Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра неорганической химии

Ливанова Алеся Витальевна

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АДСОРБЕНТОВ-ОСУШИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

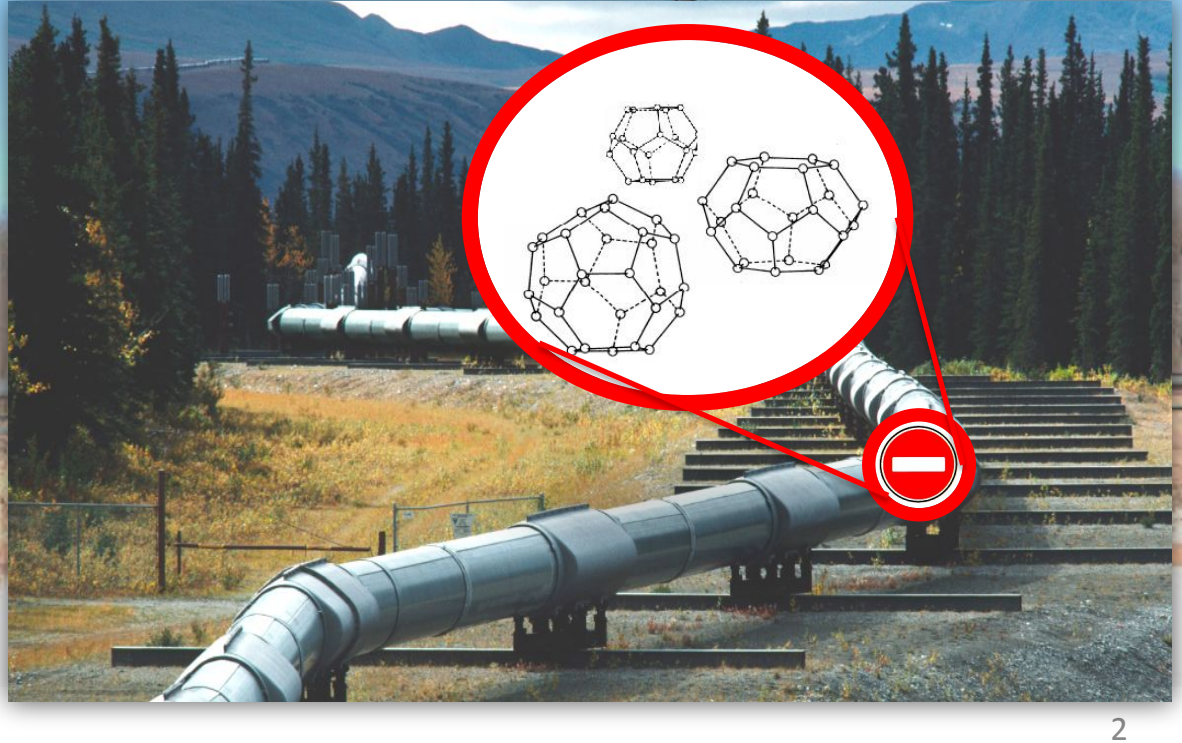
на соискание степени магистра химии
по направлению подготовки
04.04.01 – Химия

Научные руководители:
профессор, д.т.н. В.В. Козик
доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Томск– 2017

Актуальность

Проблема поиска новых высокоэффективных **осушителей** по отношению к парам воды



ЦЕЛЬ – получение алюмооксидных материалов с высокой адсорбционной емкостью и изучение физико-химических характеристик и кинетических особенностей процесса адсорбции паров воды на синтезированных материалах.

Задачи:

1) **провести анализ литературных данных** по тематике получения и изучения высокоэффективных адсорбентов по отношению к парам воды;

2) **провести синтез алюмооксидных осушителей** по методу центробежной термической активации **с последующим щелочным модифицированием**;

3) **провести циклические испытания** на алюмооксидных осушителях **по адсорбции-десорбции паров воды** при высоком давлении **в условиях, моделирующих промышленные;**

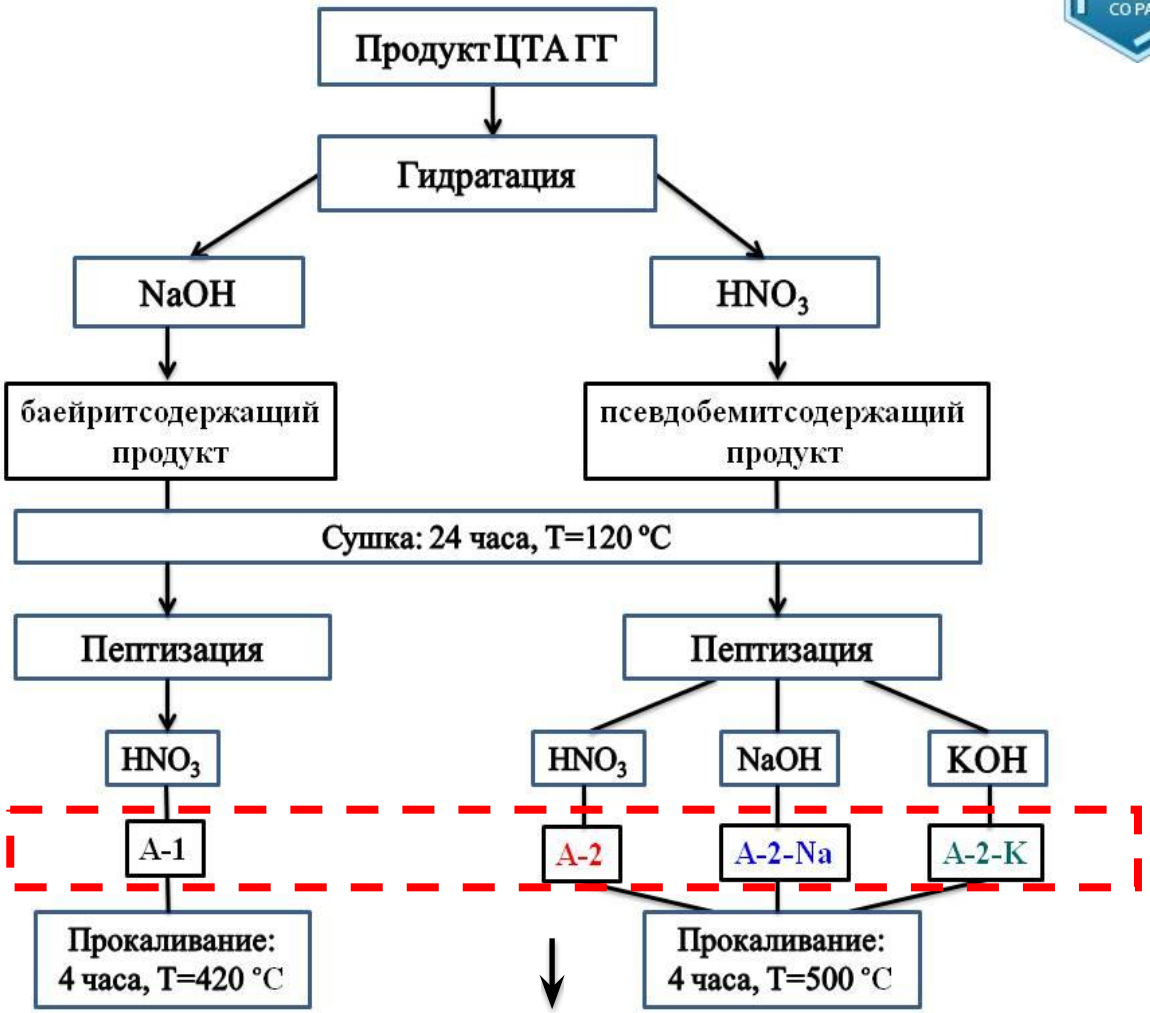
4) **провести сравнительное изучение физико-химических свойств** полученных алюмооксидных **адсорбентов до и после циклических испытаний**: структурные и текстурные характеристики, фазовый состав, кислотно-основные свойства, динамическая емкость по отношению к парам воды;

