

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

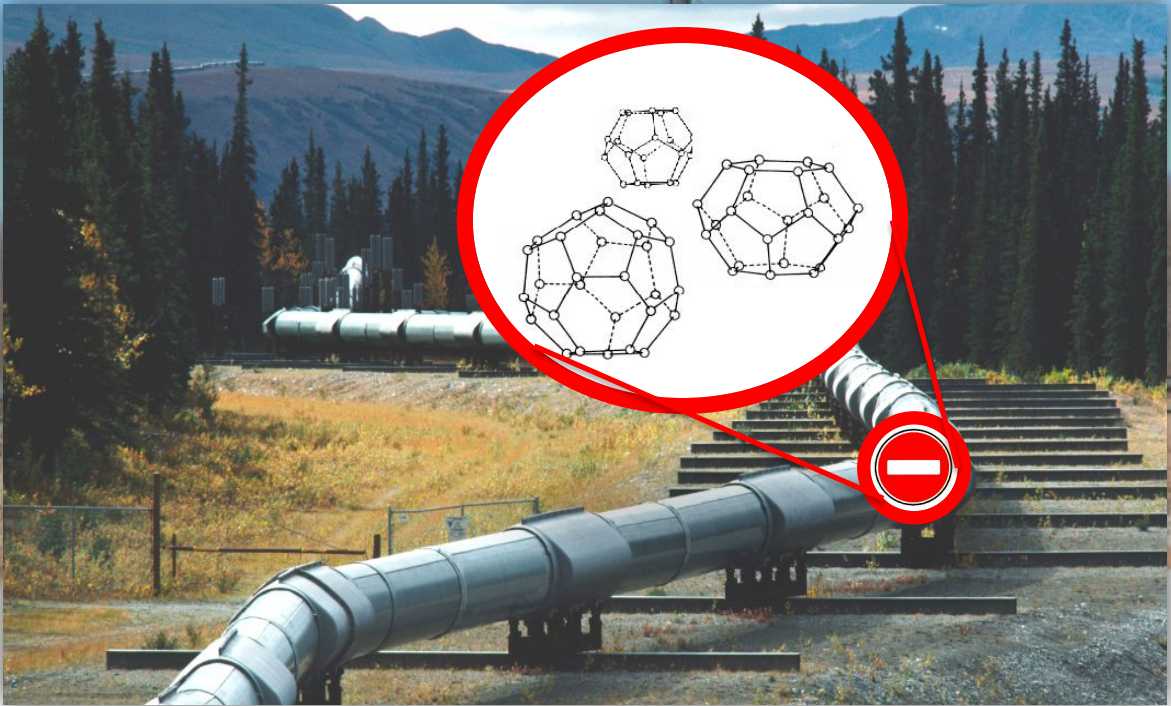
на соискание степени магистра химии
по направлению подготовки
04.04.01 – Химия

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

Томск– 2017



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;

