по бензолу и *n*-гексану составили 87 и 72% от общего объема пор соответственно; образца ПГАМ-2 65 и 70%. Судя по адсорбционным данным, образец ПГАМ-1 обладает более регулярной микропористой структурой, чем ПГАМ-2. Сравнивая полные сорбционные объемы при $P/P_s = 1.0$, можно убедиться, что термическая дегидратация в интервале 423-773 К приводит к росту V_s по обоим адсорбатам всего на 2-4 %. Незначительное повышение V_s по бензолу по сравнению с *n*-гексаном, по-видимому, результат более плотной упаковки молекул бензола в мезопорах при образовании полислоев и капиллярного конденсата. Следовательно, разрушение ПГАК монтмориллонита при термической обработке модифицированного сорбента при температурах выше температуры образования алюмооксидных кластеров вызывает сокращение объема микропор по бензолу и увеличение объема мезопор по обоим адсорбатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. Слоистые силикаты как катализаторы // Успехи хим.-1988.-Т.57.-№2.-С.204-227.
2. Тарасевич Ю.И., Дорошенко В.Е., Руденко В.М., Иванова З.Г. Получение и исследование адсорбционных свойств микропористых сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей алюминия // Коллоид.журн.-1986.-Т.48.-№3.-С.505-511.
3. Хандамов Д.А. Термодинамика адсорбции метилового спирта и *n*-гексана на монтмориллонитах с модифицирующими органическими катионами: дис....канд. хим. наук.-Т., 2012.-С 142.
4. Matsumoto M., Shinoda S., Takashahi H., Saito Y. // Bull.Chem.Soc.Jpn.1984.V.57.№ 7.P.1795.
5. Муминов С.З., Хандамов Д.А., Рахимова Г.Б. Теплота адсорбции паров *n*-гексана и *n*-гептана на полигидроксиалюминиевом монтмориллоните // Журн. физ. хим. 2011.-Т.85.- №1.-С.117-121.