

УДК 541.183.02:543.544.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. В. БОНДАРЕНКО, А. И. ЖУКОВА, Ю. И. ТАРАСЕВИЧ,
академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО

**О РОЛИ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ
ОРГАНОМОНТМОРИЛЛОНИТА В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Органозамещенный монтмориллонит широко используется в качестве селективного сорбента в газо-адсорбционной хроматографии (1-3). Однако вопрос о природе и местоположении активных центров, ответственных за разделение, и, в первую очередь, о роли внешней и внутренней поверхности минерала в этом процессе совершенно не рассмотрен в литературе. Дифференцируя адсорбционные центры пыжевского монтмориллонита путем химического и геометрического модифицирования его поверхности с помощью органических катионов (тетраметил- и цетиламмониевого), мы попытались в настоящей работе ответить на указанный вопрос.

Методики проведения хроматографического эксперимента и расчета термодинамических функций по полученным данным описаны ранее (4). Интервал рабочих температур колонки хроматографа Хром-За составлял $70-200 \pm 0,1^\circ\text{C}$; степень заполнения поверхности минерала, доступной молекулам адсорбатов, находилась в пределах 0,003-0,03.

Рассмотрение экспериментальных результатов начнем с простейшего из исследуемых адсорбентов — природного монтмориллонита, у которого в процессах адсорбции и разделения «работающей» является только внешняя поверхность (5). Как видно из данных табл. 1, значения теплот адсорбции (Q_a) *n*-парафинов на указанном образце значительно выше, чем у соответствующих изо- и циклоалканов. Это обусловлено тем, что звенья их молекул могут ближе подойти к поверхности сорбента, чем в случае изопарафинов или циклических углеводородов (5). Характер изменения

Таблица 1

Удельный объем удерживания (V_m^{150} , см³/г), теплота (Q_a , ккал/моль) и энтропия (ΔS_a^{150} , кал/моль·град) адсорбции углеводородов на природном и органомонтмориллоните

Адсорбат	Природный			$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$			$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3]^+$					
				85 мг-экв/100 г			101 мг-экв/100 г			160 мг-экв/100 г		
	V_m^{150}	Q_a	ΔS_a^{150}	V_m^{150}	Q_a	ΔS_a^{150}	V_m^{150}	Q_a	ΔS_a^{150}	V_m^{150}	Q_a	ΔS_a^{150}
н-Пентан	8,4	13,5	-28	97,5	16,1	-29	0,6	6,7	-17	1,5	4,8	-11
н-Гексан	35,1	15,3	-29	369	18,2	-31	1,5	8,7	-20	3,0	6,1	-12
н-Гептан	179	17,4	-31	1368	20,1	-33	2,7	10,3	-22	5,4	7,2	-14
н-Октан	786	19,9	-34	5013	22,3	-36	5,1	11,8	-25	9,6	8,2	-15
н-Нонан	3813	21,7	-35	—	—	—	9,3	13,3	-27	16,5	9,6	-17
н-Декан	15900	23,7	-37	—	—	—	18,9	14,1	-28	29,7	10,7	-19
н-Ундекан	—	—	—	—	—	—	39,3	15,1	-29	51,0	11,7	-20
Изопентан	4,5	12,3	-26	26,1	14,2	-27	0,6	5,9	-15	—	—	—
2-Метилпентан	15,0	14,0	-28	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Пиклогексан	11,4	12,8	-25	71,4	14,8	-27	2,4	7,4	-16	6,0	5,3	-9
2,4-Диметилпентан	38,1	14,6	-27	128	16,3	-29	—	—	—	—	—	—
3-Метилгексан	63,6	16,3	-30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2,4-Триметилпентан	85,8	17,2	-32	166	19,3	-36	2,1	10,0	-22	4,8	6,8	-13
3-Метилгептан	263	18,8	-33	—	—	—	—	—	—	—	—	—

удельных объемов удерживания V_m и энтропий адсорбции ΔS_a при переходе от n -к изо- и циклоалканам коррелирует с изменениями теплот адсорбции (табл. 1). Это прямо указывает на превалирующую роль энталпийной составляющей в избирательности природного монтмориллонита.

Замена неорганических обменных катионов монтмориллонита на органические катионы тетраметиламмония приводит к резкому повышению адсорбционной емкости минерала по отношению к исследуемым углеводородам. Катионы $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, внедряясь в межпакетное пространство монтмориллонита, вызывают раздвижение его структурных элементов на расстояние $\Delta d=4,4 \text{ \AA}$. Поскольку органические катионы сравнительно невелики, то они занимают лишь часть внутренней поверхности и, таким образом, молекулы неполярных веществ при относительных давлениях в интервале $p/p_s=0,05-1,0$ адсорбируются в незанятом объеме образовавшихся микропор (⁶). Однако остается неясным, имеет ли место адсорбция и, как следствие, разделение углеводородов на внутренней поверхности тетраметиламмониевого монтмориллонита при очень низких степенях заполнения, характерных для хроматографического режима. Эти сведения можно получить из наших экспериментальных результатов.