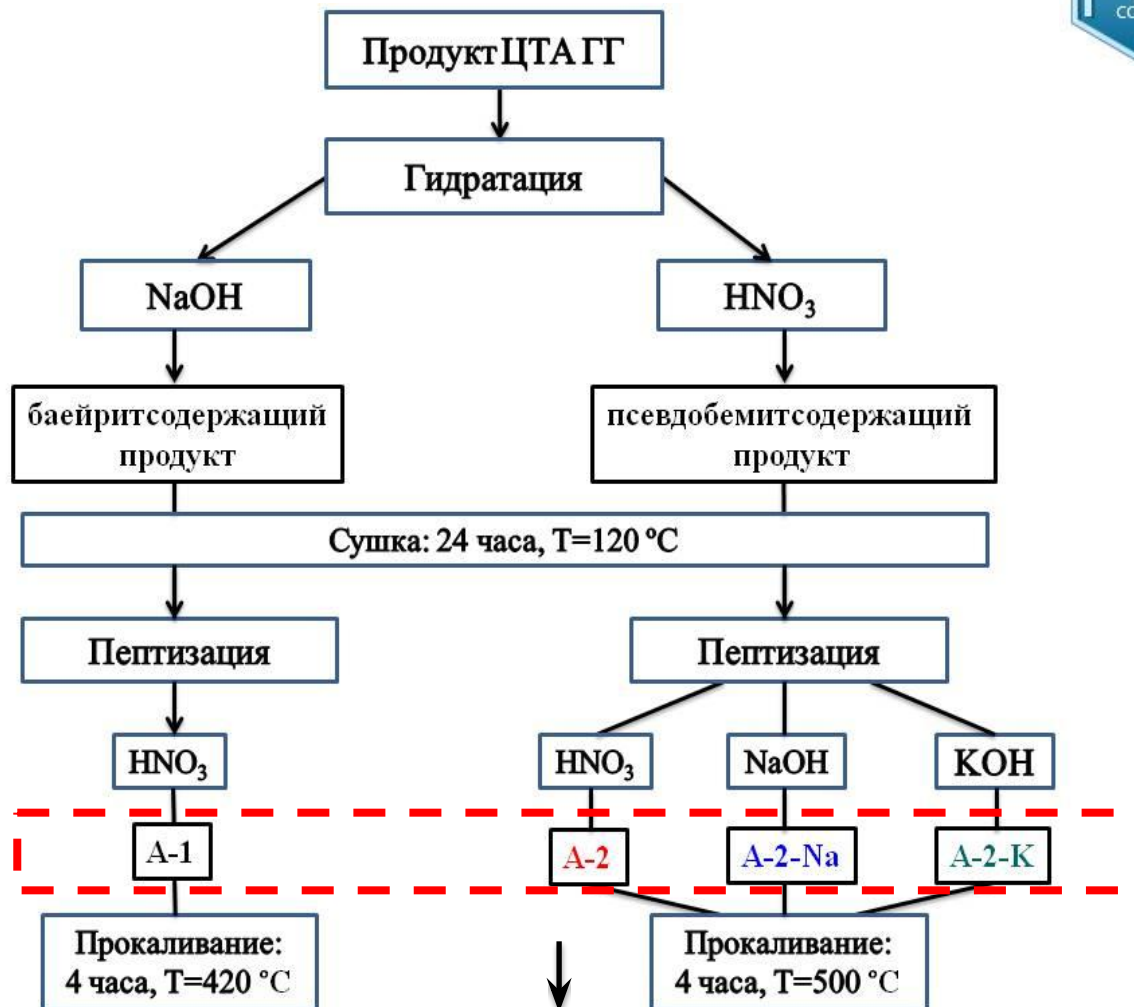
Получение алюмооксидных образцов



Национальный
исследовательский
Томский
государственный
университет

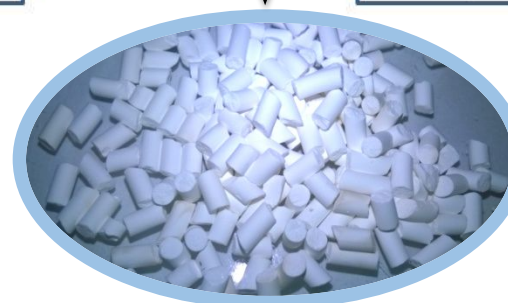


Рис. 1 - Центробежный реактор «Цефлар» барабанного типа



дегидратация:

баейрит $\text{Al}(\text{OH})_3 \Rightarrow$ преимущественно $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$
псевдобемит $\text{AlOOH} \Rightarrow$ преимущественно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Алюмооксидный образец

Комплекс методов исследования:



РФА - Дифрактометр
«MiniFlex 600»



ИСП-МС
«Agilent 7500cx»



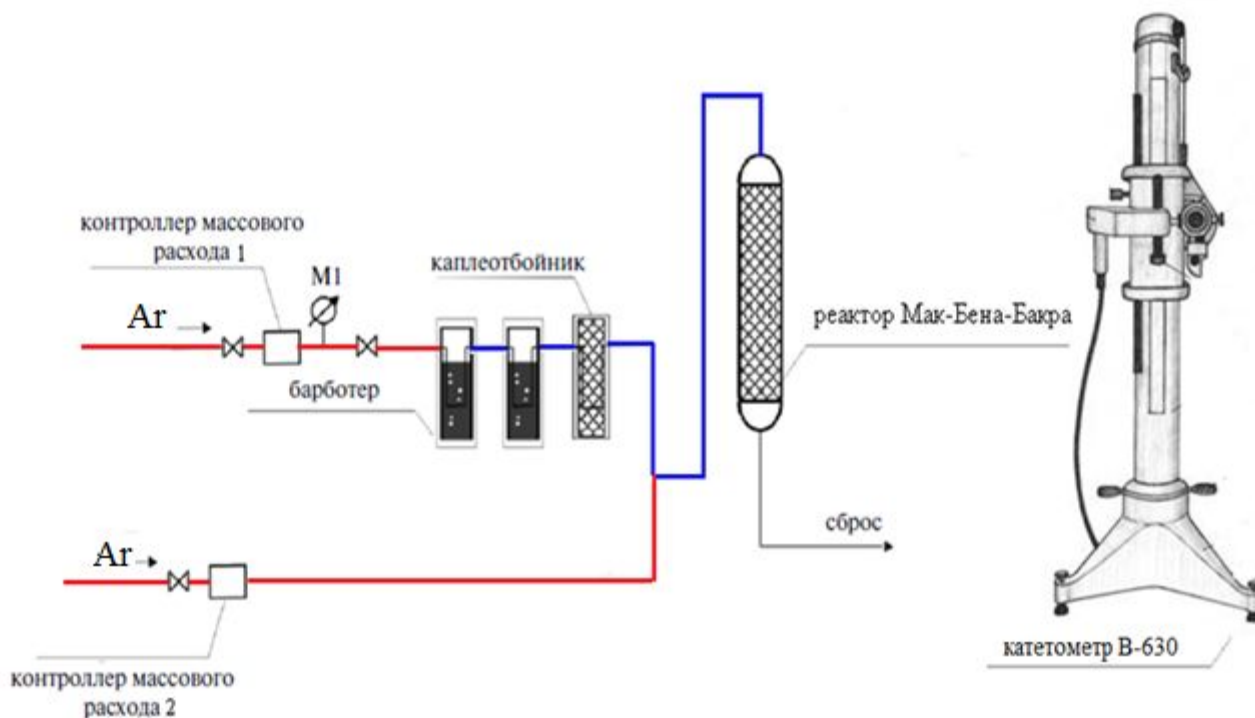
pH-метрия-
Иономер
«Итан»



ТГА - Прибор синхронного
термического анализа
«NETZSCH STA 409»



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



**Условия тренировки
образцов**

$T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$
Время – 1 ч
 $\text{Ar} = 10\text{ л/ч}$

