

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 541.183 + 543.544

**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН АДсорбЦИИ ЛЕГКИХ C_1+C_4 НА-
СЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ШИРАКСКОМ
МОРДЕНИТЕ**

А. Р. ХАЧАТРЯН и А. М. КАЛПАКЯН

Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 105
e-mail: theorchem@seua.am

Поступило 4 IX 2008

На основе газохроматографических измерений исследована термодинамика равновесной адсорбции C_1+C_4 насыщенных углеводородов. С применением программного пакета LabView составлена математическая модель расчета изменений характеристических термодинамических величин ΔH , ΔS , ΔG , ΔC_p указанных углеводородов. Сопоставление экспериментальных данных с результатами численного счета показывает, что они совпадают с достаточной точностью ($<1.6\%$). Уменьшение энтропии и увеличение свободной энергии Гиббса указывают на то, что в открытой системе газохроматографической колонки процесс протекает не самопроизвольно, а под действием газа-носителя.

Рис. 2, табл. 4, библи. ссылок 9.

В настоящее время широкое применение находит метод препаративной хроматографии, нацеленный на очистку смеси газов с разделением их на отдельные компоненты и отбор нужного газа. С этой целью в данной работе определены термодинамические характеристики адсорбции – десорбции с рекомендациями по реализации метода препаративной хроматографии.

Известно, что основной компонент природного газа – метан, всегда содержит примеси сопутствующих газов (этан, пропан и т.п.). Между тем, во многих химических синтезах требуются исходный чистый метан, этан или пропан. Для нахождения оптимальных условий газохроматографического разделения этих углеводородов важное значение имеет определение изменений термодинамических величин адсорбции [1, 2].

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводились на газовом хроматографе “ЛХМ” с ката-
рометром. В качестве газа-носителя использовался гелий. Его скорость варьировалась в пре-
делах 28 ч32 мл/мин. Колонки ($l = 2 \text{ м}$, $d = 5 \text{ мм}$) наполнялись ширакским морденитом фрак-
ции 0.3 мм, предварительно модифицированным соляной кислотой в течение 2, 4, 6 ч и обез-
воженным в вакуумной установке с жидким азотом при 350(С в течение 4 ч [3, 4]. Непос-
редственно измеряемой величиной служило исправленное время удерживания Δt , опреде-
ляемое в диапазоне температур 180÷240°C.

Газохроматографические исследования показали, что наилучшее разделение легких насы-
щенных углеводородов $C_1 \div C_4$ происходит на мордените, обработанном HCl в течение 6 ч, при
скорости газа-носителя $v=32 \text{ мл/мин}$ и температуре колонки 240°C (рис.1).

В табл. 1 приведены исправленные времена удерживания легких насыщенных углеводоро-
дов $C_1 \div C_4$ в указанном режиме.

Таблица 1

Исправленные времена удерживания легких насыщенных углеводородов $C_1 \div C_4$ Δt , с

Адсорбат	Метан	Этан	Пропан	Бутан
240	7	23	50	120
220	8	28	70	188
200	9	34	100	306
180	10	41	145	520
160	11	49	215	920

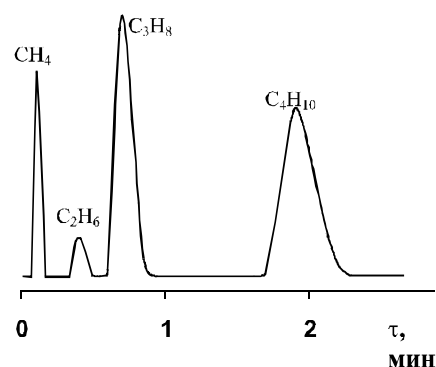


Рис. 1. Хроматограмма, полученная при разделении насыщенных углеводородов $C_1 \div C_4$ на мордените, обработанном HCl в течение 6 ч, при скорости газа-носителя $v=30 \text{ мл/мин}$ и температуре колонки 240°C

Обсуждение результатов

Известно, что при достаточно высоких температурах колонки и малых дозах адсорбата изотермы адсорбции подчиняются прямолинейному закону Генри с константой адсорбционного равновесия $K_{a,p}$ [5-7].

