

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕГЕНЕРАЦИИ АДСОРБЕНТОВ НА ЗНАЧЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ МЕТОДОМ БЭТ

Т.К. Григорова, В.Г. Колобродов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
Харьков, Украина*

E-mail: kolobrodov@kift.kharkov.ua, тел. +38(057)700-24-98

Исследована зависимость значения величины удельной поверхности цеолитов NaA, CaA и углеродных адсорбентов СКТ-3 и АУВМ, измеренной методом БЭТ, от температуры дегидратации в интервале 30...350 °С. Приведены экспериментальные данные температурной зависимости значений величины удельной поверхности этих адсорбционных материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Величина удельной поверхности является одной из важных сорбционных характеристик адсорбентов. Для оценки свойств адсорбентов и катализаторов при их создании и применении в различных технологических процессах во многих областях химии, физики и техники знание этой характеристики так же важно, как и знание пористости и адсорбционной емкости. Обычные представления о поверхности твердых тел неприменимы к микропористым адсорбентам, так как адсорбция на них происходит с заполнением всего объема полостей. Удельную поверхность, измеренную экспериментально, можно рассматривать только как величину, характеризующую адсорбцию данного адсорбата в данных условиях. Основная часть адсорбционной емкости приходится на объем пор, а на внешней поверхности адсорбента и в транспортных макропорах адсорбируется только около 1 % вещества.

В процессе хранения адсорбентов происходит поглощение ими компонент воздуха (азот, кислород, пары воды и другие газы). Азот и кислород легко удаляются с адсорбента путем вакуумирования даже при комнатной температуре. Более сложно удаляются пары воды. Количество поглощенной влаги зависит от пористой структуры адсорбента, влажности окружающей среды, температуры, времени хранения и т.д. Поскольку теплота адсорбции паров воды на адсорбентах велика, то полное удаление влаги из них возможно только при повышенных температурах. После осуществления дегидратации, освобожденный от воды объем адсорбента заполняется другими газами. В связи с этим величина адсорбции, определяемая значениями удельной поверхности, существенно зависит от степени дегидратации цеолитов.

Целью настоящей работы являлось исследование зависимости величины удельной поверхности ряда адсорбентов от степени их дегидратации.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования удельной поверхности были выбраны синтетические цеолиты NaA и CaA (без связующего), разработанные Научно-исследовательским институтом основной химии

(НИОХИМ, Харьков), активированный углеродно-волокнистый материал (АУВМ) «Днепр», разработанный Институтом проблем материаловедения (ИПМ НАНУ, Киев), а также активный уголь СКТ-3 производства России. Выбранные нами образцы цеолитов относятся к так называемым «молекулярным ситам», которые адсорбируют только те молекулы, диаметр которых меньше диаметра входных каналов.

Исследуемые в настоящей работе цеолиты являются кристаллическими водными алюмосиликатами, содержащими в качестве катионов такие элементы I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева, как натрий, калий, кальций, магний, стронций, барий. Такие цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, бесконечный алюмосиликатный каркас которых образуется при сочетании через общие вершины тетраэдров AlO_4 и SiO_4 . Каркасы цеолитов содержат каналы и сообщающиеся между собой полости, в которых находятся катионы и молекулы воды. При удалении молекул воды из полостей и каналов каркаса кристаллов цеолитов так называемой дегидратации появляется возможность занять эти места другими молекулами газа и пара, которые имеют размеры, меньше входов в полости и каналы цеолита. Для некоторых цеолитов дегидратация может привести к необратимым изменениям в каркасе кристаллов и в характере локализации катионов. Мы же использовали в исследованиях цеолиты типа А (NaA и CaA), которые имеют стабильный изометрический состав и при нагревании десорбируют воду без изменения структуры каркаса вещества вплоть до 800 °С. Дегидратация в цеолитах типа А обратима. При определенных условиях цеолит снова восстанавливает количество воды в своих порах. Количество адсорбированного вещества прямо зависит от степени дегидратации адсорбента. Поэтому было интересно оценить влияние степени дегидратации адсорбента на значение величины измеряемой удельной поверхности.