Условия эксперимента

$\text{Ar} / \text{H}_2\text{O} = 30\text{ л/ч}$
отн. влажность $\sim 100\%$

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
 $V(N_2) = 16$ м³/ч
 $V(H_2O) = 11-15$ мл/ч

Условия десорбции:

$P = 30$ атм
 $V(N_2) = 16$ м³/ч
Время - 360 мин

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

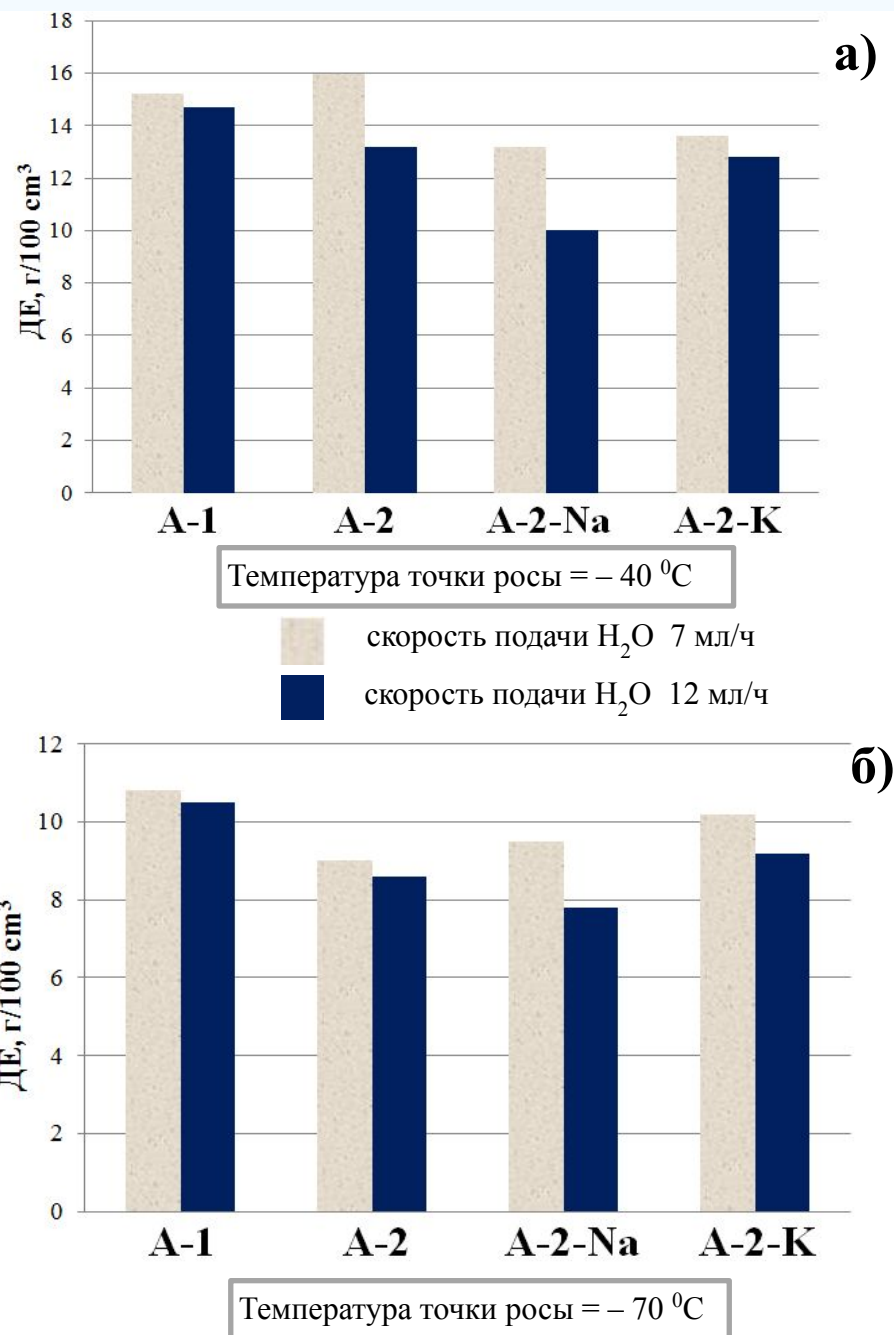


Рис. 4 – Динамическая емкость образцов в условиях скорости подачи воды 7 и 12 мл/ч и температуры точки росы - 40 °С (а) и - 70 °С (б)