Расчеты изменений термодинамических величин основывались на определении исправленного объема удерживания V_g :

$$V_g = K_{a,p} RT = \frac{P_{изм} \cdot T}{P_0 \cdot T_{изм}} \cdot \frac{V}{60} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \cdot \frac{1}{g} \Delta \tau, \quad (1)$$

где $T_{изм}$ – температура в измерительном приборе, P_i и P_0 – значения давлений соответственно на входе и выходе колонки, $P_{изм}$ – барометрическое давление.

Измерения показали, что при малых нулевых заполнениях поверхности адсорбента экспериментальные точки $\lg \frac{V_g}{T}$ от $1/T$ с большой точностью ложатся на прямую, по тангенсу угла наклона которой были определены величины изостерических теплот адсорбции указанных углеводородов (рис. 2).

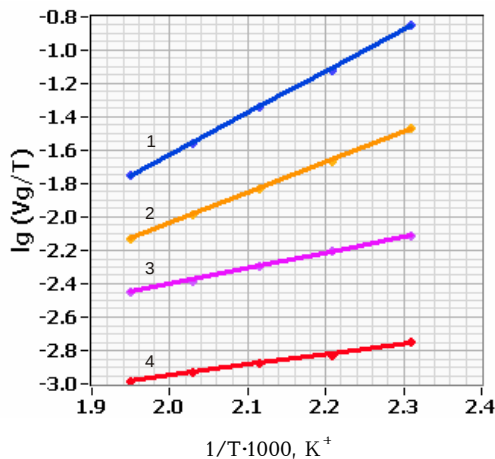


Рис. 2. Зависимости $\lg \left(\frac{V_g}{T} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ на ширакском мордените А от температурных значений углеводородов: 1 – бутан, 2 – пропан, 3 – этан, 4 – метан.

Изостерические теплоты адсорбции указанных углеводородов соответственно составили: метан – 10.35, этан – 17.42, пропан – 33.62, бутан – 47.00 кДж/моль.

Принимая ΔC_p постоянным в исследуемом небольшом температурном интервале, в первом приближении зависимости изменений энтальпии и энтропии от температуры можно считать линейными [8]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{\bar{T}}^0 + \int_{\bar{T}}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{\bar{T}}^0 + \Delta C_p (T - \bar{T}), \quad (2)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_T^0 + \int_{\bar{T}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_T^0 + \Delta C_p (\ln T - \ln \bar{T}), \quad (3)$$

где $\bar{T}$ – среднее арифметическое всех измеренных температур.

Изменение свободной энергии Гиббса можно представить в виде:

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 + \Delta C_p [T - \bar{T} - T(\ln T - \ln \bar{T})]. \quad (4)$$

Представляя ΔG_T в виде:

$$\Delta G_T = -RTK_{1,ap} = -RT \ln \frac{V_g}{T} = -RT \ln V_g + RT \ln T \quad (5)$$

и подставляя это выражение в (4), получаем уравнение типа

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2, \quad (6)$$

где $y = RT \ln \frac{V_g}{T}$, $x_1 = T$, $x_2 = T - \bar{T} - T(\ln T - \ln \bar{T})$, $a_0 = \Delta H_T^0$, $a_1 = \Delta S_T^0$, $a_2 = \Delta C_p$.