5) **исследовать кинетику процесса адсорбции паров воды** на поверхности осушителей с применением весов Мак-Бена-Бакра и проанализировать кинетические параметры процесса;

Получение алюмооксидных образцов

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Рис. 1 - Центробежный реактор «Цефлар» барабанного типа



дегидратация:

байерит $Al(OH)_3$ ⇒ преимущественно η-Al_2O_3

псевдобемит $AlOOH$ ⇒ преимущественно γ-Al_2O_3

Алюмооксидный образец

Методики и оборудование

Комплекс методов исследования:

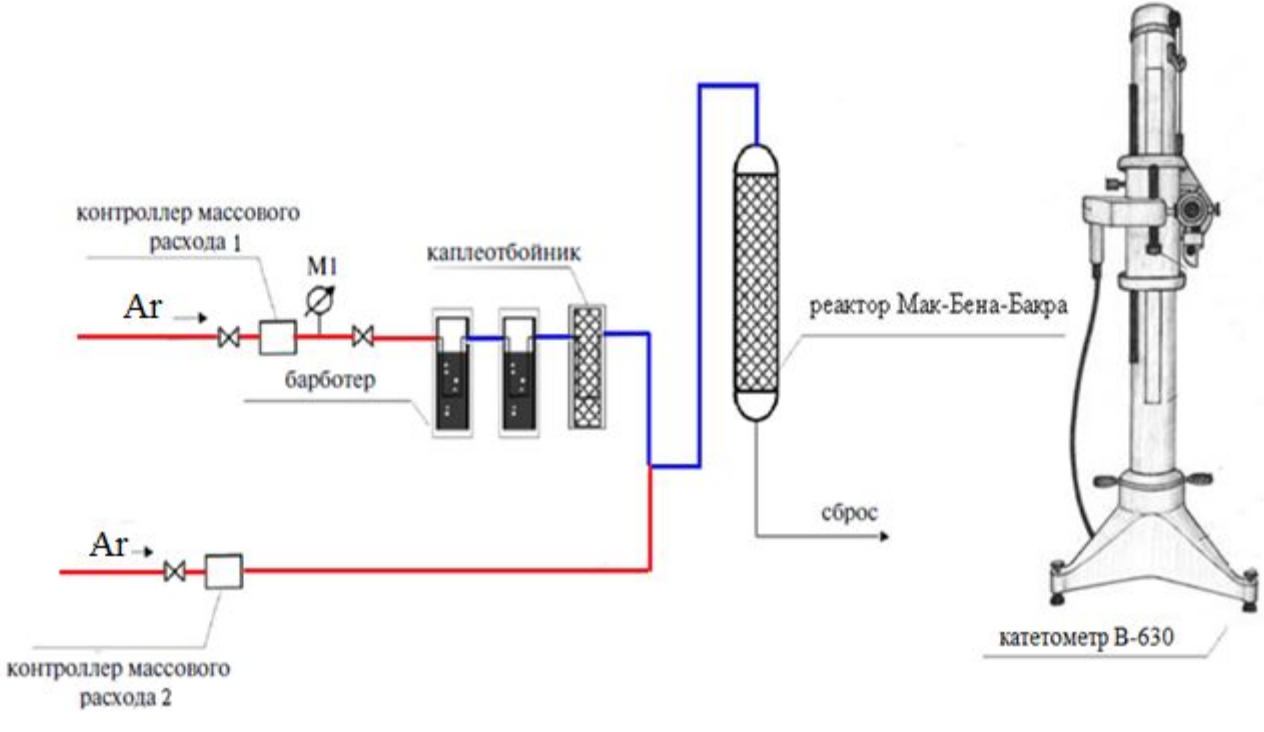
РФА - Дифрактометр «MiniFlex 600»

ИСП-МС «Agilent 7500cx»

pH-метрия- Иономер «Итан»

ТГА - Прибор синхронного термического анализа «NETZSCH STA 409»

Низкотемпературная адсорбция азота- газо-адсорбционный анализатор «3Flex»



Условия тренировки образцов

T = 200 °C

Время – 1 ч

Ar = 10 л/ч

Условия эксперимента

Ar /H_2O = 30 л/ч

отн. влажность ~100 %

Рис. 2 - Схема адсорбционной установки для изучения кинетики адсорбции паров воды на образцах

Исследования на пилотной адсорбционной установке (ПАУ)

Рис. 3 - Общий вид пилотной адсорбционной установки (ООО «НИОСТ»)

Условия адсорбции:
P= 30 атм
$V(N_2)$=16 $м^3$/ч
$V(H_2O)$=11-15 мл/ч

Условия десорбции:
P= 30 атм
$V(N_2)$=16 $м^3$/ч
Время - 360 мин

*** -9С – образец после девяти циклов адсорбции-десорбции паров воды на ПАУ**

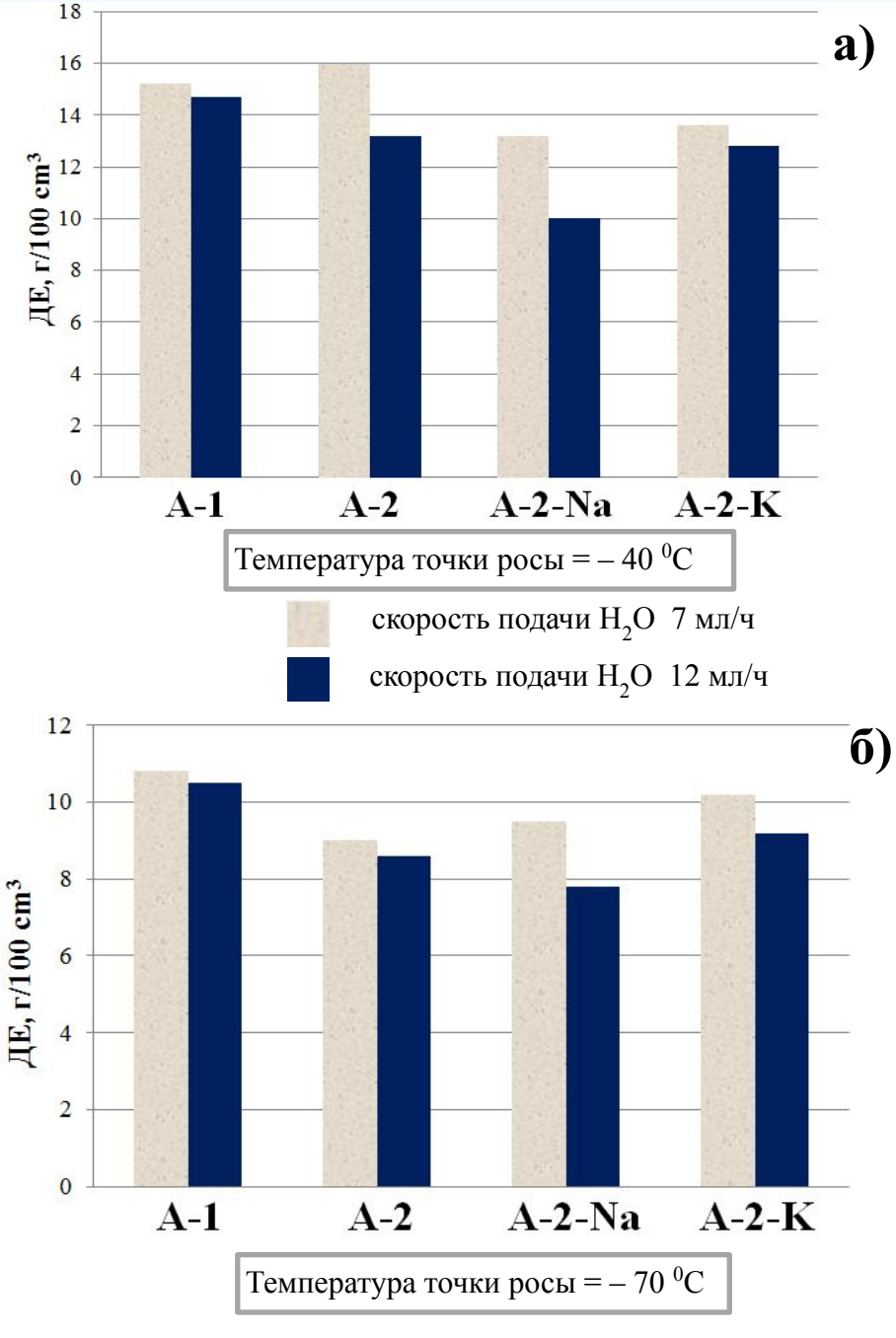


Рис. 4 – Динамическая емкость образцов в условиях скорости подачи воды 7 и 12 мл/ч и температуры точки росы – 40 ⁰С (а) и – 70 ⁰С (б)