Фазовый состав исследуемых образцов

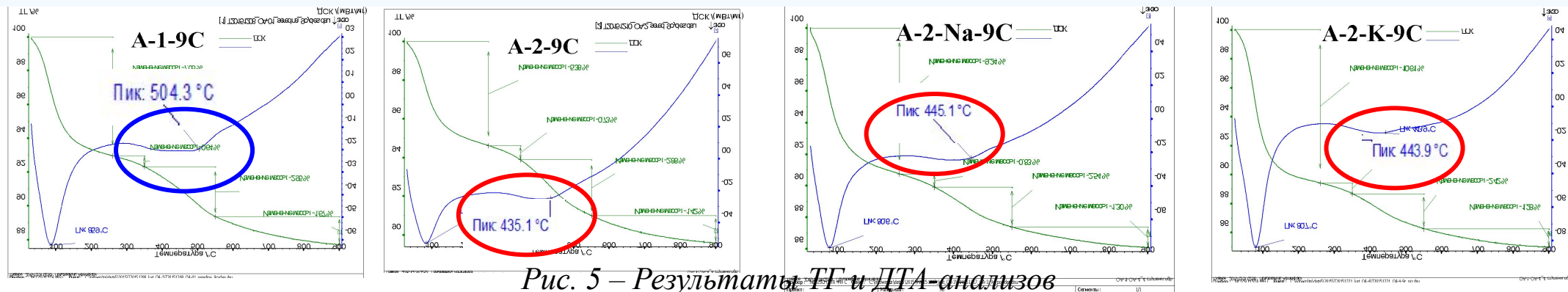


Рис. 5 – Результаты ТГ и ДТА-анализов

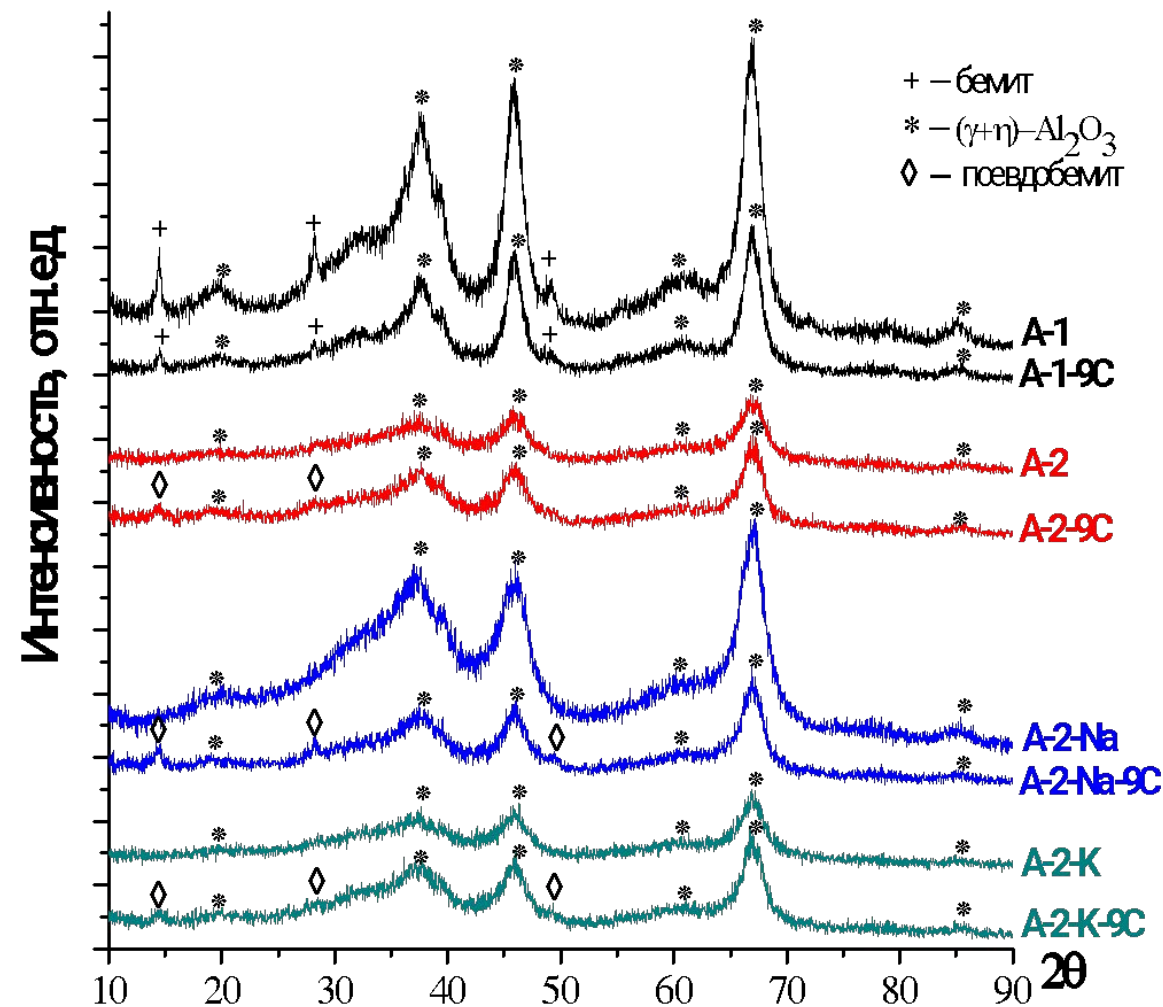


Рис. 6 – Результаты рентгенофазового анализа до и после циклических испытаний по адсорбции-десорбции паров воды

Образец	Фазовый состав, об. %			Содержание модиф. добавок, % масс. (ИСП-МС)
	($\gamma+\eta$)- Al_2O_3	Бемит	Псевдобемит	
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