Образцы цеолита NaA были синтезированы на основе каолина с помощью гидроксида натрия. Последний использовался в качестве порообразующего материала. Благодаря отсутствию связующего материала, адсорбционная емкость его больше на ~10...20 % по сравнению с цеолитом со связующим

материалом. Состав цеолита NaA можно представить формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для получения кальциевой формы – CaA цеолит NaA обрабатывали хлористыми солями кальция с последующим отмыванием его от хлоридов. Цеолиты типа А имеют внутри кристаллические полости двух различных объемов. Входные каналы в меньшие полости имеют диаметр 2,7 Å, а диаметр входных каналов в большие полости для цеолита NaA составляет 4 Å, а для CaA – 5 Å. Гранулы цеолитов имеют диаметр ~2,5 мм и длину 5...10 мм. Насыпная плотность NaA составляет 1,03 г/см³, а CaA – 1,0 г/см³. Плотность гранул NaA равна 1,72 г/см³, а CaA – 1,54 г/см³. Насыпная плотность и плотность гранул определялись для цеолитов, полностью насыщенных атмосферной влагой.

Молекулы воды располагаются в полостях и каналах алюмосиликатного каркаса, но свойства и состояния этих молекул воды могут весьма существенно различаться в разных структурах цеолитов. Молекулы воды можно удалить из полостей каркаса при определенном давлении пара во внешней среде путем повышения температуры цеолита, а восстановить их в первоначальном количестве – путем охлаждения. Процесс дегидратации зависит от геометрических размеров полости. Температура обезвоживания существенно зависит от присутствия того или иного катиона в структуре цеолита, поскольку тетраэдрическое окружение молекул воды в цеолитах дает энергию взаимодействия молекул воды с этим окружением, близкую к максимальной. Этим обеспечивается высокая стабильность конфигурации цеолита. Следствием является жесткость связи молекул воды и высокие температуры дегидратации. По данным рентгеноструктурного анализа в больших полостях цеолитов располагаются от 13 до 30 молекул H₂O, что создает условия для взаимодействия молекул воды не только с катионами каркаса, но и между собой и приводит к ослаблению сил, удерживающих молекулу воды в цеолите. Это происходит в результате интенсивного обмена молекул H₂O энергиями или местами, который происходит не реже, чем 10⁴ раз в 1 с. При обезвоживании цеолитов NaA и CaA потеря влаги происходит плавно с повышением температуры.

Углеволокнистый материал (АУВМ) марки «Днепр» представляет собой ткань в виде саржевого сплетения, состоящую из нитей толщиной ~1 мм, каждая из которых содержит около 2000 элементарных волокон диаметром 4...6 мкм с хорошо развитой макро- и микропористостью. Основой АУВМ является гидратцеллюлозное волокно, которое подвергалось карбонизации и парогазовой активации до 70% обгара. Суммарный сорбционный объем пор составляет 1,25 см³/г.

Активный уголь СКТ-3 является углем рекуперационного типа. Его изготавливают на основе торфа путем пропитки сырья сернистым калием с последующими термообработкой, активацией природным газом и парогазовой активацией для получения максимальной заданной суммарной пористой структуры. Исследуемый образец представлял собой гра-

нулы диаметром 2 мм и длиной 5...10 мм. Суммарный объем пор составлял ~0,7 см³/г.

Существует несколько методов оценки величины удельной поверхности адсорбентов. В основе каждого метода лежит определенная модель строения и свойств адсорбирующей поверхности, которая с той или иной степенью точности отражает истинную картину адсорбционного процесса. Если по какому-то определенному критерию выбрать метод измерения удельной поверхности для данного класса адсорбентов, то найденная этим методом удельная поверхность может служить хорошей сравнительной характеристикой адсорбционных свойств в этом ряду адсорбентов. Наиболее часто на практике для определения удельной поверхности используется метод Браунауэра, Эммета и Тейлера (БЭТ). Методом БЭТ удельная поверхность определяется путем изучения процесса адсорбции газообразного азота поверхностью адсорбента при температуре кипения жидкого азота 78 К. Этот метод имеет ряд существенных ограничений, но для выбранных нами адсорбентов дает разумные значения удельной поверхности, которые хорошо воспроизводятся и согласуются с литературными данными [1,2].

В данной работе дегидратация образцов проводилась в отдельной ампуле под откачкой при давлении ~10⁻² мм рт. ст. при температурах 100, 200 и 350 °С. Адсорбент прогревали в течение двух часов при заданной температуре, далее охлаждали в вакууме до комнатной температуры и помещали в измерительную камеру криостата для определения удельной поверхности. Перед измерением образец откачивался при комнатной температуре в течение 30 мин при давлении ~10⁻² мм рт. ст.

