

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕСИ H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 НА
ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОРДЕНИТАХ ШИРАКА
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Փ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 15 XI 2006

Хроматографическим методом изучены адсорбционные свойства природного и модифицированного морденита Ширака по отношению H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 . Определены изостерические теплоты адсорбции H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 . Показано, что природный морденит разделяет эту смесь и может быть с успехом применен для разделения воздуха и получения O_2 , N_2 , Ar , и смеси H_2 - CH_4 . Деалюминированный образец не разделяет O_2 и Ar , но разделяет остальные газы.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

В Армении имеется несколько месторождений природных цеолитов, которые благодаря большим запасам, высокому содержанию цеолитов и их качествам могут найти промышленное применение [1]. Одним из важнейших направлений их использования является изготовление адсорбентов с заданными сорбционными и селективными физико-химическими свойствами [2]. Метод газовой хроматографии широко применяется для исследования химии поверхностных и адсорбционных свойств цеолитовых адсорбентов в области крайне низких заполнений [3-5].

В настоящей работе приводятся результаты изучения возможности разделения хроматографическим методом смеси O_2 , N_2 , Ar и CH_4 на природных и модифицированных морденитах ширакского месторождения Армении.

В качестве критерия селективности выбрана изостерическая теплота адсорбции как основная характеристика разделения при весьма малых заполнениях. Выбор адсорбатов сделан исходя из того, что: а) разделение смеси O_2 , N_2 , Ar имеет важное прикладное значение для адсорбционного разделения воздуха и получения O_2 , N_2 и Ar ; б) все эти

газы неполярные, но их квадрупольные моменты различны, хотя кинетические диаметры молекул и поляризуемости близки. Поэтому и теплоты адсорбции чувствительны к изменениям структуры и электрического поля цеолита; в) разделение H_2 и CH_4 также имеет важное практическое значение.

Размер и форму окон полости цеолита можно регулировать, например, деалюминированием.

Экспериментальная часть

Перед испытанием все цеолиты подвергались вакуумной термической обработке при $t=450^\circ\text{C}$ и $p=10^{-3}$ мм рт.ст. в течение 4 ч. Деалюминирование проводилось следующим образом. Гранулы морденита зернением 0,63-0,315 мм предварительно сушили при 110°C в течение 1,5 ч. Далее добавляли 0,5 л 1 N соляной кислоты и кипятили 4,5 ч. Условия хроматографического эксперимента были следующими: хроматограф “ЛХМ – 8”, длина колонки $l=2$ м, диаметр колонки $d=3$ мм, температура колонки $45-273^\circ\text{C}$. Детектор работал по принципу теплопроводности, газ-носитель – гелий, $v=10$ мл/мин.

В отличие от ноемберянского клиноптилолита [6] природный морденит Ширака полностью разделяет смесь H_2 , O_2 , N_2 , Ar, CH_4 (рис.1).

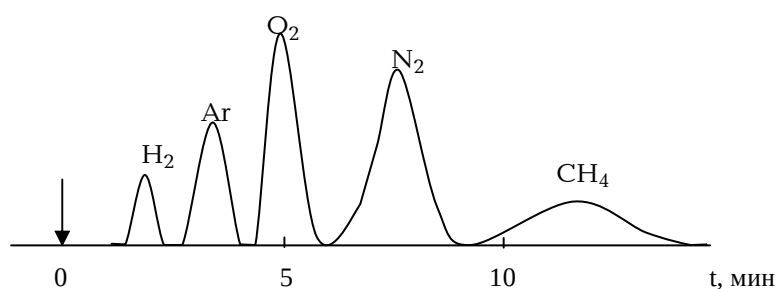


Рис. 1. Хроматографическое разделение смеси H_2 , O_2 , N_2 , Ar, CH_4 на природном мордените Ширака, $l=2$ м, $v=10$ мл/мин, $t=46^\circ\text{C}$.