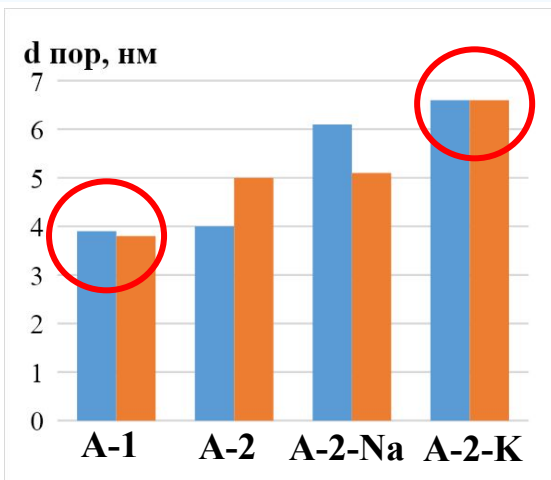


Рис.7 - Изменение среднего d пор образцов до и после циклических испытаний

- - до многоцикловых испытаний
- - после многоцикловых испытаний

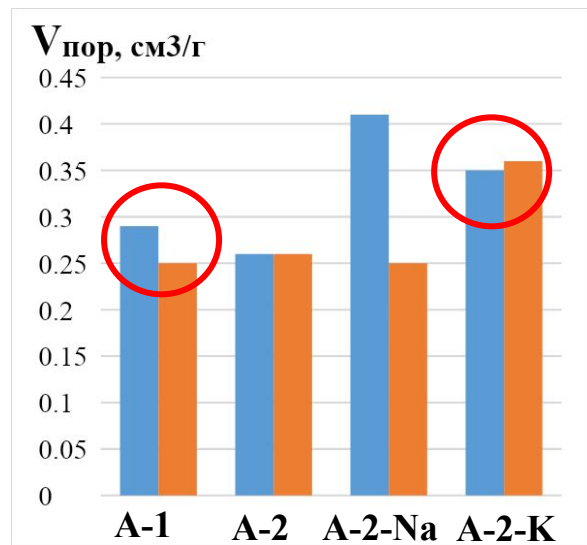


Рис.8 – Изменение объема пор образцов до и после циклических испытаний

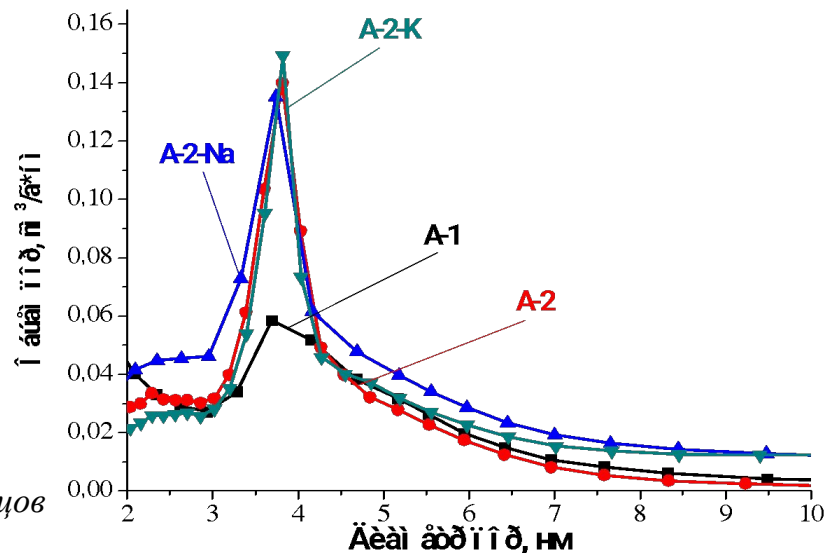


Рис.9 – Распределение пор по размерам для образцов до циклических испытаний

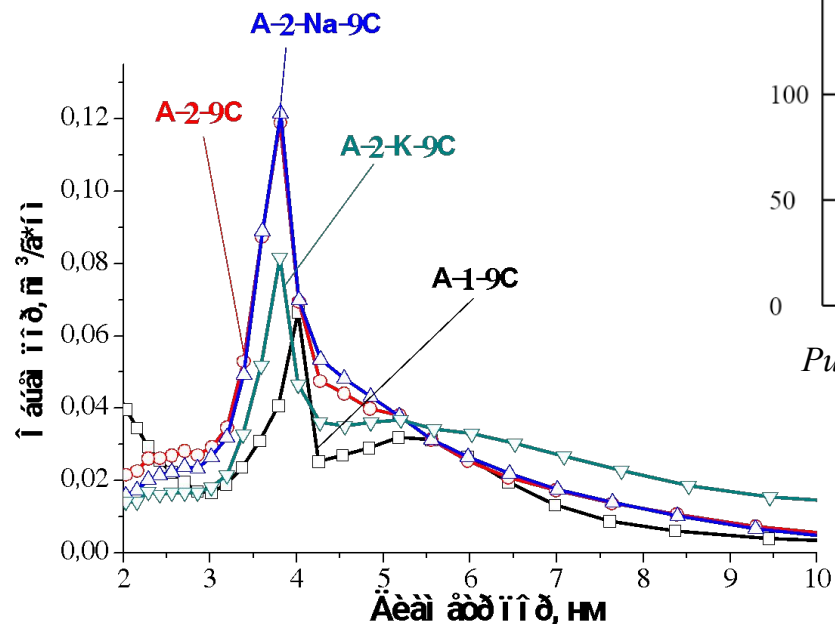