Фазовый состав исследуемых образцов

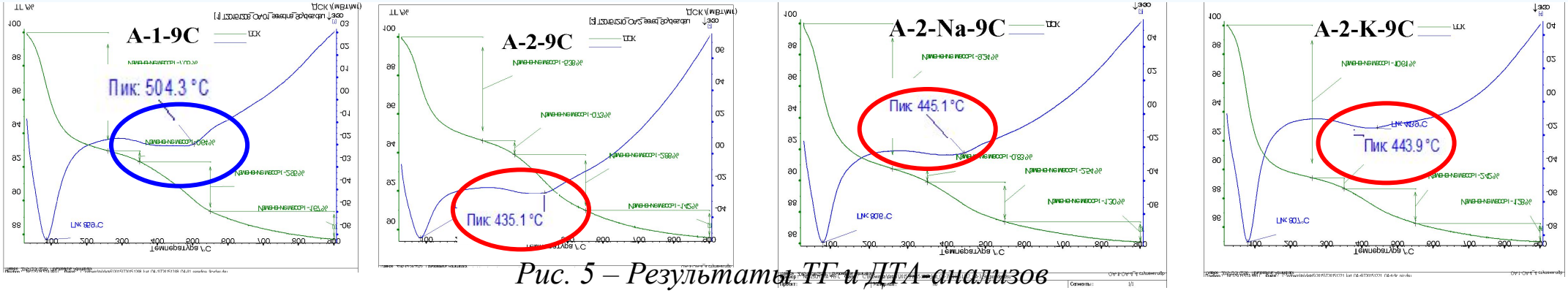


Рис. 5 – Результаты ТГ и ДТА-анализов

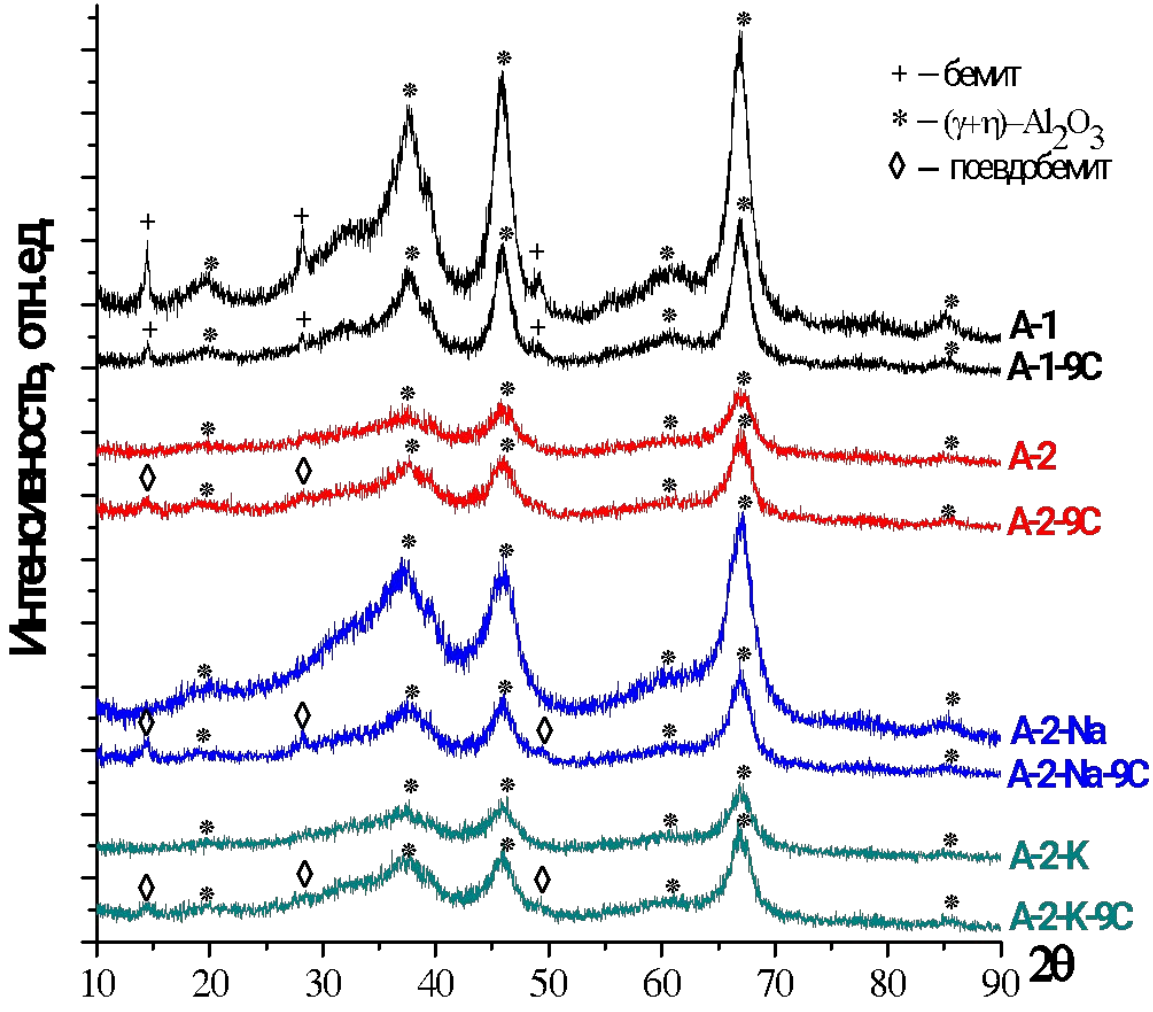


Рис. 6 – Результаты рентгенофазового анализа до и после циклических испытаний по адсорбции-десорбции паров воды

Образец	Фазовый состав, об. %			Содержание модиф. добавок, % масс.(ИСП-МС)
	$(\gamma+\eta)\text{-}Al_2O_3$	Бемит	Псевдо-бемит	
A-1	**88**	**12**	**-**	**0,98 Na; 0,04 K**
A-1-9C	**95**	**~5**	**-**	**-**
A-2	**100**	**-**	**-**	**0,12 Na; 0,02 K**
A-2-9C	**95**	**-**	**~5**	**-**
A-2-Na	**100**	**-**	**-**	**2,10 Na; 0,03 K**
A-2-Na-9C	**95**	**-**	**~5**	**2,00 Na; 0,02 K**
A-2-K	**100**	**-**	**-**	**0,11 Na; 2,20 K**
A-2-K-9C	**95**	**-**	**~5**	**0,11 Na; 2,10 K**

