

УДК 543.544

ХИМИЯ

Академик АН ГрузССР Г. В. ЦИЦИШВИЛИ,
Н. И. СХИРЛАДЗЕ, Т. А. ЧУМБУРИДЗЕ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОРДЕНИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ

В настоящее время наряду с синтетическими цеолитами, внимание исследователей привлечено к изучению природных осадочных цеолитов ⁽¹⁻³⁾. К последним относится наиболее высококремнистый цеолит — морденит. Природный морденит, как правило, не сорбирует молекул веществ, критический диаметр которых превышает 4 Å, и поэтому его относят к узкопористым цеолитам ⁽⁴⁾. Он содержит катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ^(6, 7), по в основном представлен кальций ⁽⁸⁾.

Хроматографические свойства природных цеолитов, за исключением клиноптилолита ^(3, 9, 10), почти не изучались. Нами были исследованы разделительные свойства зеленых морденитсодержащих туфов верхнемелового возраста ($\text{Cr}_2\text{t}_2\text{—St}$), окрестностей села Ратевани Болнесского района ГрузССР. Количество морденита в породе колеблется в пределах 40–50%. Морденит характеризуется красноватым оттенком, волокнистым и радиально-лучистым строением. Светопреломление минерала несколько повышено ($N_g = 1,478 \pm 0,002$, $N_p = 1,476 \pm 0,002$, $N_g - N_p = 0,001 - 0,003$) вследствие наличия в породе окисного железа. Ниже приведен полный химический состав морденитсодержащего туфа этого месторождения: SiO_2 70,70; TiO_2 0,20; Al_2O_3 9,25; Fe_2O_3 3,85; FeO 0,38; MnO 0,03; MgO 0,88; CaO 3,36; Na_2O 1,60; K_2O 1,23; P_2O_5 0,20; SO_3 0,14; H_2O^+ 4,41; H_2O^- 4,11. Сумма 100,34. Из-за содержания в туфе обломков зерен кварца, олигоклаза-андезина, а также монтмориллонитовых и гематитовых масс приведенные результаты химического анализа дают лишь приблизительное представление о химическом составе морденита. По своему катионному составу ратеванский морденит можно отнести к форме, обогащенной катионами кальция.

Нами были отобраны и изучены два образца туфогенных морденитов указанного месторождения (№ 1, № 2). Из размельченного туфа была вы-

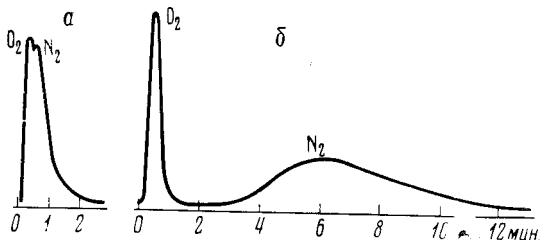


Рис. 1. Хроматограмма смеси O_2 — N_2 . Сорбент — морденитсодержащий туф (образец № 1). Температура хроматографической колонки 20°C , скорость газа-носителя (He) 100 мл/мин. Образец, активированный при 300° (а) и при 450° (б)

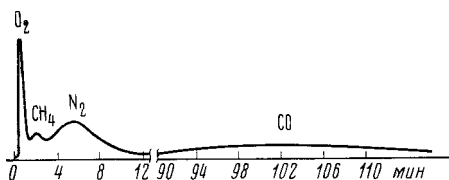


Рис. 2. Хроматограмма смеси O_2 — CH_4 — N_2 — CO . Адсорбент — образец № 1, температура колонки 20° , скорость газа-носителя 100 мл/мин, режим активации — нагрев при температуре 450°C

делена фракция гранул зернением 0,5–1,25 мм, которыми (после соответствующей термической активации) была заполнена хроматографическая колонка хроматографа фирмы Карло Эрба, модель GV-200. Длина колонки 50 см, вн. диаметр 5 мм. Детектор — по принципу измерения теплопроводности. Мольной системой служила смесь газов, состоящая из кислорода — азота — метана — окиси углерода.

Морденит активировался в двух температурных режимах: нагревом при 300 и 450° в потоке газа-носителя (гелия) в течение 1 часа. Исследовалось влияние скорости газа-носителя и температуры нагрева колонки на характер разделения модельной смеси.