Рис.10 – Распределение пор по размерам для образцов после циклических испытаний

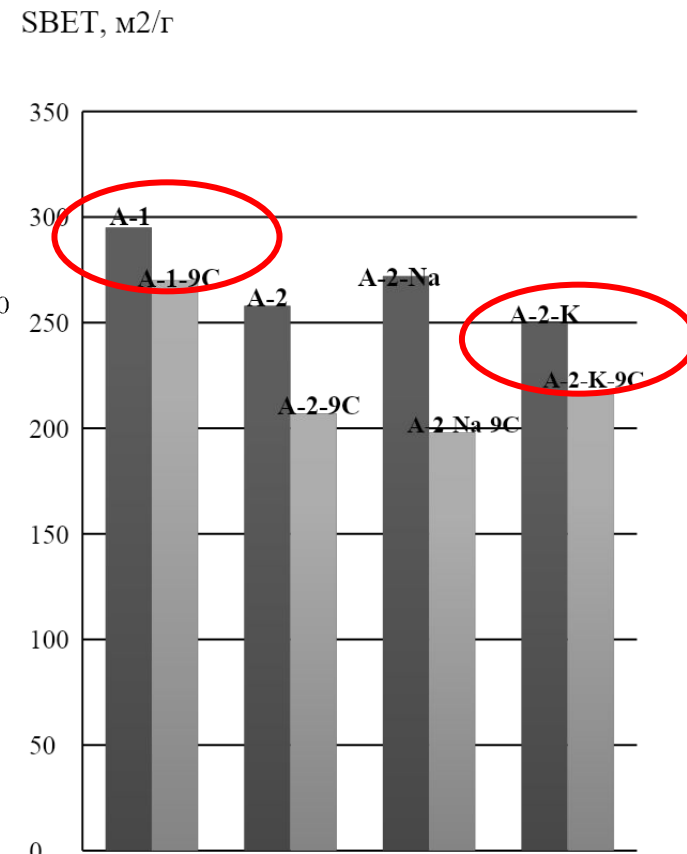


Рис.11 – Удельная поверхность образцов до и после циклических испытаний

Кислотно-основные свойства образцов

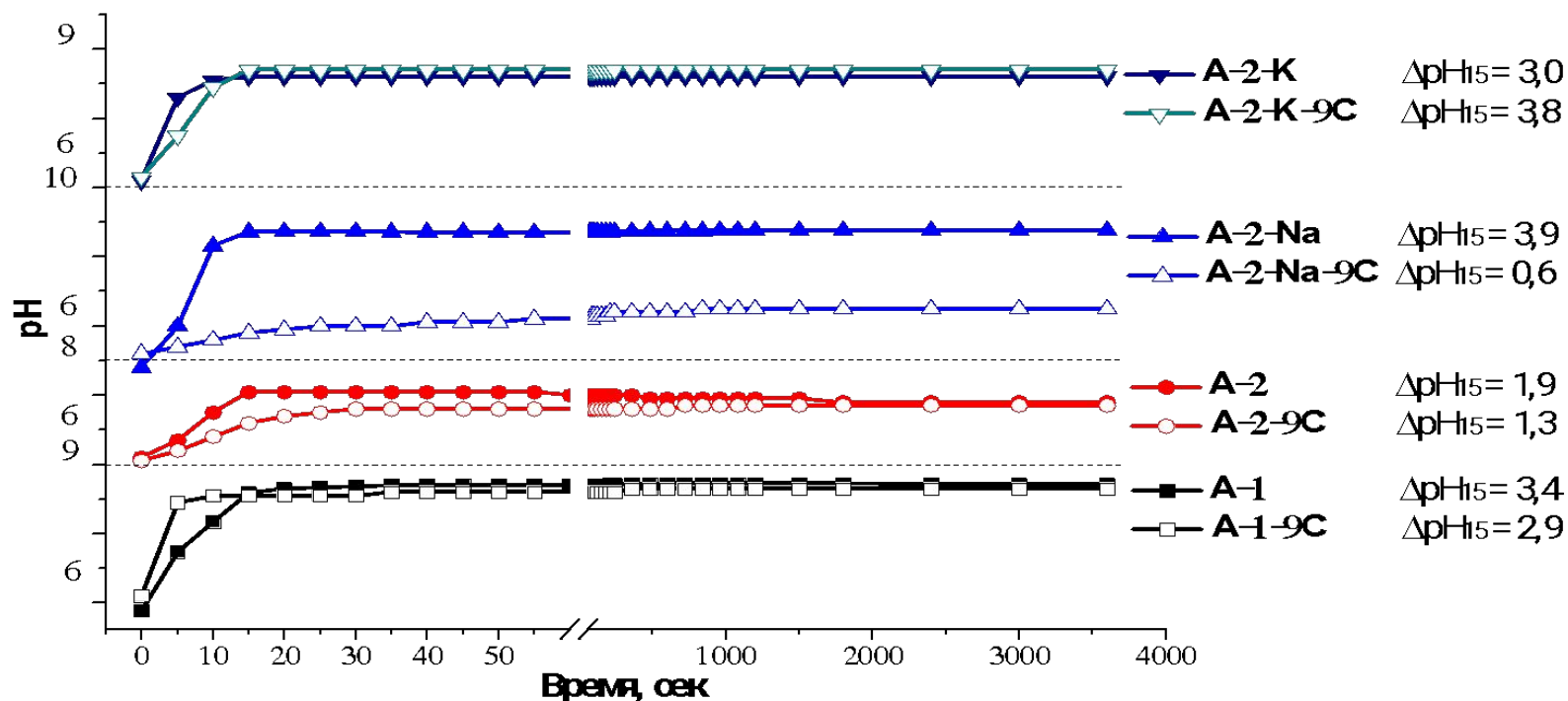


Рис. 12 - Изменения pH суспензии образцов до и после циклических испытаний, ΔpH_{15} - изменение pH суспензии после 15 секунд взаимодействия воды с поверхностью образцов