Таблица 1 – Фазовый состав образцов до и после циклических испытаний

Морфологические характеристики исследуемых образцов

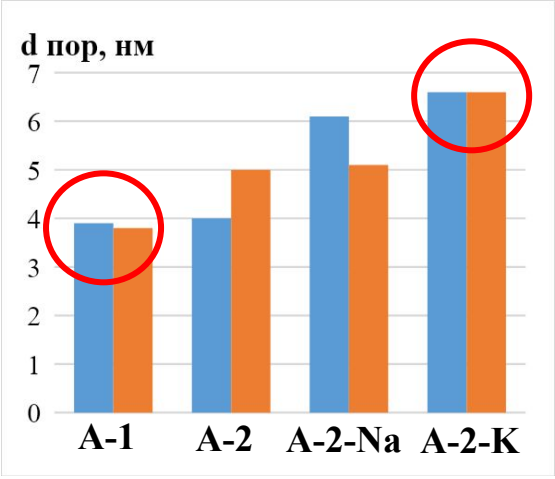


Рис.7 - Изменение среднего d пор образцов до и после циклических испытаний

- до многоцикловых испытаний

- после многоцикловых испытаний

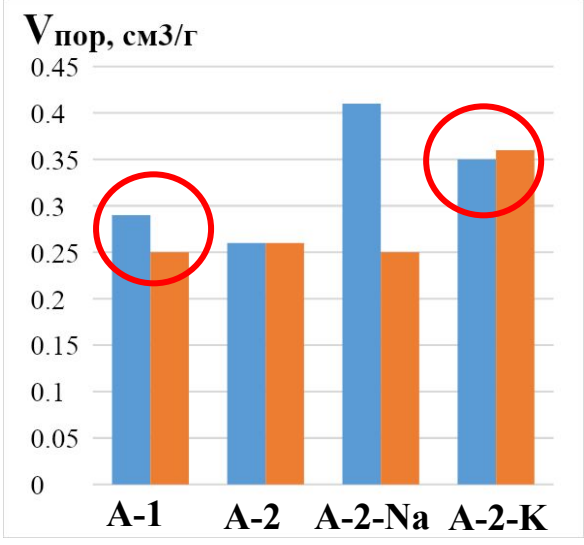


Рис.8 – Изменение объема пор образцов до и после циклических испытаний

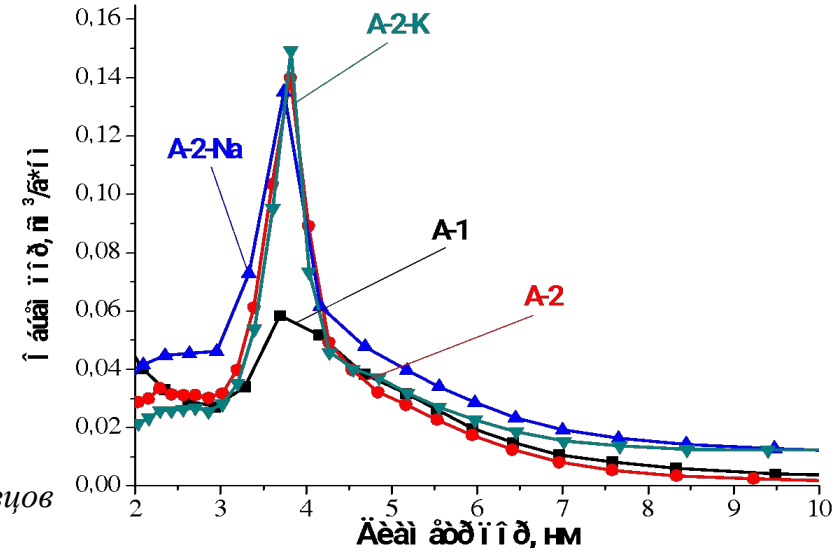


Рис.9 – Распределение пор по размерам для образцов до циклических испытаний

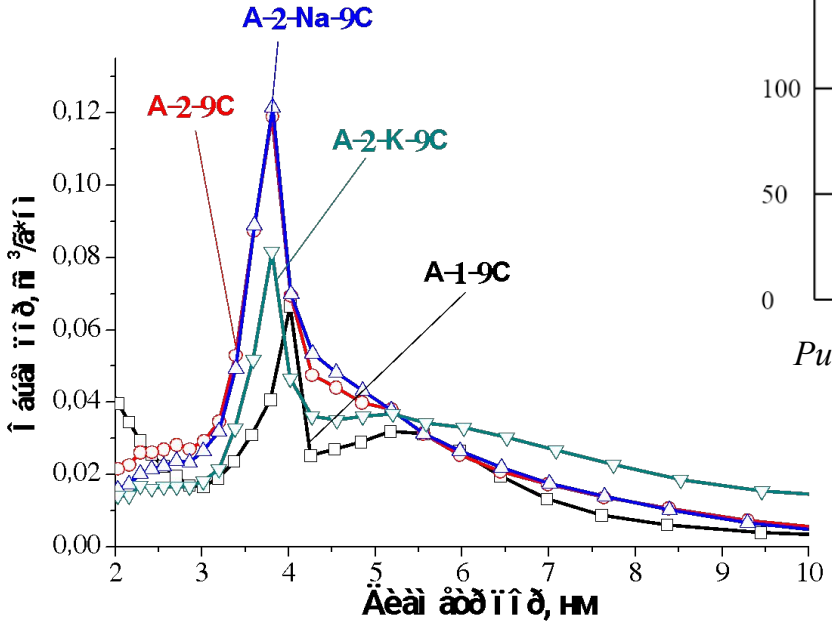


Рис.10 – Распределение пор по размерам для образцов после циклических испытаний

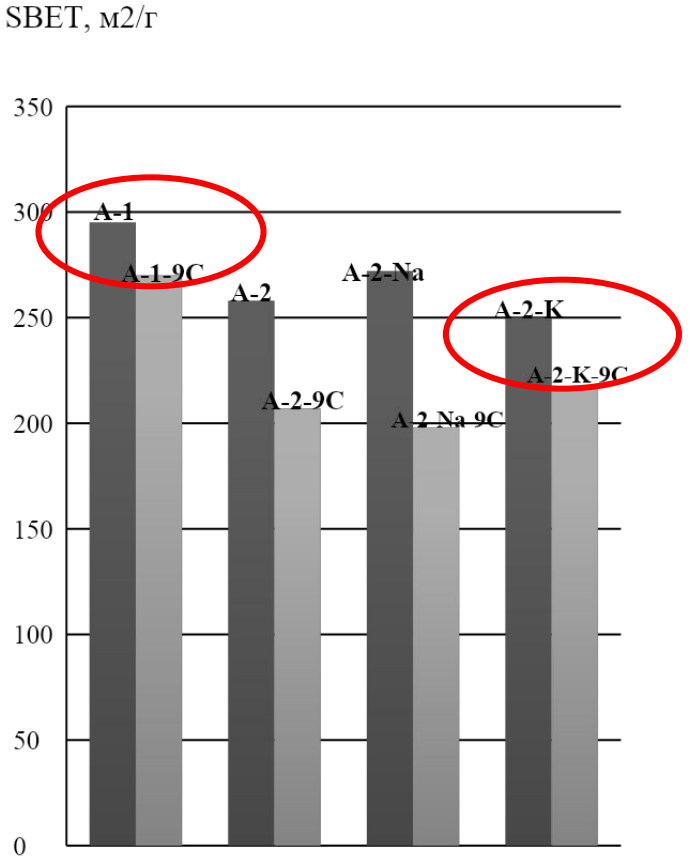