Коэффициенты уравнения (6) вычисляются методом наименьших квадратов с использованием ортогональных функций [9]:

$$a_2 = \frac{\sum z_i f_{2i} - \alpha \sum z_i f_{1i}}{\sum f_{2i} - \alpha \sum f_{1i} \cdot f_{2i}}, \quad (7)$$

$$a_1 = \frac{\sum_i z_i \cdot f_{1i}}{\sum_i f_{1i}^2} - \alpha \cdot a_2, \quad (8)$$

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \cdot \bar{x}_1 - a_2 \cdot \bar{x}_2, \quad (9)$$

где $z_i = y_i - \bar{y}$, $f_{1i} = x_{1i} - \bar{x}_1$, $f_{2i} = x_{2i} - \bar{x}_2$, $\alpha = \frac{\sum f_{1i} f_{2i}}{\sum f_{1i}^2}$.

Дисперсии определяются следующими уравнениями:

$$\sigma^2(a_0) = \frac{\sum_i (y_i - Y_i)^2}{n - 3}, \quad (10)$$

$$\sigma^2(a_2) = \frac{\sigma_0^2}{\sum_i f_{2i}^2 - \alpha \cdot \sum_i f_{1i} \cdot f_{2i}}, \quad (11)$$

Таблица 2

**Расчет термодинамических величин адсорбции легких C₁-C₄ насыщенных углеводородов
на модифицированном ширакском мордените**

Ад- сорбат	$x_1=T$, К	V_g/T мл/(г·К)	$y=RT\ln V_g$	$z = y_1 -$ y	$f_1 =$ $\frac{x_1}{x_1} -$ $\frac{x_1}{x_1}$	$\frac{x_2}{x_1} = f_1 -$ $\frac{x_1}{x_1}(\ln x_1 -$ $\ln x_1)$	$f_2 = x_2$ $- x_2$	$y_{рас.}$	$y -$ $y_{рас}$
метан	513	0,00104	-29,2777	-3,1841	40	-1,6456	-0,799	- 29,2732	- 1,059
	493	0,00119	-27,5889	-1,4953	20	-0,4170	0,430	- 27,5978	- 2,118
	473	0,00134	-26,0065	0,0871	0	0	0,865	- 26,0062	- 0,085
	453	0,00149	-24,5101	1,5835	-20	-0,4289	0,418	- 24,5019	- 1,951
	433	0,00164	-23,0848	3,0088	-40	-1,7411	0,895	- 23,0889	- 0,974
этан	513	0,00343	-24,204	-3,3359	40	-1,6456	-0,799	- 24,2054	- 0,325
	493	0,00418	-22,4541	-1,586	20	-0,4170	0,430	- 22,4511	- 0,722
	473	0,00507	-20,7797	0,0884	0	0	0,865	- 20,7806	- 0,234
	453	0,00612	-19,1959	1,6721	-20	-0,4289	0,418	- 19,1976	- 0,393
	433	0,00731	-17,7067	3,1613	-40	-1,7411	0,895	-17,- 7058	- 0,232
про- пан	513	0,00746	-20,892	-4,3022	40	-1,6456	-0,799	- 20,8934	- 0,33
	493	0,01044	-18,6984	-2,1085	20	-0,4170	0,430	- 18,6942	- 0,996
	473	0,01492	-16,5372	0,0526	0	0	0,865	- 16,5414	- 1,013
	453	0,02163	-14,4386	2,1513	-20	-0,4289	0,418	-14,437	- 0,365
	433	0,03207	-12,3831	4,2068	-40	-1,7411	0,895	- 12,3831	- 0,015
бутан	513	0,01790	-17,1581	-5,0132	40	-1,6456	-0,799	- 17,1609	- 0,664
	493	0,02804	-14,649	0,3842	20	-0,4170	0,430	- 14,6444	- 1,089
	473	0,04565	-12,139	0,0059	0	0	0,865	- 12,1363	- 0,653
	453	0,07757	-9,6287	2,5162	-20	-0,4289	0,418	-9,6367	- 1,915
	433	0,13724	-7,1497	4,9952	-40	-1,7411	0,895	-7,1462	- 0,839

$$\sigma^2(a_1) = \sigma_0^2 \cdot \left(\frac{1}{\sum_i f_{1i}^2} + \frac{\alpha^2}{\sum_i f_{2i}^2 - \alpha \cdot \sum_i f_{1i} \cdot f_{1i}} \right), \quad (12)$$

$$\sigma^2(a_0) = \sigma_0^2 \cdot \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}_1^2}{\sum_i f_{1i}^2} + \frac{(\alpha \bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2}{\sum_i f_{2i}^2 - \alpha \cdot \sum_i f_{1i} \cdot f_{1i}} \right). \quad (13)$$