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

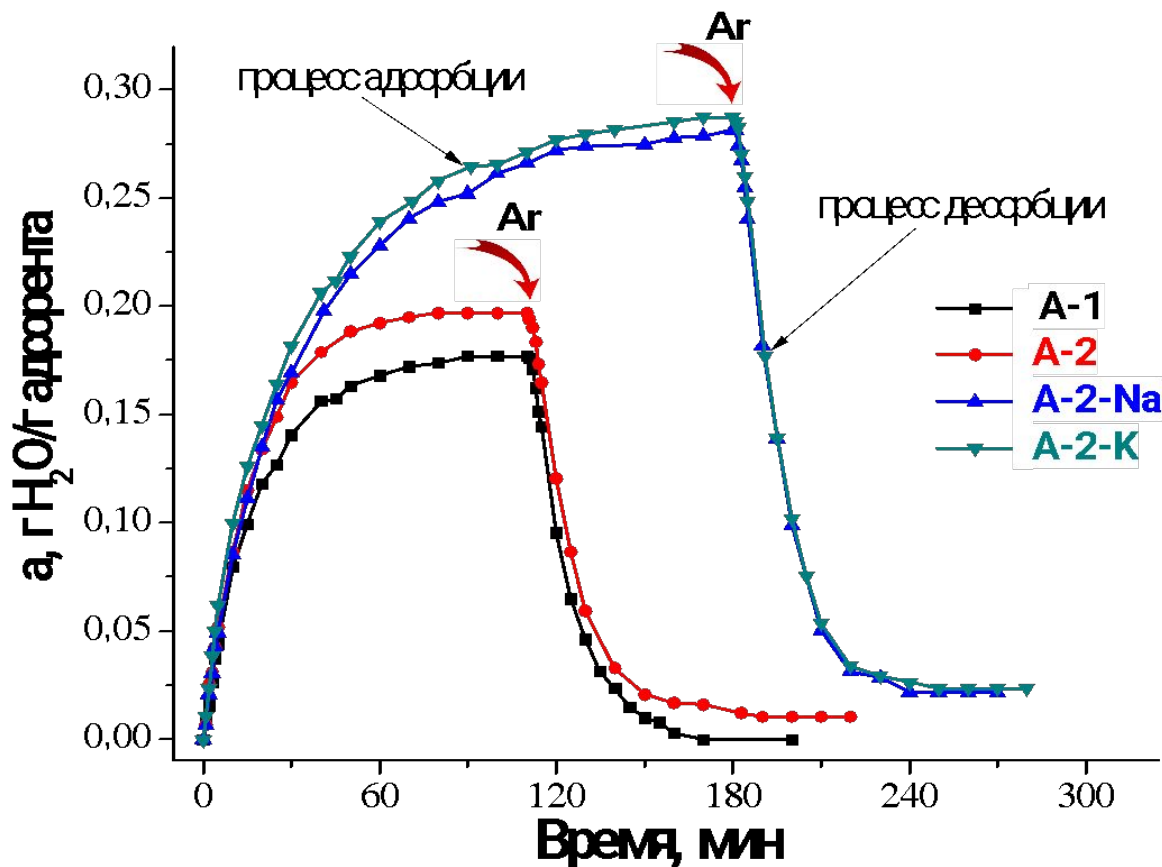
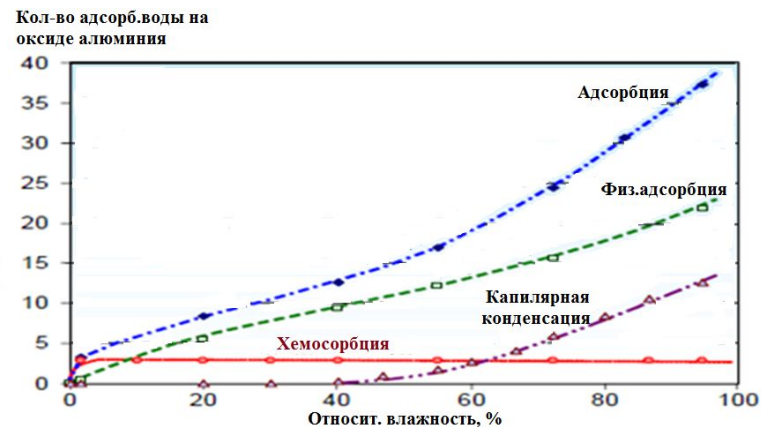
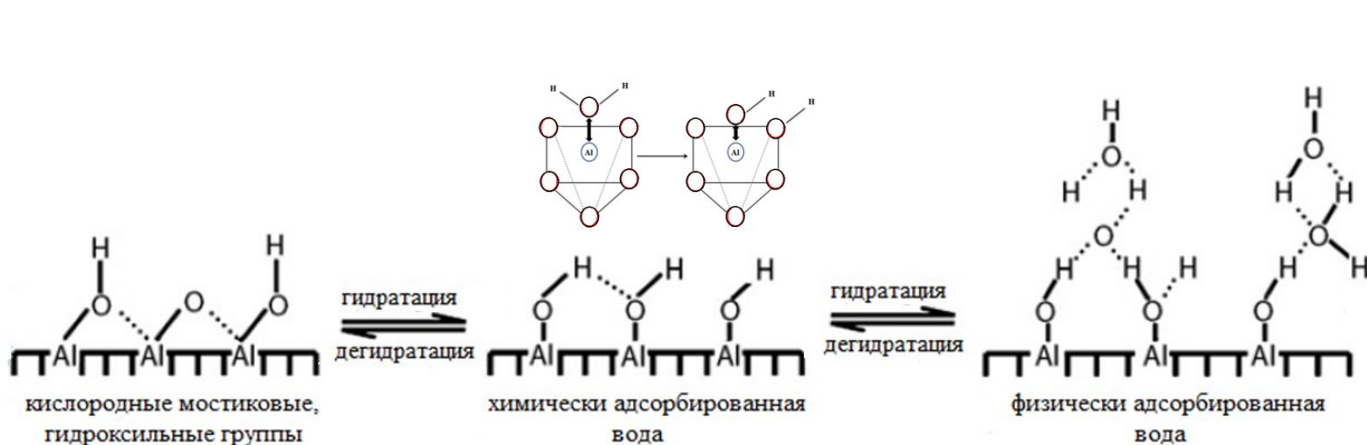