Таблица 1

Величины удерживаемых объемов кислорода, азота, метана и окиси углерода (V_R)

Соединение	Т. нагр. колонки, °C	Образец № 1		Образец № 2	
		режим активации, °C			
		300	450	300	450
O	20	1,3	3,4	0,9	2,0
	40	—	1,7	—	1,2
N ₂	20	3,4	4,8	3,4	24,0
	40	—	13,2	—	11,5
CH ₄	20	3,4	11,1	3,6	12,0
	40	—	—	—	8,1
CO	20	25,6	784,8	18,4	375,8
	40	—	199,5	—	145,8

Таблица 2

Коэффициент селективности K_c ⁽¹¹⁾ и критерий разделения $K_{1,6}$ ⁽¹²⁾ бинарной смеси кислород — азот

Т. нагр. колонки, °C	Образец № 1				Образец № 2				Синтетический кальций-замещен. морденит			
	300°		450°		300°		450°		300		450	
	K_c	$K_{1,6}$	K_c	$K_{1,6}$	K_c	$K_{1,6}$	K_c	$K_{1,6}$	K_c	$K_{1,6}$	K_c	$K_{1,6}$
20	0,45	0,05	0,85	1,2	0,6	0,65	0,85	1,3	0,53	—	0,81	—
40	—	—	0,77	1,0	—	—	0,80	1,2	—	—	—	—
60	—	—	0,75	0,96	—	—	0,75	1,1	—	—	—	—
80	—	—	0,65	0,88	—	—	0,75	0,94	—	—	—	—
100	—	—	0,68	0,76	—	—	0,67	0,86	—	—	—	—

На образце № 1, подвергнутом умеренной активации, имеет место частичное разделение смеси кислород — азот (рис. 1). Метан элюируется вместе с азотом. Для окиси углерода характерны более высокие значения удерживаемых объемов (табл. 1). Более глубокая активация образца в значительной мере улучшает разделение смеси кислород — азот (рис. 1). Метан вымывается между кислородом и азотом и частично разделяется от этих компонентов. Для окиси углерода характерны высокие удерживаемые объемы и весьма размытые пики на хроматограммах (рис. 2). Температура колонки 20° C, скорость газа-носителя 100 мл/мин.

На образце № 2, дегидратированном при температуре 300°, бинарная смесь кислород — азот разделяется лучше, чем на образце № 1. Более глубокая активация позволяет, как и в случае образца № 1, полностью разделить эту смесь. Однако, в отличие от образца № 1, метан не отделяется от азота. Величины удерживаемых объемов кислорода, азота и окиси угле-

рода значительно ниже на образце № 2, чем на образце № 1. Это, по-видимому, связано с тем, что образец № 1 характеризуется более высоким содержанием катионов кальция в элементарной ячейке морденита, что способствует более сильному взаимодействию кислорода и в особенности азота и окиси углерода, молекулы которых характеризуются наличием дипольных и квадрупольных моментов с катионными адсорбционными центрами. Величины удерживаемых объемов метана на обоих образцах практически одинаковы. Это позволяет предположить, что молекулы метана диффундируют на внешней поверхности морденита.

Расчет коэффициента разделения смеси кислород — азот показал, что эти компоненты могут быть разделены в интервале температур нагрева колонки 20—100° (табл. 2), а уменьшение скорости газа-носителя также способствует улучшению разделения этой смеси.

Зависимость критерия разделения K_1 смеси кислород — азот от скорости газа-носителя (образец № 1) при температуре нагрева колонки 20° приведена ниже:

Скорость газа-носителя, мл/мин	100	75	50	25
Критерий разделения K_1	1,2	1,3	1,5	2,0

Из данных, приведенных в табл. 2, явствует, что коэффициент селективности кислород — азот на природном мордените идентичен по своей величине коэффициенту селективности на кальциевой форме синтетического морденита, а кроме этого в значительной мере зависит от режима активации. Последнее также свойственно синтетическому мордениту в кальциевой модификации.

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили
Академии наук ГрузССР
Тбилиси

Поступило
28 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. A. Munson, R. A. Sheppard, Min. Sci. and Eng., v. 6, № 1, 19 (1974). ² И. А. Белицкий, Н. Е. Шербатюк и др., Изв. СО АН СССР, № 12, в. 5, 138 (1971). ³ Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, Клиноптилолит, Сер. IV, М., 1974, стр. 39. ⁴ Y. Nishimura, H. Takahashi, Koll. Zs. u. Zs. Polymere, B. 245, № 1, 415 (1971). ⁵ K. Torii, M. Asaka, H. Yamazaki, Kogyo Kagaku Zasshi, v. 72, 661 (1969). ⁶ Э. Э. Сендеров, Н. И. Хитров, Цеолиты, их синтез и условия образования в природе, «Наука», 1970, стр. 57. ⁷ D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, N. Y., 1974, p. 194. ⁸ Л. И. Пугузова, Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М. «Химия», 1974, стр. 8. ⁹ Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили и др., ДАН, т. 194, 1346 (1970). ¹⁰ Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили и др., Зав. лаб., № 2, 157 (1974). ¹¹ Руководство по газовой хроматографии, М., «Мир», 1969, стр. 48. ¹² А. А. Жуховицкий, Газовая хроматография; Тр. II Всесоюз. конфер. «Наука», 1964, стр. 5.