На основании вышеприведенной математической модели расчета изменений термодинамических величин с использованием программного пакета LabView была создана программа, позволяющая рассчитывать термодинамику адсорбции подобных систем при варьировании скорости газа-носителя, температуры, давления и прочих исходных величин.

В табл. 2 показан пример расчета термодинамических величин адсорбции легких $C_1 \div C_4$ насыщенных углеводородов на модифицированном ширакском мордените.

Расчетные значения коэффициентов уравнения (6) и дисперсий приведены в табл. 3, где σ_2 , σ_1 , σ_0 – соответственно дисперсии определения ΔC_p , ΔS , $\Delta H_{\text{адс.}}$.

Таблица 3

Значения коэффициентов уравнения (6) и дисперсий

Адсор-бат	a_2	a_1	a_0	σ_2	σ_1	σ_0
метан	0,10329	-0,07743	10,6171	0,0038	0,000095	0,045395
этан	0,10330	-0,08137	17,7065	0,0011	0,00003	0,013305
пропан	0,05718	-0,10645	33,8080	0,0018	0,000045	0,02121
бутан	0,01018	-0,1252	47,0814	0,003	0,000075	0,03575

На основе газохроматографических измерений с использованием программы Lab-View были получены следующие значения теплот адсорбции $\Delta H_{\text{адс.}}$, изменений теплоемкостей ΔC_p , энтропий ΔS свободной энергии Гиббса ΔG (табл. 4).

Сопоставление экспериментальных данных с результатами численного счета показывает, что они совпадают с достаточной точностью. Уменьшение энтропии и увеличение свободной энергии Гиббса указывают на то, что в открытой системе газохроматографической колонки процесс протекает не самопроизвольно, а под действием газа-носителя.

Таблица 4

Термодинамические характеристики адсорбции насыщенных углеводородов C_1-C_4 на ширакском мордените Армении

Адсорбат	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{кДж/моль}$	$\Delta C_p, \text{кДж/(моль}\cdot\text{K)}$
метан	$-10,617 \pm 0,09079$	$-0,159 \pm 0,00019$	$-0,10329 \pm 0,0076$
этан	$-17,707 \pm 0,266$	$-0,163 \pm 0,00006$	$-0,10330 \pm 0,0022$
пропан	$-33,808 \pm 0,424$	$-0,188 \pm 0,00009$	$-0,0572 \pm 0,0036$
бутан	$-47,081 \pm 0,715$	$-0,207 \pm 0,00015$	$-0,0102 \pm 0,006$

ՇԻՐԱԿԻ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՄՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ C_1-C_4 ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԱՂՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՄԵԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՇՎՈՒՄԸ

Հ. Ռ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ և Ա. Մ. ԿԱԼՊԱԿՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրվել է C_1-C_4 սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիայի թերմոդինամիկան Շիրակի մոդիֆիկացված մորդենիտի վրա, հիմնվելով գազաքրոմատոգրաֆիկ չափումներից ստացված տվյալների վրա: LabView ծրագրավորման փաթեթի օգնությամբ կազմվել է թեթև սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիայի բնութագրական ֆունկցիաների փոփոխությունների՝ ΔH , ΔS , ΔG , ΔC_p հաշվումների մաթեմատիկական մոդել: Ադսորբցիայի ջերմության փոքրացման և հաշվարկային տվյալների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ հարաբերական սխալի տոկոսը չի գերազանցում 1,6%: ΔS -ի բացասական և ΔG -ի դրական արժեքները խոսում են այն մասին, որ ադսորբցիան գազաքրոմատոգրաֆիկ սյան մեջ աչ ինքնակամ պրոցես է, որն ընթանում է գազ-տանողի հոսքով:

GAS-CHROMATOGRAPHY DETERMINATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF SATURATED HYDROCARBONS ON SHIRAK MORDENITE OF ARMENIA

H. R. KHACHATRYAN and A. M. KALPAKYAN

State Engineering University of Armenia
105 Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
e – mail: *theorchem@seua.am*

Adsorption thermodynamic characteristics (heat of adsorption, as well as heat capacity, entropy and Gibbs free energy changes) of saturated hydrocarbons (C_1-C_4) on Shirak mordenite of Armenia were determined chromatographically on LKhM brand gas chromatographer with heat conductivity detector. Helium used as carrier gas has $v=32$ ml per min volume flow rate. Columns ($l=2$ m, $d=5$ mm) filled with 0.3 mm averagely sized mordenite, have been pre-modified by hydrochloric acid, 6 h and vacuum dried, 4 h by liquid nitrogen at 350 °C. Hydrocarbon samples were syringed.

Adjusted retention time was used and defined at 180–240 °C.

At sufficiently high column temperatures and low amounts of adsorbate the adsorption isotherm obeys the linear Henry's law (adsorption equilibrium constant is $K_{a,p}$).

Adjusted specific volume of adsorbate is proportional to $K_{a,p}$ and is determined by the following equation:

$$V_g = K_{a,p}RT = \frac{P_m T}{P_0 T_m} \cdot \frac{v}{60} \cdot \frac{3}{2} \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^2 - 1} \cdot \frac{1}{g} \Delta\tau$$

where T is the column temperature, T_m is the temperature in the device; P_i и P_0 are the pressures correspondingly at the inlet and outlet of the column, P_m is the barometric pressure.

Adsorption heats are calculated by the slope of $\lg\left(\frac{V_g}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ linear dependences. Equation (1)

is solved numerically by LabView program. Experimental data agree with the numerical calculations with high accuracy.

The determined ΔH_{ads} values are further used for the calculation of the rest of the thermodynamic characteristics: ΔC_p , ΔS , ΔG . Orthogonal functions defined by least-square method were used in calculations. Entropy decrease and the Gibbs free energy increase speak of the nonspontaneity of process in open system of gas chromatographic column. The process occurs under the carrier gas action.

The different values of ΔH и ΔG of studied hydrocarbons speak of the possible use of Shirak mordenite as adsorbent in analytical gas chromatography for the separation of homologs of saturated hydrocarbons.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия, 1975, 384 с.
- [2] Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / под. ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М., Изд.МГУ, 1973, 447 с.
- [3] *Григорян Ф.А., Калпакян А.М., Князян Н.Б., Маргарян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, N 1, с.36.
- [4] *Калпакян А.М., Khachatryan H.R.* // International Conference "Enikolopov's Readings", Yerevan, October 4-7, 2006, p.109.
- [5] *Kanuski M., Kartanowich R., Jastrejsky D.* // Chromatogr A., 2003, v.989, N2, p.277.
- [6] *Krishna R., Rasheck D.* // Phys Chem Hyg., 2001, v.3, N3, p.453.
- [7] *Benco L., Demeth T., Kafner S., Katschka F.* // Chem. Phys., 2000, v.330, N3-4, p.457.
- [8] *Баррер Р.М.* Гидротермальная химия цеолитов / пер.с.англ. М., Химия, 1983, 420 с.
- [9] *Кафаров В.В., Глебов М.Б.* Математическое моделирование основных процессов химических производств. М., Высшая школа, 1991, 400 с.