Схема установки для измерения удельной поверхности методом БЭТ показана на рис. 1. Прибор состоит из криостата 1, системы измерения давления 2, системы откачки 3,11, вентиля напуска газообразного азота 4. Криостат представляет собой сосуд Дьюара, в который помещена измерительная камера 5 с исследуемым адсорбентом. Измерительная камера изготовлена из латуни в виде цилиндра объемом 22,6 см³ и имеет съемную крышку 6 на фланцевом соединении, уплотняемом с помощью фторопластовой прокладки. В крышке имеется отверстие для подачи газообразного азота и откачки прибора. Камера соединяется с системой измерения давления нейзильберовым капилляром 7, который окружен вакуумной рубашкой 8. Для удобства сборки рабочей камеры в теплой части прибора имеется разъемное соединение 9, с помощью которого камера может быть отсоединена от прибора. Фильтр 10 обеспечивает предотвращение попадания мелких частиц образца в систему измерения давления. Этот фильтр изготавливался в виде диска толщиной 2 мм из спеченного в вакууме порошка меди с размером частиц ~10 мкм и пористостью ~50 %. Давление в системе измерялось с помощью дифференциального ртутного манометра, который соединен с прибором медным капилляром. С целью уменьшения объема теплой части прибора одно колено дифференциального манометра и все соединительные трубки выполнены из капилляра с внутренним диаметром

1 мм. Откачка прибора производилась форвакуумным насосом 3 с азотной ловушкой. Рабочая температура 78 К обеспечивалась с помощью жидкого азота, заливаемого в криостат. Для определения величины удельной поверхности мы использовали калибровку прибора по эталонному веществу,

удельная поверхность которого определялась очень тщательно несколькими методиками. В качестве эталонного вещества были использованы образцы из непористых стекол со стандартизированной величиной поверхности.

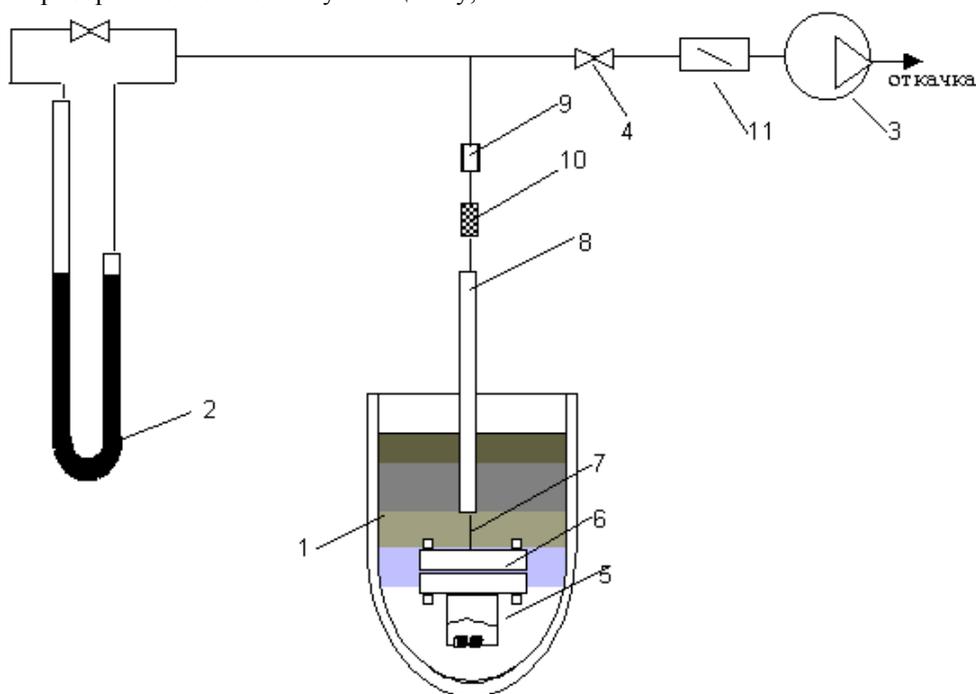


Рис.1. Схема измерительного прибора: 1 – дьюар с жидким азотом; 2 – ртутный дифференциальный манометр; 3 – форвакуумный насос; 4 – вентиль напуска газа; 5 – измерительная камера; 6 – крышка измерительной камеры; 7 – подводящий капилляр; 8 – вакуумная рубашка; 9 – разъем; 10 – фильтр; 11 – азотная ловушка

Погрешность в определении величины удельной поверхности в рамках модели БЭТ составляла не более 7...10 %.

