

АДСОРБЦИЯ 1-БУТАНОЛА НА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ

М.В. Хачатрян, Г.О. Торосян

Государственный инженерный университет Армении (Политехник)

Методом ИК спектроскопии изучена адсорбция 1-бутанола на природном клиноптилолите с целью определения первоочередности сорбции настоящего спирта при взаимодействии с акриловой кислотой. Показано, что при адсорбции спиртов на цеолитах основным процессом является взаимодействие гидроксильной группы с функциональными группами природного клиноптилолита. Установлено, что процесс адсорбции моделируется изотермами Ленгмюра. Выявлено, что адсорбционная активность акриловой кислоты на клиноптилолите выше спирта, что и предопределяет ее первоначальную адсорбцию при взаимодействии с бутанолом. Далее сорбированная кислота подвергается сложноэфирной конденсации под действием определенного количества бутанола.

Ключевые слова: 1-бутанол, цеолит, природный клиноптилолит, адсорбция, ИК спектроскопия, изотерма Ленгмюра.

Введение. Природные цеолиты являются распространенными природными минералами с рядом достоинств – низкая себестоимость, большие запасы, значительная адсорбционная способность, селективность и пр. Их использование обусловлено структурными особенностями, самой примечательной из которых является наличие системы пустот и каналов в структуре. Радиус микропор – основных адсорбционных пор цеолитов – находится в интервале от 0,5 до 1,5 нм, т.е. они соизмеримы с радиусами молекул [1].

Известно, что при адсорбции спиртов на цеолитах главенствующим является взаимодействие гидроксильной группы с функциональными группами цеолита. Взаимодействие гидроксильной группы спиртов с активными центрами оксидных систем изучено на многочисленных сорбентах [2, 3]. Однако в литературе не найдено примера аналогичного взаимодействия спиртов с природными цеолитами.

Нами изучается синтез важного промышленного продукта – бутилакрилата в разных условиях, например, алкилирование акриловой кислоты (АК) бутанолом в мягких условиях на цеолитах [4]. Изучена также адсорбция

акриловой кислоты с целью нахождения эффективного (также с экономической точки зрения) адсорбента для удаления АК из водных растворов.

Анализ многочисленных литературных данных свидетельствует о необходимости проведения предварительной обработки сорбентов с целью улучшения их сорбционной емкости [5]. Известно, что проведение термической обработки клиноптилолита способствует десорбции цеолитной воды из пор и каналов. В дегидратированном состоянии в большей степени проявляются сорбционные и каталитические свойства, молекулярно-ситовое действие минералов [6].

Экспериментальная часть. Опыты проводились перемешиванием смеси твердого сорбента и бутанола. Цеолит из Ноемберянского региона Армении (участок Нор Кохб) был предварительно очищен и обработан. Цеолитовые туфы Ноемберянского месторождения содержат 70...75% клиноптилолита. Дегидратацию цеолита проводили под действием температуры постепенно [7] до 150 °С в течение 3 ч. Потеря массы составляет 5%. 1-бутанол предварительно был подвергнут фракционной перегонке.

Точно взвешенные порции клиноптилолита (50 г) вносили в определенные объемы бутанола (100 мл), начальные количества которого варьировались от 10 до 20 мл при температуре 30°С.

Смесь цеолита и 1-бутанола размещалась в колбе Эрленмейера, которая устанавливалась на вибромешалке. В первый час эксперимента пробы брались через каждые 10 мин, после часового перемешивания - через каждые 20 мин. Перемешивали 180 мин. Взятые пробы подвергались определению объема несорбированного 1-бутанола. Адсорбционно-структурные параметры используемого цеолита получены согласно термографическому анализу [8]:

- истинная плотность – 2,18...2,34 г/см³;
- кажущаяся плотность – 1,07...1,12 г/см³;
- насыпная плотность – 1,0...1,2 г/см³;
- средний диаметр пор - 0,5 нм.

Образцы цеолитов обрабатывали в вакууме в интервале температур 300...350 °С при давлении 1,0·10⁻² Па до проведения ИК спектрометрических исследований. Перед регистрацией ИК спектров порошкообразные образцы прессовали в таблетки.

Обсуждение результатов. Были измерены ИК спектры исходного цеолита, в частности, в области валентных колебаний гидроксильных групп. В спектрах отмечены полосы валентных колебаний гидроксильной группы молекул воды в цеолите в областях 3420...3640 см⁻¹ (сильное поглощение), 1630 см⁻¹ (среднее

поглощение); в областях внешних колебаний между окисными группами алюминия и кремния $1040...1070\text{ см}^{-1}$ (среднее поглощение), 520 см^{-1} (очень сильное поглощение), а также в областях 800 см^{-1} (среднее поглощение), 610 см^{-1} (среднее поглощение).