Если в газохроматографических опытах с данной колонкой сохраняется постоянная объемная скорость газа-носителя, то время исправленного удерживания t_r^0 зависит от T по следующей формуле [4]:

$$\lg t_r^0 = -\frac{\Delta H}{4.75T} + B, \quad (1)$$

где ΔH – изостерическая теплота адсорбции, T – абсолютная температура, t_r^0 – исправленное время удерживания.

Из этой зависимости определялась изостерическая теплота адсорбции – ΔH .

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены теплоты адсорбции H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 на природном мордените Ширака, определенные вышеописанным методом, а также некоторые физико-химические свойства указанных газов [5].

Таблица 1

Теплоты адсорбции и физико-химические свойства H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4

Адсорбат	Квадрупольный момент $\text{\AA}^3$	Поляризуемость $\text{\AA}^3$	Кинетический диаметр $\text{\AA}$	Адсорбция ΔH , кДж/моль	
				природный	модифицированный
O_2	0,1	1,2	3,46	22,51	15,02
Ar	0	1,6	3,84	15,06	15,00
N_2	0,31	1,4	3,64	33,35	24,94
CH_4	0	2,6	3,80	24,26	24,31
H_2	0	0,4	2,40	6,36	6,36

Общую энергию взаимодействия можно представить как сумму: 1) энергии, обусловленной дисперсионным и поляризационным взаимодействием (ΔH_1), и 2) энергии квадрупольного и дипольного взаимодействия (ΔH_2).

На рис. 2 приведены зависимости изостерической теплоты адсорбции от поляризуемости.

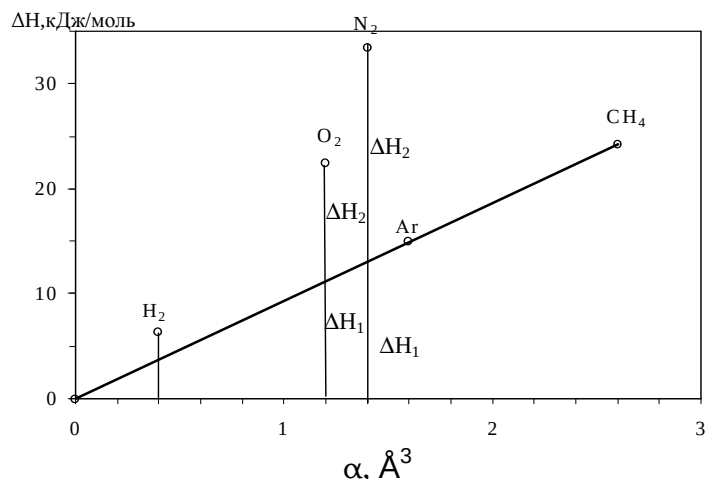


Рис. 2. Зависимости изостерической теплоты адсорбции (ΔH) H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 от поляризуемости на природном мордените Ширака.

Поскольку H_2 , CH_4 и Ar не имеют электростерического (квадрупольного) момента, то теплота адсорбции (ΔH) прямо пропорциональна поляризуемости (α). Из этой линейной зависимости методом интерполяции для N_2 и O_2 , имеющих квадрупольный момент, определялся вклад, который вносят дисперсионные взаимодействия в изостерическую теплоту адсорбции.

$$\Delta H_1^{\text{N}_2} = 15,99 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta H_1^{\text{O}_2} = 13,64 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Затем по разности были вычислены величины энергии квадрупольного момента. В табл. 2 приведен вклад различных видов взаимодействия как для природных, так и для модифицированных морденитов, приведены также данные Барера [5].

Таблица 2

Вклад различных видов энергий взаимодействия для природного и модифицированного морденита

Адсорбат	Природный морденит Ширака ΔH , кДж/моль			Морденит Ширака, модифицированный HCl ΔH , кДж/моль		
	ΔH	ΔH_1	ΔH_2	ΔH	ΔH_1	ΔH_2
O_2	22,51	13,64	8,87	15,22	11,72	3,50
N_2	33,35	15,99	17,36	24,94	14,00	10,94
Ar	15,06	15,6	0	15,1	15,1	0
CH_4	24,26	24,26	0	24,31	24,31	0
H_2	6,36	6,36	6	6,36	6,36	0
N_2^*	27,17	12,91	14,26			

Теплота адсорбции N_2 на ширакском мордените больше, чем на NaX , т. к. ширакский морденит – кальциевый цеолит, а NaX – натриевый.