Расчет величины удельной поверхности S , $\text{м}^2/\text{г}$ проводился по формуле [3]:

$$S = S_{\text{эт}} \cdot \frac{\Delta P_{\text{обр}} - \Delta P_{\text{пуст}}}{\Delta P_{\text{эт}} - \Delta P_{\text{пуст}}} \cdot \frac{m_{\text{эт}}}{m_{\text{обр}}}$$

где $m_{\text{эт}}$ – масса эталона, $m_{\text{обр}}$ – масса исследуемого образца, $\Delta P_{\text{эт}} - \Delta P_{\text{пуст}}$, $S_{\text{эт}}$ – величины, полученные при калибровке прибора; $\Delta P_{\text{обр}}$ – разность давлений над исследуемым образцом при комнатной температуре и при температуре жидкого азота 78 К.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 2-3 показаны графики зависимости измеряемого значения величины удельной поверхности от температуры дегидратации соответственно для цеолитов NaA и CaA и углеродных адсорбентов. В таблице представлены численные значения величины удельной поверхности адсорбентов при трех температурах регенерации: 100, 200 и 350 °С. Вид кривых на графиках показывает, что десорбция молекул воды из полостей адсорбента увеличивается с повышением температуры. С увеличением степени дегидратации величина удельной поверхности монотонно растет. При этом для цеолитов кривые

имеют большую крутизну, а абсолютные значения величины их удельной поверхности (рис.2) существенно возрастают: для NaA от 7 $\text{м}^2/\text{г}$ при 20 °С (в состоянии поставки) до ~ 60 $\text{м}^2/\text{г}$ при 350 °С, а для CaA от 13 до 84 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. Для углеродных адсорбентов температура дегидратации меньше влияет на величину удельной поверхности (рис.3). Так, величина удельной поверхности СКТ-3 при 20 °С составляла 750 $\text{м}^2/\text{г}$, а после регенерации угля при 350 °С – 1230 $\text{м}^2/\text{г}$. Для углеродного волокнистого материала «Днепр» эти значения соответственно равны 1330 и 1920 $\text{м}^2/\text{г}$.

Величина удельной поверхности исследуемых образцов после дегидратации при разных температурах

Температура дегидратации T , °С	Удельная поверхность S , $\text{м}^2/\text{г}$			
	АУВМ	СКТ-3	CaA	NaA
20 (состояние поставки)	1330	750	13,0	7
100	1530	880	17,0	8
200	1670	1080	36,0	18
350	1920	1230	84,0	60

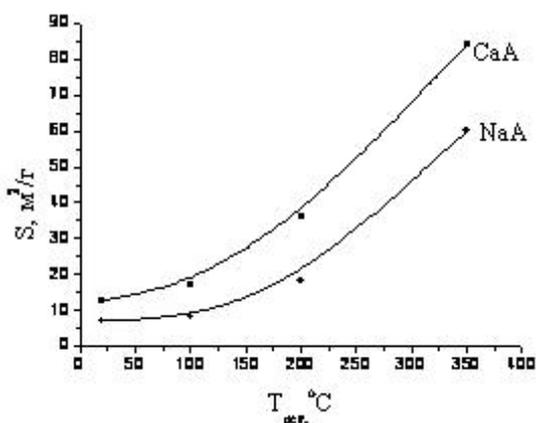


Рис.2. Зависимость значения величины удельной поверхности цеолитов NaA и CaA от температуры дегидратации