Существенное увеличение удельных объемов удерживания и теплот адсорбции всех исследуемых парафинов на $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]$ -образце по сравнению с природным (табл. 1) свидетельствует о том, что центры, ответственные за процесс хроматографического разделения, расположены в основном на внутренней поверхности модифицированного минерала. Конечно, активные центры внешней поверхности тетраметиламмониевого образца также принимают участие в адсорбционном и разделительном процессах, и роль их возрастает при переходе от линейных углеводородов к изо- и циклоалканам. Подтверждением этому служат значительно меньшие различия удельных объемов удерживания разветвленных углеводородов на природном и тетраметиламмониевом монтмориллоните, чем разница в значениях V_m n -алканов для тех же сорбентов (табл. 1). Такое же соотношение характерно и для теплот адсорбции исследуемых углеводородов на рассматриваемых образцах. Указанные изменения термодинамических функций объясняются более легким проникновением линейных молекул углеводородов по сравнению с разветвленными в микропоры сорбента, обладающие повышенным адсорбционным потенциалом, влияние которого сильнее оказывается в первом случае. Таким образом, тетраметиламмониевый монтмориллонит является эффективным адсорбентом при отделении n -алканов от изо- и циклоалканов, причем в процессах разделения активное участие принимает внутренняя поверхность минерала.

Известно (⁶), что насыщенные углеводороды лишь в очень малом количестве могут адсорбироваться в межпакетном пространстве монтмориллонита, модифицированного длинноцепочечными органическими катионами, поскольку последние занимают практически всю внутреннюю поверхность минерала. Исходя из полученных результатов (табл. 1), можно предположить, что при очень низких степенях заполнения поверхности, используемых в нашем эксперименте, адсорбция указанных веществ происходит только на внешней поверхности сорбентов, содержащих различные количества катионов цетиламмония. Об этом, в частности, свидетельствуют минимальные по сравнению с другими исследуемыми образцами удельные объемы удерживания адсорбатов $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3]$ -монтмориллонитом, которые невозможно интерпретировать, допуская адсорбцию углеводородов в его микропорах. Поэтому экспериментальные результаты мы будем объяснять, полагая, что адсорбция и разделение углеводородов происходят только на внешней поверхности цетиламмониевых образцов.

Предадсорбированный органический слой на поверхности минерала, ослабляющий потенциал дисперсионного взаимодействия, обусловливает значительное снижение удельных объемов удерживания и теплот адсорбции исследуемых углеводородов на монтмориллоните, содержащем

101 мг-экв на 100 г катионов $[C_{16}H_{33}NH_3]^+$ по сравнению с природным образцом (табл. 1). Уменьшение энтропий адсорбции парафинов на этом образце относительно исходного свидетельствует о большей подвижности молекул адсорбатов на модифицированной поверхности. Между тем со-поставление полученных для η -декана и η -ундекана значений ΔS_a с энтропиями конденсации этих веществ при средней температуре эксперимента (табл. 2) позволяет утверждать, что подвижность молекул углеводородов на поверхности рассматриваемого образца все-таки несколько ниже, чем в жидкости.

Увеличение содержания цетиламмониевых ионов в обменном комплексе

монтмориллонита до 160 мг-экв/100 г приводит к повышению удельных объемов удерживания, наряду со снижением теплот адсорбции углеводородов относительно образца с меньшим содержанием тех же ионов (табл. 1). Кажущееся противоречие в изменении термодинамических функций объясняется повышением роли энтропийной составляющей в адсорбционных процессах на этом сорбенте. Более высокие значения энтропий конденсации в сравнении с энтропиями адсорбции η -декана и η -ундекана на образце со 160 мг-экв на 100 г катионов $[C_{16}H_{33}NH_3]^+$ (табл. 2) позволяет высказать вполне обоснованное предположение о нелокализованном (по Де Бурю¹) характере адсорбции углеводородов на нем. Это может иметь место только в том случае, если адсорбция исследуемых веществ протекает на поверхности модифицирующего слоя, а процесс разделения во многом аналогичен процессу растворения.

В то же время разделение на образце с меньшим содержанием ионов цетиламмония связано скорее с адсорбционными процессами, чем с процессами смешения углеводородов и алкильных цепей модификатора. Этот вывод следует из сопоставления потерь энтропий адсорбатов при переходе их молекул из газообразного состояния в жидкое и на поверхность минерала, содержащего 101 и 160 мг-экв на 100 г катионов $[C_{16}H_{33}NH_3]^+$. Если учесть, что рентгеновские данные указывают на незначительные различия в расположении цетиламмониевых ионов на поверхности обоих образцов, то единственное возможное объяснение полученных результатов заключается в том, что в процессах адсорбции и разделения на монтмориллоните со 101 мг-экв на 100 г $[C_{26}H_{33}NH_3]^+$ наряду с органическими ионами участвуют оставшиеся незанятыми активные центры исходной поверхности минерала.

Институт колloidной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
19 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. White, Clays and Clay Minerals, Proc. 12th Nat. Conf., Oxford – London – Edinburgh – N. Y. – Paris – Frankfurt, 1964, p. 257. ² M. Таралассо, Сборн. Газовая хроматография, М., 1969, в. 10, стр. 49. ³ A. V. Kiselev, N. P. Lebedeva et al., Chromatographia, № 6, 341 (1972). ⁴ С. В. Бондаренко, А. Н. Король и др., Укр. хим. журн., т. 36, 1030 (1970); т. 37, 333 (1971). ⁵ R. M. Barrer, D. M. MacLeod, J. Farad. Soc., v. 50, 980 (1954); v. 51, 1290 (1955). ⁶ R. M. Barrer, K. E. Kelsey, J. Farad. Soc., v. 57, 452 (1961); v. 57, 625 (1961). ⁷ Я. Де Бур, Динамический характер адсорбции, ИЛ, 1962.