ИК спектры адсорбированного 1-бутанола измерялись в областях валентных колебаний С-Н и С-О-Н углеводородных радикалов. В областях от 800 до 1500 см^{-1} имеется четкое наложение поглощений, показывающее адсорбцию спирта на цеолите. Более характерными для определения поглощения гидроксильной группы являются области $2850...2980\text{ см}^{-1}$, например, для жидкого бутанола – $2880...2960\text{ см}^{-1}$. Адсорбированный жидкий 1-бутанол проявляет изменения в этой области, показывая поглощения при $2890...2970\text{ см}^{-1}$, а также образование плеча в области 2850 см^{-1} . Как известно, появление низкочастотного плеча у полосы CH_2 связывается с изменением частоты колебаний группы CH_2 , непосредственно соединенной с функциональной гидроксильной группой спирта при ее взаимодействии с электроноакцепторными центрами [9].

ИК исследование адсорбции н-бутилового спирта на цеолитах показало, что главенствующим является взаимодействие функциональной группы молекул спирта с кислотными центрами поверхности.

Для выведения изотерм из водных растворов 1-бутанола проводилась адсорбция при разных концентрациях. Остаточная концентрация определялась количеством загрязняющего вещества в воде после адсорбции. При расчетах остаточной концентрации учитывалось поглощенное количество воды. Данные, полученные во время исследований, приведены в таблице.

Таблица

Экспериментальные данные адсорбции 1-бутанола

N	$C_0, \text{мг/л}$	$C_e, \text{мг/л}$	$q_t, \text{мг/г}$
1	50	40	0,15
2	100	62	0,21
3	150	80	0,25
4	200	140	0,29
5	250	175	0,3

Изотерма адсорбции 100 мл водного раствора 1-бутанола (при 30°C , адсорбент 50 г) имеет характер изотермы Ленгмюра (рис. 2).

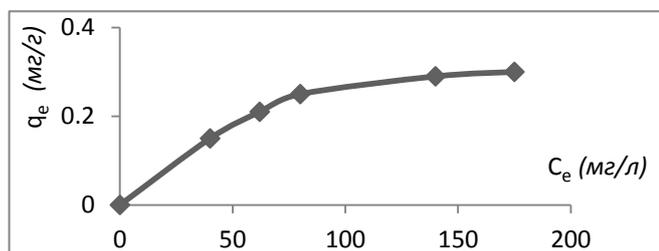


Рис. 2. Изотерма адсорбции 1- бутанола из водного раствора

Ранее была изучена адсорбция акриловой кислоты на клиноптилолите при одинаковых условиях. Изотерма адсорбции акриловой кислоты приведена на рис. 3.

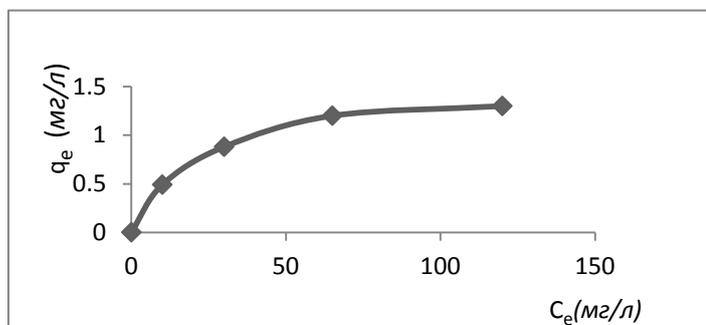


Рис. 3. Изотерма адсорбции акриловой кислоты из водного раствора

Как видно из рис. 1, 2, для 1-бутанола - $q_{\max} = 0,3 \text{ мг/г}$, для акриловой кислоты - $q_{\max}=1,3 \text{ мг/г}$. На 50 г клиноптилолита сорбируется наибольшее количество акриловой кислоты по сравнению с 1- бутанолом.

Заключение. Таким образом, при одинаковых условиях адсорбционная активность акриловой кислоты на клиноптилолите выше спирта, что и предопределяет первоначальную адсорбцию акриловой кислоты на клиноптилолите при взаимодействии с бутанолом. Далее сорбированная кислота подвергается сложноэфирной конденсации под действием определенного количества бутанола.