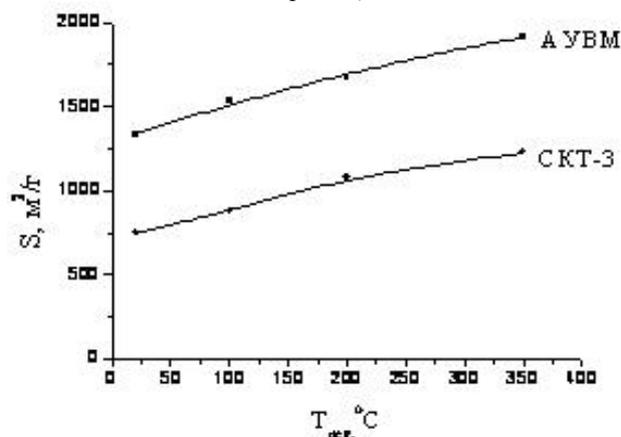


Рис.3. Зависимость значений величины удельной поверхности углеродных адсорбентов SKT-3 и АУВМ от температуры дегидратации

Цеолиты прочно удерживают в своих порах молекулы воды благодаря наличию дипольного момента и свойствам кристаллической структуры. Теплота адсорбции молекул воды выше у цеолитов, чем у углеродных адсорбентов. Поэтому полная дегидратация NaA и CaA происходит только при прогреве их до 350...400 °C. Углеродные адсорбенты тоже плохо десорбируют молекулы воды без прогрева из-за высокой теплоты адсорбции в микропорах. Для цеолитов количество адсорбированной влаги составляет ~30 %, в то время как углеродные адсорбенты адсорбируют молекулы воды до 15 %.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ РЕГЕНЕРАЦІЇ АДСОРБЕНТІВ НА ЗНАЧЕННЯ ВЕЛИЧИНИ ПИТОМОЇ ПОВЕРХНІ, ВИЗНАЧУВАНОЮ МЕТОДОМ БЕТ

Т.К. Григорова, В.Г. Колобродов

Досліджено залежність значення величини питомої поверхні цеолітів NaA, CaA і вуглецевих адсорбентів SKT-3 і АУВМ, зміряною методом БЕТ, від температури дегідратації в інтервалі 30...350 °C. Приведені експериментальні дані температурної залежності значень величини питомої поверхні цих адсорбційних матеріалів.

INFLUENCE OF TEMPERATURE REGENERATION OF ADSORBENTS ON VALUE OF SIZE OF SPECIFIC SURFACE BY THE BET-METHOD

T.K. Grigorova, V.G. Kolobrodov

Dependence of value of size of specific surface of zeolites NaA, CaA and carbon adsorbents of SKT-3 and AUBM, measured the method of BET, was investigated, from the temperature of degidration in the interval of 30...350 °C. Experimental information of temperature dependence of values of size of specific surface of these adsorption materials was resulted.

В литературе данные по удельной поверхности цеолитов NaA и CaA имеют очень сильный разброс. Иногда отличие в величинах удельной поверхности достигает 100 %. Это объясняется тем, что значение величины удельной поверхности существенно зависит от метода её определения, от качества сырья, из которого сделан цеолит: количества связующего материала, примененного при его изготовлении, степени его дегидратации. Согласно [1,2,4] величина удельной поверхности цеолитов NaA и CaA лежит в интервале 60...200 м²/г. Некоторые расчеты дают значения внутренней удельной поверхности синтетических цеолитов этого типа до 400 и даже 750 м²/г. Вероятно, эти значения относятся к образцам цеолитов, полученных в лабораторных условиях. На практике цеолиты промышленного изготовления типа А имеют удельную поверхность в пределах 60...180 м²/г.

ВЫВОДЫ

Представленные экспериментальные данные показывают, что степень дегидратации существенно влияет на значение величины удельной поверхности, измеряемой методом БЭТ, в большей степени для образцов цеолитов и в меньшей степени для углеродных адсорбентов.

Показано, что определение величины удельной поверхности методом БЭТ отражает интегральные адсорбционные характеристики вещества и может служить надежным экспресс-анализом для сравнения адсорбционных свойств широкого круга адсорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Брег. *Цеолитовые молекулярные сита*. М.: «Мир», 1976, 781 с.
2. В.А. Соколов, Н.В. Кельцев. *Молекулярные сита и их применение*, М.: «Химия», 1964, с.220.
3. Т.К. Григорова, И.В. Лепин, Л.В. Карнацевич, В.С. Коган. Сравнение интегральных адсорбционных характеристик углеродных адсорбентов на основе измерений удельной поверхности методом БЭТ // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2003, № 5, с. 30-34.
4. С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. М.: «Мир», 1970, 408 с.

Статья поступила в редакцию 19.05.2008 г.