Таким образом, как видно из табл. 1 и 2, обработка морденита раствором HCl , т. е. деалюминирование, влияет только на адсорбцию O_2 и N_2 , которые имеют квадрупольный момент. Удаление катионов алюминия сопровождается удалением других катионов и ослаблением электрического поля катионов. Деалюминирование не влияет на дисперсионный вклад. Большая изостерическая теплота адсорбции N_2 обусловлена большим квадрупольным моментом, а теплота адсорбции CH_4 – большой поляризуемостью. Размеры окон полостей морденита ($\sigma_m = 3,9\text{Э}$) больше, чем кинетический диаметр изучаемых газов. Поэтому все изучаемые газы разделяются. N_2 разделяется от O_2 за счет большого квадрупольного момента $\alpha(\text{N}_2)=0,31$, $\alpha(\text{O}_2)=0,1$. Теплоты адсорбции H_2 и CH_4 сильно различаются за счет большой разницы поляризуемости ($\alpha(\text{H}_2)= 0,6 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{CH}_4)= 2,6\text{\AA}$). Природный морденит Ширака с успехом можно применять для разделения смеси H_2 и CH_4 , а также смеси O_2 , N_2 и Ar .

* Данные Барера [5] (ceolite NaX)

**H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԱՂՍՈՐԲՅՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՇԻՐԱԿԻ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՍՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՍՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ
ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Ֆ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Քրոմատոգրաֆիկ եղանակով ուսումնասիրվել է Շիրակի բնական և մոդիֆիկացված մորդենիտների ադսորբցիոն հատկությունները H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄ –ի նկատմամբ: Որոշված են H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄–ի ադսորբցիայի իզոստերիկ ջերմությունները: Ցույց է տրված, որ բնական մորդենիտը բաժանում է այդ խառնուրդը և կարող է հաջողությամբ կիրառվել նրանց բաժանման համար:

**INVESTIGATION OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF H₂, O₂, N₂, AR, CH₄ GAS
MIXTURE ON NATURAL AND MODIFIED MORDENITE OF SHIRAK BY
CHROMATOGRAPHIC TOOL METHOD**

F. H. GRIGORYAN

Adsorption properties of H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄ mixture on natural and modified mordenite of Shirak have been investigated. Isosteric heat of adsorption of H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄ have been determined.

High isosteric heat of adsorption of N₂ is conditioned by high quadruple moment, while heat of adsorption of CH₄ – by high polarization. Dimensions of the mordenite voids ($\sigma_M = 3.9\text{\AA}$) are larger than the kinetic diameter of the gases under investigation. Because of this, all the gases are separated. N₂ is oxidized by O₂ thanks to high quadruple moment ($\alpha(N_2) = 0.31$; $\alpha(O_2) = 0.1$).

It was shown that natural mordenite separates this mixture and could effectively be used for the separation of air with the obtainment of O₂, N₂, Ar and a H₂–CH₄ mixture. Dealuminated sample could not separate O₂ and Ar, whereas the other gases do.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф.* Цеолиты – новый тип минерального сырья, М., Недра, 1987, с.36.
- [2] *Морисита С., Такабаяси Т.* Последние достижения в области разработки адсорбентов системы цеолитов. // Кемикару эндзимиярингу, 1984, т. 19, с. 17.
- [3] *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газоадсорбционная хроматография. М., Наука, 1967.
- [4] *Герасимов Я.И.* Курс физической химии. М., Наука, т.1, 1970.
- [5] *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с.100
- [6] *Grigoryan F., Hambartsumyan A., Haroyan H., Karapetyan A.* Physical Chemical and Adsorptive Properties of Armenian Natural Zeolites. // 13th International Zeolite Conference, July, 8-13, 2001, Montpelier, France.