Рис.11 – Удельная поверхность образцов до и после циклических испытаний

Кислотно-основные свойства образцов

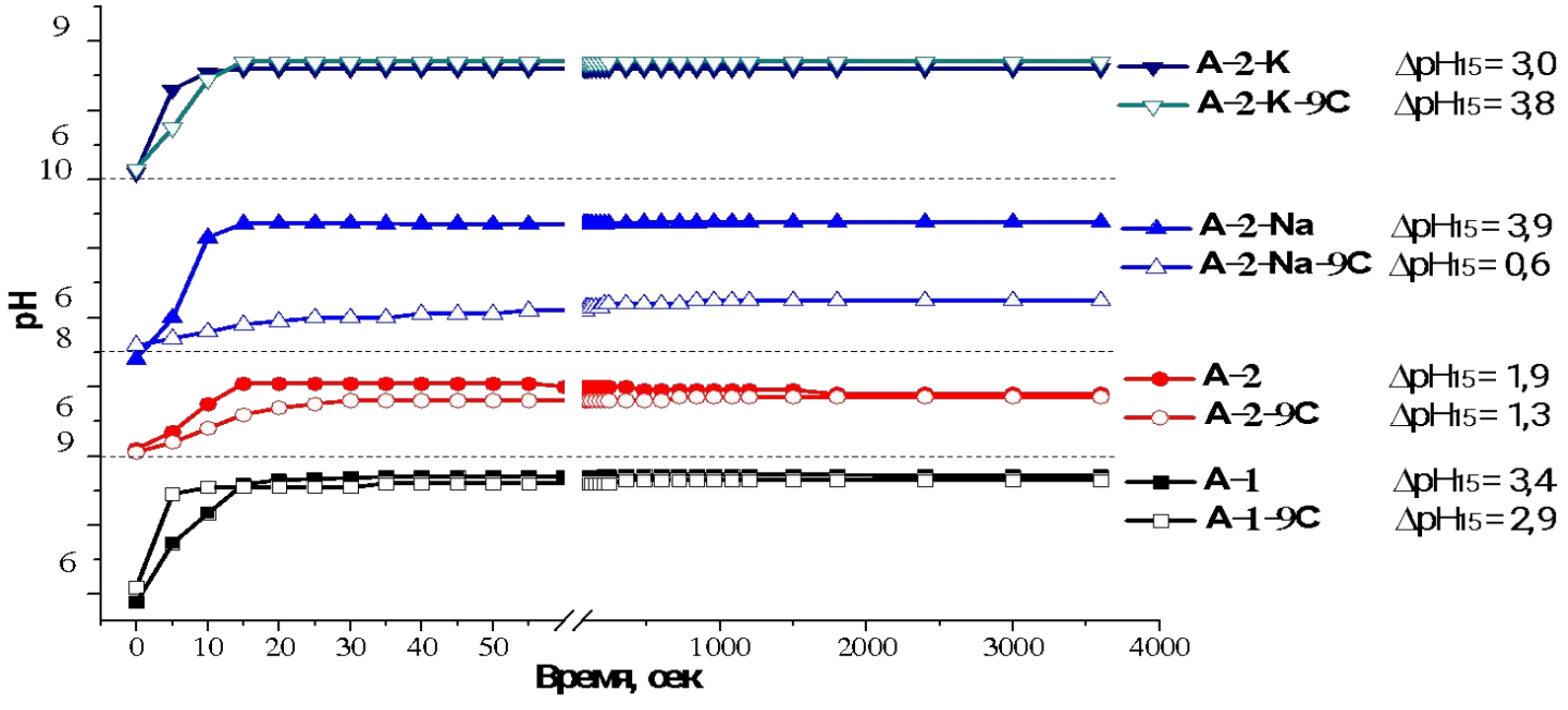
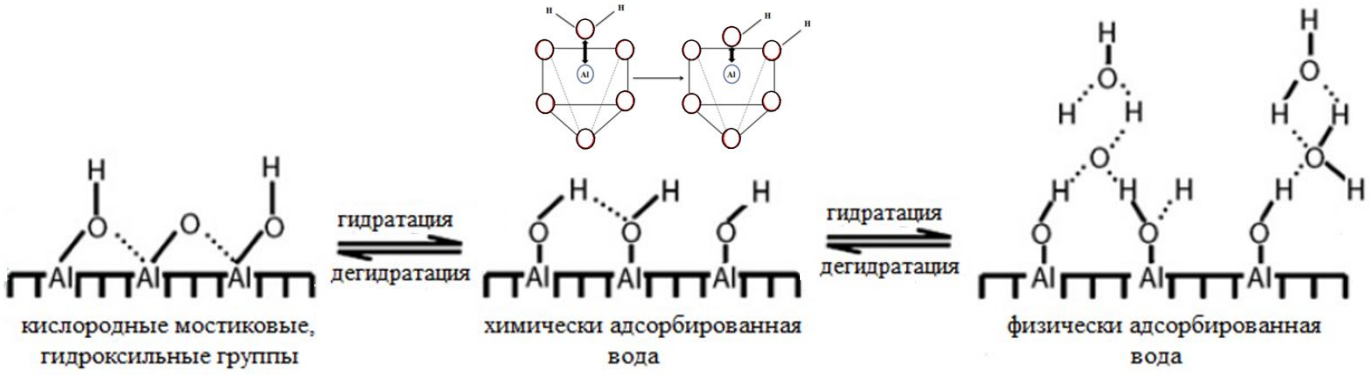


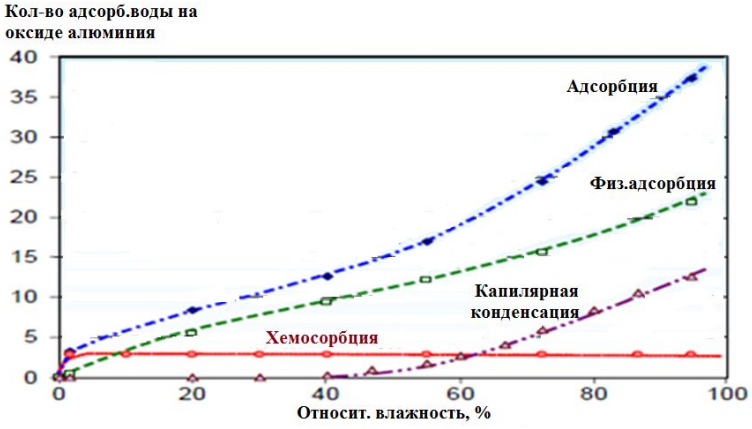
Рис. 12 - Изменения pH суспензии образцов до и после циклических испытаний, ***ΔpH_{15}*** *- изменение pH суспензии после 15 секунд взаимодействия воды с поверхностью образцов*

Таблица 2 – Кислотно-основные параметры образцов до и после циклических испытаний

Образец	A-1	A-1-9C	A-2	A-2-9C	A-2-Na	A-2-Na-9C	A-2-K	A-2-K-9C
pH_0 воды	5,8	6,2	6,2	6,1	5,8	6,2	6,2	6,2
pH^*	9,5	9,3	7,8	7,7	9,8	7,5	9,2	9,3
pH^* – равновесное значение pH								