Литература

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, 1985. – 224с.
2. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. - М., 1972. –237с.

3. **Knuzinger H., Stxbner B.** // J. Phys. Chem.-1978. - 82. - P.1526.
4. **Хачатрян М.В., Торосян Г.О., Назаретян А.Х.** Синтез сложных эфиров акриловой кислоты в условиях межфазного катализа // Вестник Инженерной академии Армении.- 2007.- Т. 3, №4. - С. 658-660.
5. **Арипов Э.Я.** Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование.- Ташкент: ФАН, 1970. – 332 с.
6. **Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф.** Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Недра, 1987. – 176 с.
7. **Хачатрян Ш.В., Геворкян Р.Г., Саргсян А.О.** Фазовые превращения природных цеолитов Армении при гидротермальной модификации // Ученые записки ЕГУ. Геология и география. - 2009 . - № 1.- С. 307.
8. **Սարգսյան Հ.Հ., Սարգսյան Հ.Հ., Փևրոզյան Մ.Ռ.** Հայաստանի Հանրապետության Նոյեմբերյանի շրջանի ցեոլիտային հանքավայրի միներալոգո-պետրոգրաֆիական բնութագիրը // Կրթությունը և Գիտությունը Արցախում.- 2012.-3-4. - էջ 190-196:
9. **Китаев Л.Е., Кубасов А.А., Малышев С.В.** Исследование адсорбции н-бутилового спирта на поверхности модифицированных силикагелей методами ¹³С ЯМР и инфракрасной спектроскопии // Вестник Московского университета. - 2006. - Т. 47, № 2. - С. 247-252.

*Поступила в редакцию 12.11.2014.
Принята к опубликованию 18.12.2014.*

1-ԲՈՒԹԱՆՈՒԻ ԱԴՍՈՐԲՈՒՄԸ ԲՆԱԿԱՆ ՑԵՈԼԻՏԻ ՎՐԱ

Մ.Վ. Խաչատրյան, Գ.Հ. Թորոսյան

Ուսումնասիրվել է 1-բուլթանոլի ադսորբումը բնական կլինոպտիլոլիտի վրա, նպատակ ունենալով որոշել սպիրտի և ակրիլաթթվի միջև փոխազդեցության ժամանակ ելանյութերից մեկի առաջնահերթային սորբումը: ԻԿ սպեկտրասկոպմամբ ուսումնասիրվել է 1-բուլթանոլի ադսորբցումը բնական կլինոպտիլոլիտի վրա: Ցույց է տրվել, որ ադսորբման ժամանակ հիմնականը համարվում է հիդրօքսիլ խմբի և կլինոպտիլոլիտի ֆունկցիոնալ խմբերի միջև փոխազդեցությունը: Ադսորբման գործընթացը մոդելավորվում է Լենգմյուրի իզոթերմով: Ցույց է տրվել, որ կլինոպտիլոլիտի վրա ակրիլաթթվի ադսորբման ակտիվությունը բարձր է սպիրտի համեմատ, որը կանխորոշում է ակրիլաթթվի առաջնային ադսորբումը կլինոպտիլոլիտի վրա 1- բուլթանոլի հետ փոխազդեցության ժամանակ: Հետագայում սորբված թթուն ենթարկվում է բարդեթերային կոնդենսման 1-բուլթանոլի որոշակի քանակների ազդեցությամբ:

Առանցքային բաներ. 1-բուլթանոլ, բնական կլինոպտիլոլիտ, ադսորբում, ԻԿ սպեկտրասկոպում, Լենգմյուրի իզոթերմ:

THE 1-BUTANOL ADSORPTION ON NATURAL ZEOLITE

M.V. Khachatryan, G.H. Torosyan

By the method of IR spectroscopy the adsorption of 1-butanol on natural clinoptilolite to determine the sorption priority of this alcohol at the reaction with acrylic acid is studied.

It is shown that at adsorption of spirits on zeolites an important condition is the interaction of the hydroxyl group with the functional groups of natural clinoptilolite. It is established that the adsorption process is modeled by the Langmuir isotherms. It is revealed that the adsorption activity of the acrylic acid on clinoptilolite is higher than that of the alcohol which predetermines the initial adsorption of acrylic acid on the clinoptilolite by the reaction with butanol. Later the sorbed acid undergoes ester condensation under the action of certain amount of 1-butanol.

Keywords: 1-butanol, zeolite, natural clinoptilolite, adsorption, IR spectroscopy, Langmuir isotherm: