

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183 + 543.544

**ИЗУЧЕНИЕ ДЕКАТИОНИЗИРОВАНИЯ ШИРАКСКОГО МОРДЕНИТА
МЕТОДАМИ ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО
И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗОВ**

Փ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԿԱԼՔԱԿՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱՅԱՆ և Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 27 V 2005

В работе исследовано влияние декатионизирования в результате обработки ширакского морденита Армении соляной кислотой в течение 2 и 6 ч на его дериватографические и газохроматографические свойства при адсорбции легких предельных углеводородов C_1 ч C_4 . Установлено, что наиболее благоприятные условия разделения указанных углеводородов наблюдаются на адсорбенте, обработанном в течение 6 ч при температуре колонки 160 и 240°С.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 8.

В литературе известен ряд работ, посвященных адсорбционным и газохроматографическим свойствам цеолитов [1-6]. В работе [3] показана возможность разделения смеси $CН_4$, C_2H_6 , C_2H_4 и CO_2 на цеолитах типа X, Y, L и M.

В настоящей работе исследовано влияние декатионизирования при кислотной обработке ширакского морденита Армении на дериватографические и газохроматографические свойства при адсорбции легких предельных углеводородов $C_1 \div C_4$.

Экспериментальная часть

При помощи дериватографического анализа выявлены изменения ширакского морденита при нагреве до 1000°С со скоростью 10°/мин (рис. 1).

На рис. 1 представлены кривые дериватографического анализа морденита, обработанного соляной кислотой в течение 2 ч. При этом потеря массы

адсорбента составила 10% (TG). При $145\div 175^{\circ}\text{C}$ начинается удаление основной воды из пор, удаление остальной воды происходит при более высоких температурах. Приблизительно с 450°

С начинается удаление влаги глины. Однако из хода кривой дифференциально-термического анализа DTA следует, что химически связанная вода не полностью удалена. Около 840°C наблюдается спад кривой DTA, что может быть связано с дегидроксидацией морденита.

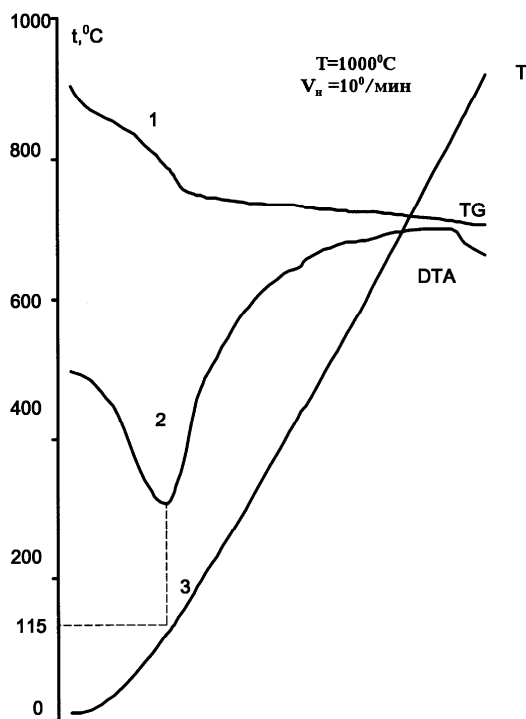


Рис. 1. Картина дериватографического анализа морденита, обработанного в кипящем растворе HCl в течение 2 ч.

Дериватографический анализ морденита, обработанного в течение 6 ч соляной кислотой, показывает, что при температурах $115\div 140^{\circ}\text{C}$ начинается удаление воды из пор, а начиная с 220°C удаляется остаточная вода. Полное удаление воды происходит при 680°C .

Обсуждение результатов

Сопоставление данных дериватографического анализа в настоящей работе с данными по природному цеолиту из работы [8] показывает, что температура удаления максимального количества воды смещается в сторону более низких температур с увеличением времени обработки морденита соляной кислотой (табл. 1).

Таблица 1

Морденит	Интервал температур удаления основного количества воды из морденита, °С
природный	260÷ 270
обработанный соляной кислотой в течение 2 ч	145÷ 170
обработанный соляной кислотой в течение 6 ч	115÷ 140

я

Это можно объяснить тем, что в результате декатионизирования морденита при его обработке соляной кислотой вследствие удаления катионов ослабевают взаимодействия катион-дипольная молекула воды, облегчается дегидратация гидратированных катионов. Таким образом, ослабевает адсорбция полярных молекул, таких, как например H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 и т.д. [6]. Однако адсорбция неполярных молекул насыщенных углеводородов C_1 ÷ C_4 , обусловленная дисперсионными силами взаимодействия, значительно усиливается.

Это подтверждается газохроматографическими исследованиями ширакского морденита: зависимостями теплот адсорбции углеводородов C_1 (C_4 от их поляризуемости (табл. 2), а также хроматограммами разделения этих смесей на морденитах предварительно обработанных соляной кислотой.

Таблица 2

Адсорбат	α , Å ³ я	Теплоты адсорбции, $\Delta H_{адс}$, кДж/молья	
		морденит, обработанный в р-ре HCl, 2 чя	морденит, обработанный в р-ре HCl, 6 чя
CH_4 я	т,6я	11,611я	13,433я
C_2H_6 я	3,9я	17,847я	т0,174я
C_3H_8 я	5я	30,65тя	33,644я
C_4H_{10} я	6,3я	4т,771я	48,917я

я

По методу Баррера [7] из прямолинейных зависимостей $\lg \frac{V_R}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 2) определены величины изостерических теплот адсорбции легких нормальных углеводородов от поляризуемостей их молекул (табл. 2). Как видно из данных таблицы, теплоты адсорбции увеличиваются при возрастании числа атомов C в молекулах углеводородов и значений поляризуемостей этих молекул, что можно объяснить увеличением сил межмолекулярных притяжений молекул углеводородов адсорбентом. Теплота адсорбции больше на образце, обработанном соляной кислотой в течение 6 ч.

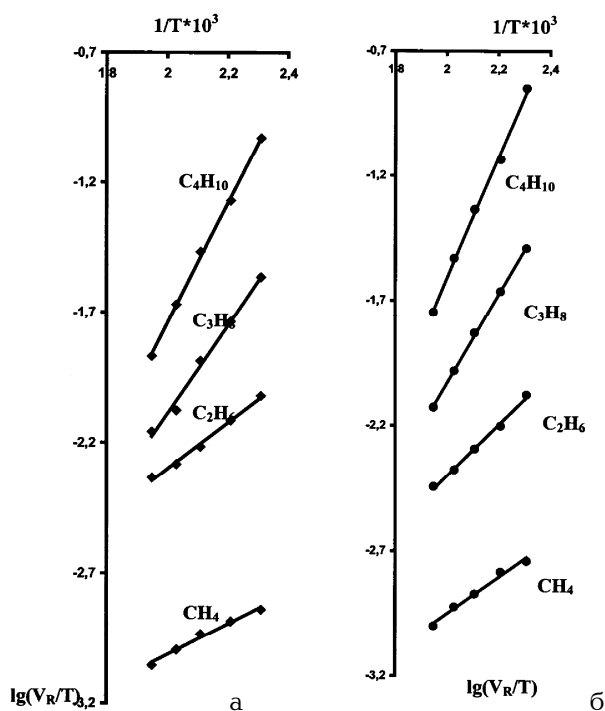


Рис. 2. Зависимости $\lg \frac{V_R}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для насыщенных углеводородов C_1 ч C_4 на ширакском мордените, обработанном соляной кислотой в течение 2 (а) и 6 (б) ч.

Газохроматографические измерения проводились на хроматографе “LXM” с катарометром. Хроматографические колонки были наполнены фракцией морденита размерами $0,3 \div 0,6$ мм. Объемная скорость газа-носителя (гелия) составила 30-32 мл/мин. Из хроматограмм (рис. 3.) видно, что разделение углеводородов C_1 ч C_4 лучше и сравнительно быстрее происходит на мордените, обработанном в среде HCl в течение 6 ч (б) и (г), чем в течение 2 ч (а) и (в). По всей вероятности, на мордените, обработанном соляной кислотой, в декатионизированных глубинных открытых порах и каналах создаются более благоприятные условия для быстрого установления равновесий адсорбции-десорбции, а следовательно, и разделения указанных углеводородов.

Из вышесказанного следует, что адсорбционные и газохроматографические свойства морденита, обработанного соляной кислотой в течение более длительного времени, изменяются вследствие углубления и увеличения пор и каналов в результате удаления катионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и частично Al^{3+} (ситовой эффект), а также увеличения дисперсионных и поляризационных сил взаимодействия адсорбат-адсорбент. Следует отметить, что на природном мордените не удалось разделить смесь легких насыщенных углеводородов $C_1 \div C_4$.

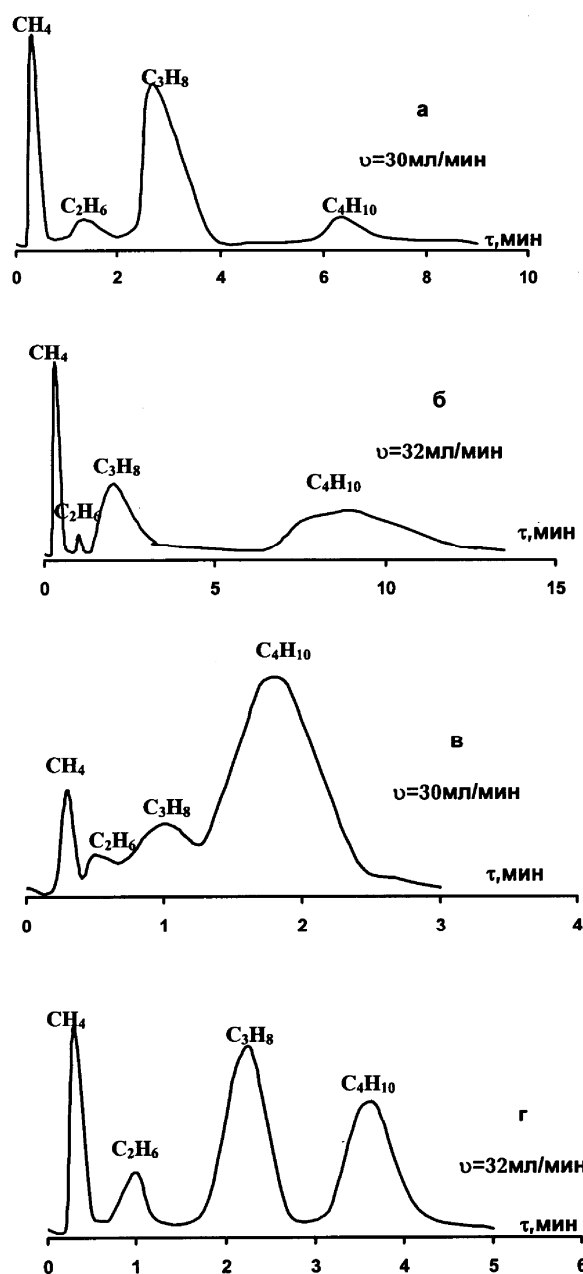


Рис. 3. Хроматограммы разделения легких предельных углеводородов на хроматографической колонке с $l=2$ м на мордените, обработанном HCl в течение 2 ч (а - 160, в - 240 °C) при скорости газа-носителя $v=30$ мл/мин и 6 ч (б - 160, г - 240 °C) при скорости газа-носителя $v = 32$ мл/мин.

**ՇԻՐԱԿԻ ՍՈՐԴԵՆԻՏԻ ԱՊԱԿԱՏԻՈՆԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԴԵՐԻՎԱՏՈԳՐԱՖԻԿ ԵՎ ԳԱԶԱՔՐՈՄՍԱՏՈԳՐԱՖԻԿ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ**

Ֆ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԿԱԼՊԱԿՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱՅԱՆ և Հ. Հ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Աշխատանքում հետազոտված է ապակատիոնացման ազդեցությունը 2 և 6 ժ տևողությամբ աղաթթվով մշակված Շիրակի մորդենիտի հատկությունների վրա՝ թեթև սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիայի դեպքում: Պարզվել է, որ $C_1 \div C_4$ ածխաջրածինների առավել հարմար բաժանման պայմաններ դիտվում են երկրորդ ադսորբենտի վրա քրոմատոգրաֆիկ սյան 160 և 240°C պայմաններում:

**GAS-CHROMATOGRAPHIC AND DTGA DECATIONIZATION
INVESTIGATION OF NATURAL MORDENITE OF ARMENIA**

F. H. GRIGORYAN, A. M. KALPAKYAN, N. B. KNJAZYAN and H. H. MARGARYAN

The influence of decationization and dehydration of Shirak natural mordenite (Armenia), being pretreated by hydrochloric acid 2 and 6 h, as depended upon the adsorption of the normal-light-carbon-hydrides of $C_1 \div C_4$ is investigated by DTGA and gaz-chromatographic methods. Water starts to remove from the pores of mordenite at 115÷ 240° C, as Gas-Chromatographic and DTGA studies of mordenite shows, treated 6 h by hydrochloric acid. The rest of the water fully leaves at 680° C. The water maximal removal temperature tends to decrease upon increasing the mordenite treatment duration by HCl. Cation-water dipole molecule interaction weakens thus easing dehydration thanks to decationization of mordenite. Normal-light-carbon-hydrides $C_1 \div C_4$ are adsorbed on the decationized and water-free surface of mordenite by the Van der Waales interaction forces. The optimal conditions of separation of on pretreated adsorbent were established for 160 and 240° C column temperatures and rate of gas-carrier 32 ml per min.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. 5158152 США, МКН, B01Д53/08 Onitrukas // Corp... N689089, заявл. 22.4.91. опубли. 27.10.92; НКН 55/68.
- [2] Jasra R. V., Bhats. G. T. // Adsorp. sci and Technol., 1991, v. 8, №4, p. 174.
- [3] Choudhary V. R., Mayadevis // Spear Sci and Technol., 1993, v. 28, №6, p. 1595.
- [4] Цицишвили Г. В., Схиртладзе Н. И., Чубуридзе Т. А., Андриканшвили Т. Г. // ДАН СССР, 1975, т. 225, №3, с. 587.
- [5] Григорян Ф. А., Амбарцумян А. Ф., Карапетян А. Д., Ароян А. Р. // Информационные технологии и управление, Ереван, Ноян Тапан, 1998, т. 4, с. 73.
- [6] Ароян А. Р., Григорян Ф. А. // Կառավարում, Գիտամատչելի վերլուծական ամսագիր, հատուկ թողարկում, Երևան, 2001, էջ 111:
- [7] Barrer R. H., Coffoid J. // Interface Sci., 1966, v. 21, p. 415.
- [8] Анакчиян Э. Х., Дубинин М. М., Исирикян А. А. // Природные цеолиты, Тбилиси, Мицниреба, 1979.