Адсорбционные исследования образцов





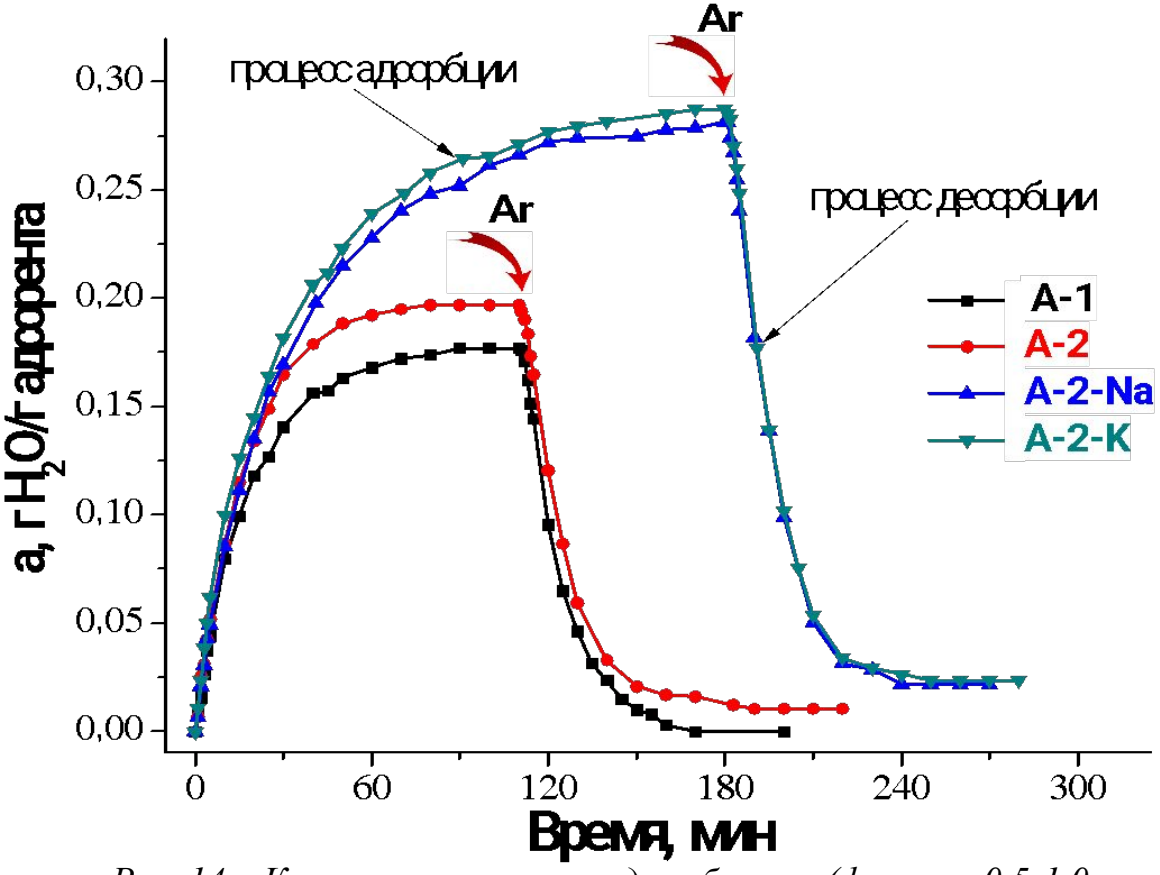


Рис. 14 – Кинетические кривые для образцов(фракция 0,5-1,0 мм; скорость подачи газа: при адсорбции 30 л/ч, при десорбции 10 л/ч) Условия: T=25 ^{0}C, влажность ~100%

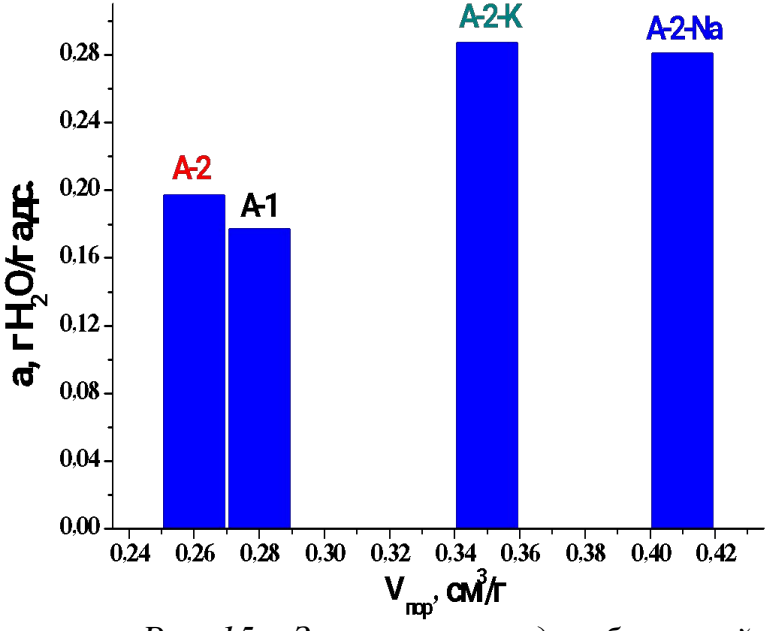


Рис. 15 – Зависимость адсорбционной емкости образцов от объема пор

Математическая обработка кинетических кривых процесса адсорбции паров воды

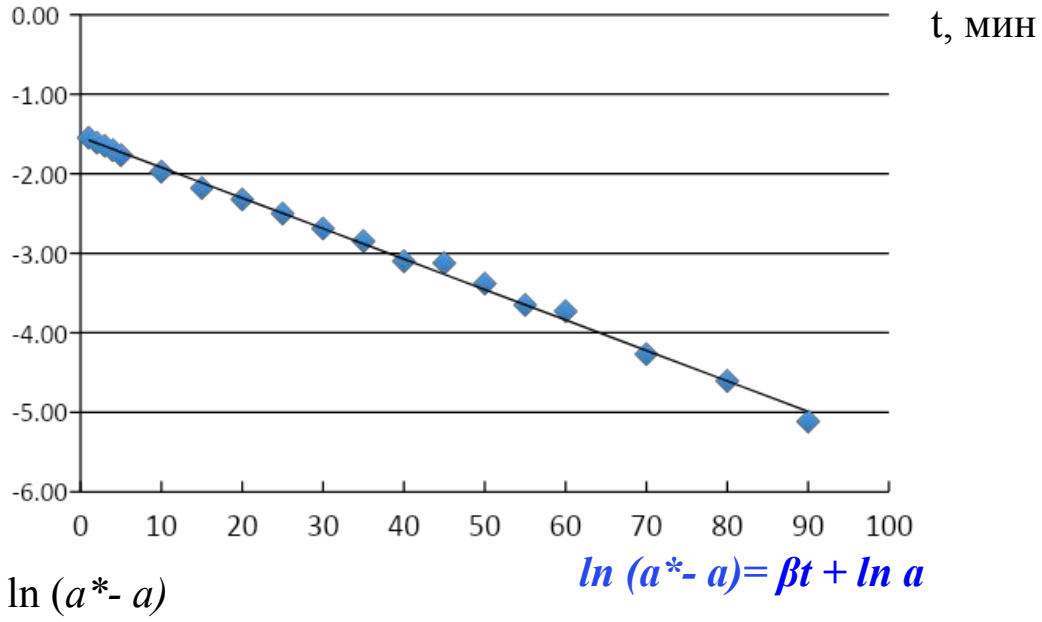


Рис. 16 – Математическая обработка результатов на примере образца А-2-К-9С

Уравнение Глюкауфа[1]

$$da/dt = \beta(a^* - a)$$

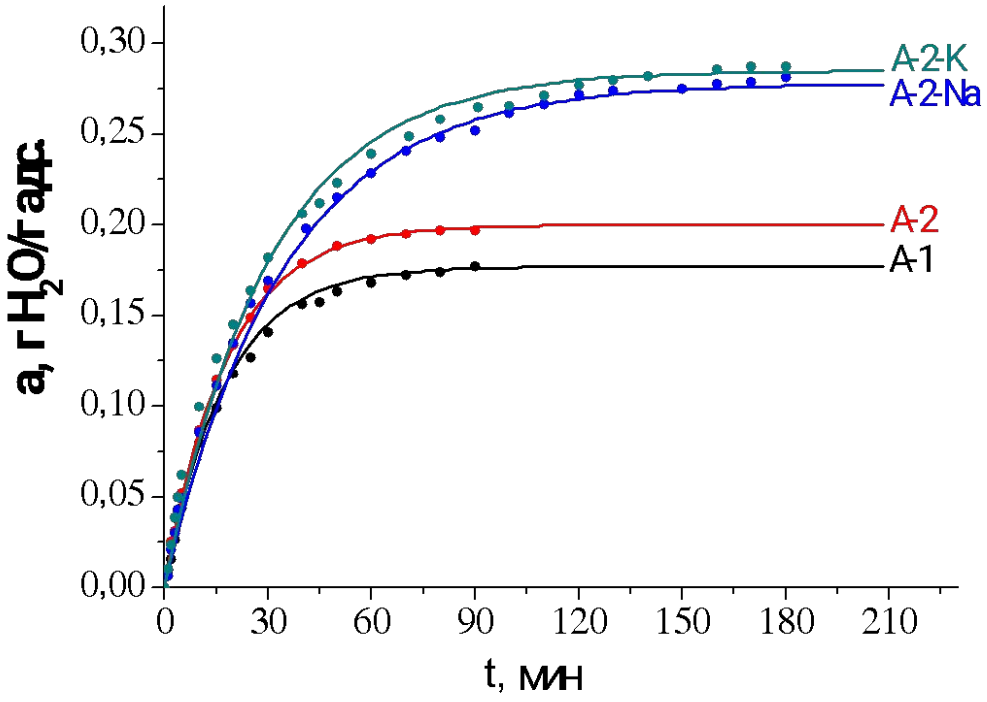
где a^* - равновесная величина поглощения;
a – текущая величина адсорбируемого вещества;
β – кинетический коэффициент, выражающий константу скорости адсорбции, мин$^{-1}$;
t – время, мин.

Таблица 3– Рассчитанные кинетические параметры

Образец	*а, г/г адсорбента*	β, мин$^{-1}$
А-1	0,177	0,057
А-2	0,197	0,055
А-2-Na	0,281	0,029
А-2-К	0,287	0,033
А-1-9С	0,179	0,065
А-2-9С	0,192	0,037
А-2-Na-9С	0,201	0,039
А-2-К-9С	0,229	0,038

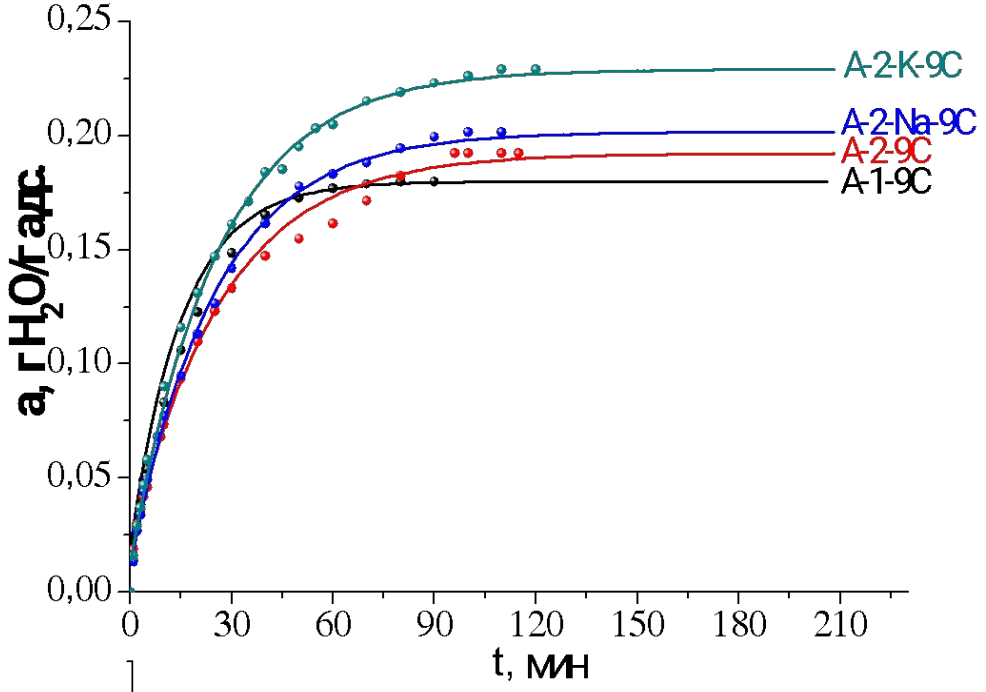
[1] - Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1978

Математическая обработка кинетических кривых процесса адсорбции паров воды



Образец	$a_{макс}$, г/г адсорбента	β, мин$^{-1}$
A-1	0,177	0,057
A-2	0,197	0,055
A-3-Na	0,281	0,029
A-4-K	0,287	0,033
A-1-9C	0,179	0,0647
A-2-9C	0,192	0,0369
A-3-Na-9C	0,201	0,0396
A-4-K-9C	0,229	0,0384

Таблица 4 – Значение коэффициента β и адсорбционной емкости образцов



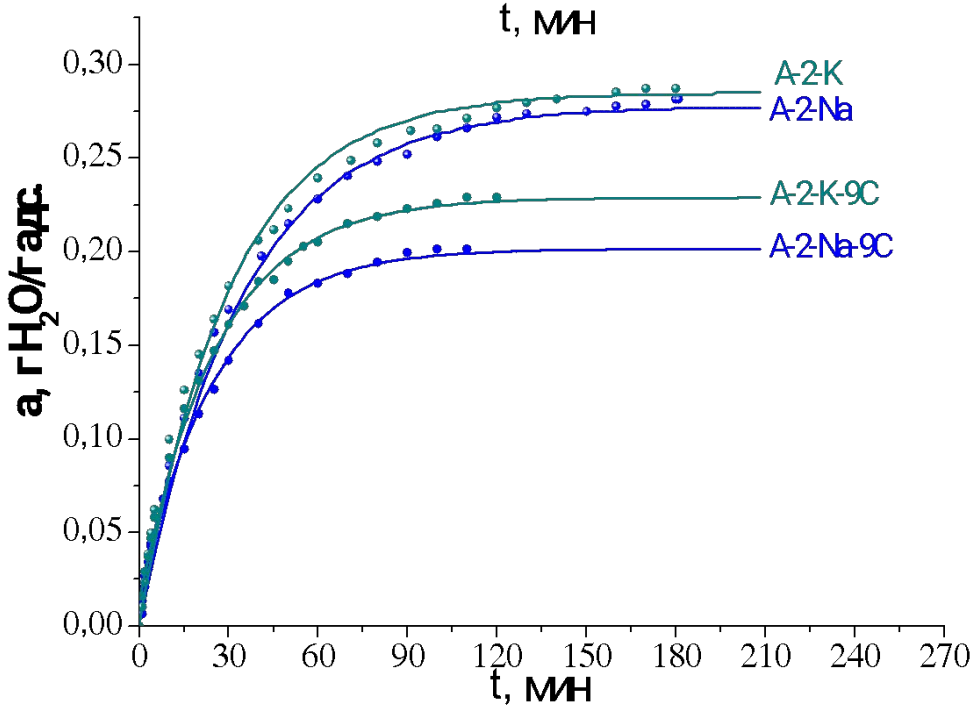


Рис. 17 – Сопоставление результатов расчета по уравнению Глюкауфа (линии) с экспериментальными данными (точки)

ВЫВОДЫ

1. В работе **синтезированы четыре типа образцов алюмооксидных адсорбентов: на основе байерита (А-1) и псевдобемита (А-2),** полученных центробежной термической активацией гидраргиллита; на основе псевдобемитсодержащего гидроксида **путем щелочного модифицирования ионами натрия (А-2-Na) и калия (А-2-K).** Образцы были испытаны в циклических условиях «адсорбция-регенерация» при высоком давлении в условиях приближенных к промышленным (ООО «НИОСТ»), проведено теоретические и экспериментальное исследование процесса адсорбции воды.

2. Образцы алюмооксидных сорбентов до и после циклических испытаний были охарактеризованы с применением современных методов анализа: РФА, ИСП-МС, pH-метрия, ТГА, низкотемпературная адсорбция азота. Согласно результатам РФА полученные образцы алюмооксидных **осушителей имеют смешанный фазовый состав на основе модификаций оксида алюминия (γ+η)-Al_2O_3.** Образец сравнения А-1, помимо смеси оксидов алюминия, содержит в своем составе фазу бемита. Для модифицированных образцов А-2-Na и А-2-K содержание соответствующего модифицирующего катиона равно ~2 мас. %. Показано, что все изученные образцы до испытаний обладают сопоставимой **удельной поверхностью**, лежащей в диапазоне **~250-300 м^2/г.**

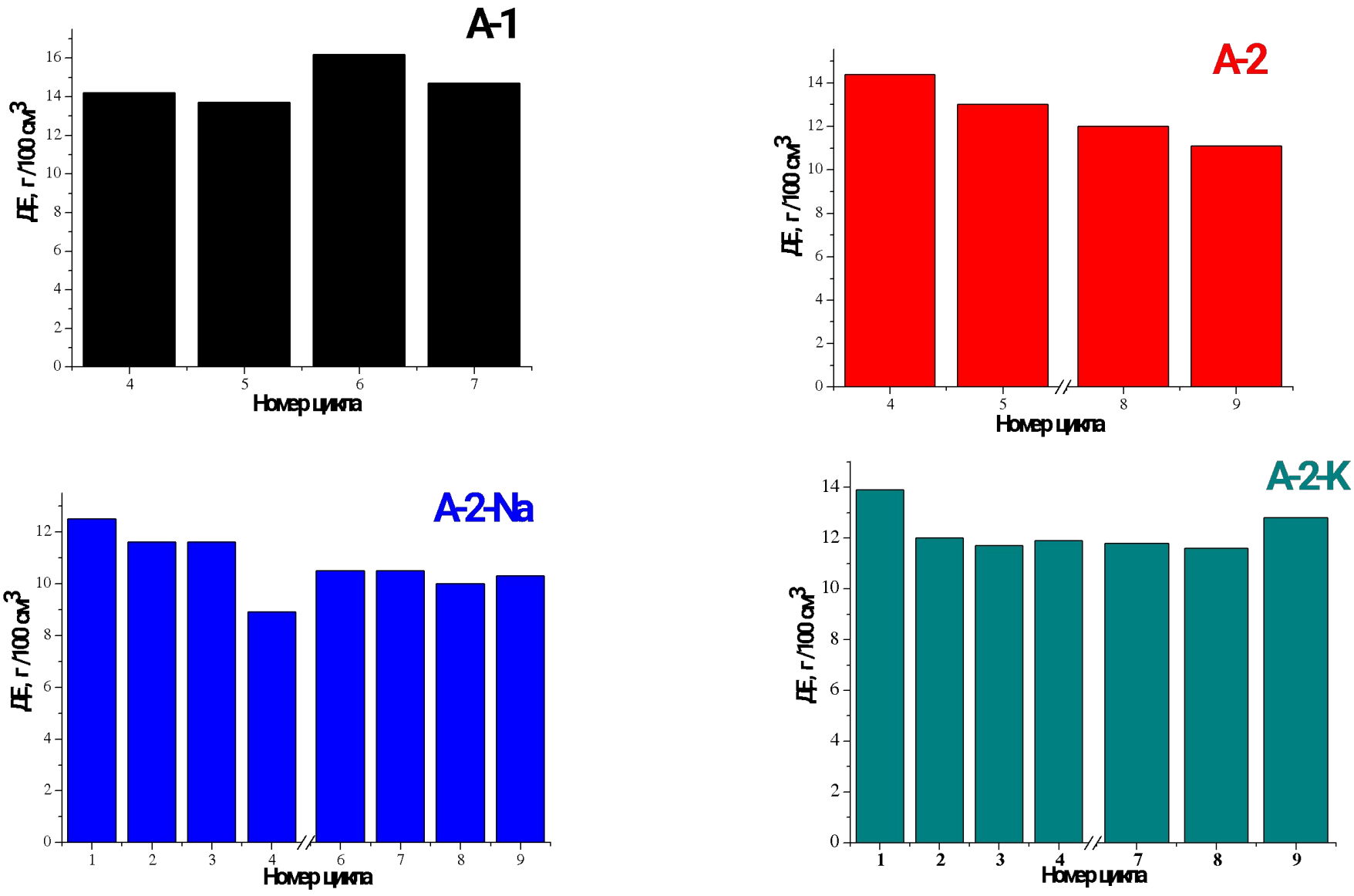
3. Показано, что для описания динамики сорбции воды на исследованных образцах алюмооксидных адсорбентов может быть использовано уравнение Глюкауфа, которое достаточно хорошо описывает насыщение образцов в зависимости от времени до и после циклических испытаний по адсорбции-десорбции паров воды. **Определены значения параметров уравнения – констант скорости адсорбции (β) и адсорбционной емкости (a^*).**

ВЫВОДЫ

4. Установлено, что наибольшей скоростью адсорбции (β~0,06 мин$^{-1}$) обладают исходный образец А-2 и образец сравнения А-1. **Показано, что щелочное модифицирование поверхности алюмооксидных адсорбентов приводит к увеличению (на ~30 %,) адсорбционной емкости по отношению к парам воды по сравнению с образцами А-1 и А-2, для которых адсорбционная емкость составляет 0,18÷0,20 г/г.** Этот факт объясняется увеличением объема пор на ~35÷55 % в результате модифицирования образцов ионами калия и натрия, соответственно.

5. **В результате циклических испытаний у модифицированных образцов адсорбционная емкость снижается незначительно.** Полученные значения превышают показатели адсорбционной емкости исходного образца и образца сравнения после аналогичных испытаний. Емкость образца модифицированного калием выше на ~25 %.

6. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования алюмооксидных **адсорбентов позволяют рекомендовать** использование экологически безопасной технологии центробежной термической активации гидраргиллита **с последующим модифицированием ионами калия для получения адсорбентов-осушителей с высокой адсорбционной емкостью по отношению к парам воды.**



Динамическая емкость образцов в зависимости от номера цикла адсорбция-регенерация (ТТР = – 40 °С)

КИП
КОНКУРС ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПРОЕКТОВ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПРАВИТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГА
РОСНАНО
ПОЛИТЕХ
ВИК

ДИПЛОМ
ПОБЕДИТЕЛЯ

НАГРАЖДАЕТСЯ

Ливанова Алеся Витальевна

Заместитель министра образования и науки Российской Федерации
В. Ш. Каганов

УДОСТОВЕРЕНИЕ

ВИК

УДОСТОВЕРЕНИЕ

ОТЛИЧИТЕЛЬНОГО ЗНАКА ПОБЕДИТЕЛЯ 2016

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет» им. И.И. Ползунова
Российский фонд фундаментальных исследований

СЕРТИФИКАТ

Ливанова Алеся Витальевна

Участник

XIV Международной школы-семинара

«Эволюция Дефектных Структур в конденсированных средах»

12-17 сентября 2016 г.

Барнаул - Белокуриха, Россия

Председатель Оргкомитета
д.ф.-м.н., профессор
М.Д. Старостенков

ЭДС 2016

2017

Байкальская школа-конференция по химии

ГРАМОТА

Награждается

Ливанова Алеся Витальевна,

занявшая III место

в секции «Неорганическая и аналитическая химия»

Секретарь орг. комитета,
зам. декана по учебной работе
химического факультета
ФГБОУ ВО «ИГУ»
канд. хим. наук
А.И. Вильче

Иркутск
2017

2017

Байкальская школа-конференция по химии

Сертификат участника
Всероссийской Байкальской
школы-конференции по химии - 2017

№ п

выдан

Ливановой Алесе

Витальевне

Секретарь организационного комитета,
зам.декана по учебной работе
химического факультета
ФГБОУ ВО "ИГУ"
к.х.н.
Вильче А.И.

Иркутск
15-19 мая 2017г.

ДИА-М
ФАРМАСИНТЕЗ
ГАЛАХИМ ГРУППА КОМПАНИЙ
БСК
ALBION
ХИММЕД