Рис. 14 – Кинетические кривые для образцов (фракция 0,5-1,0 мм; скорость подачи газа: при адсорбции 30 л/ч, при десорбции 10 л/ч)

Условия: $T=25^{\circ}\text{C}$, влажность $\sim 100\%$

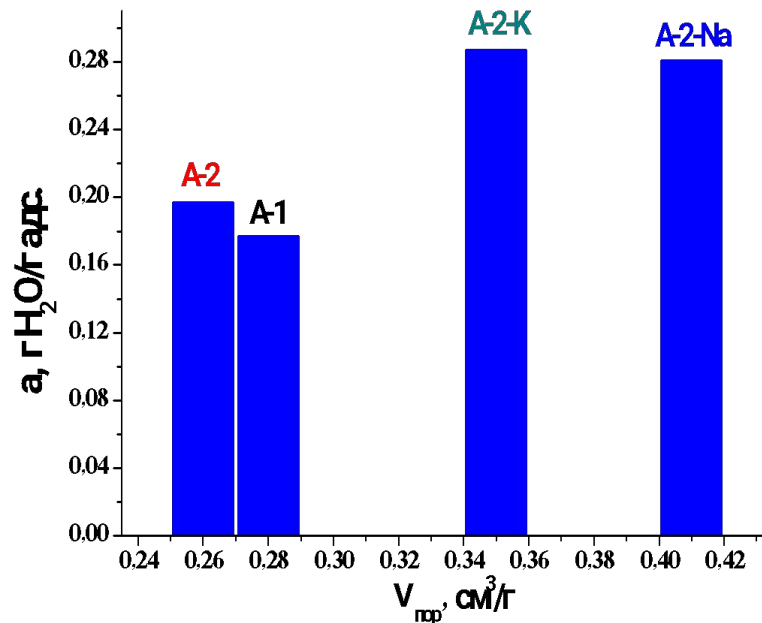


Рис. 15 – Зависимость адсорбционной емкости образцов от объема пор

Уравнение Глюкауфа¹

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

где a^* - равновесная величина поглощения;

a - текущая величина адсорбируемого вещества;

β - кинетический коэффициент, выражающий константу скорости адсорбции, мин^{-1} ;

t - время, мин.

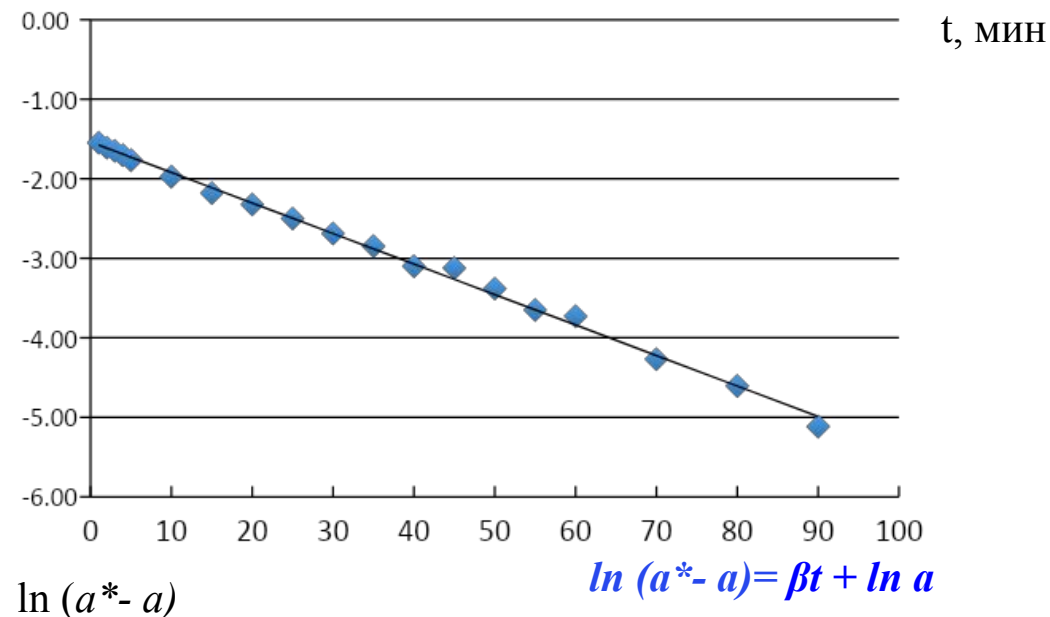


Рис. 16 – Математическая обработка результатов на примере образца А-2-К-9С

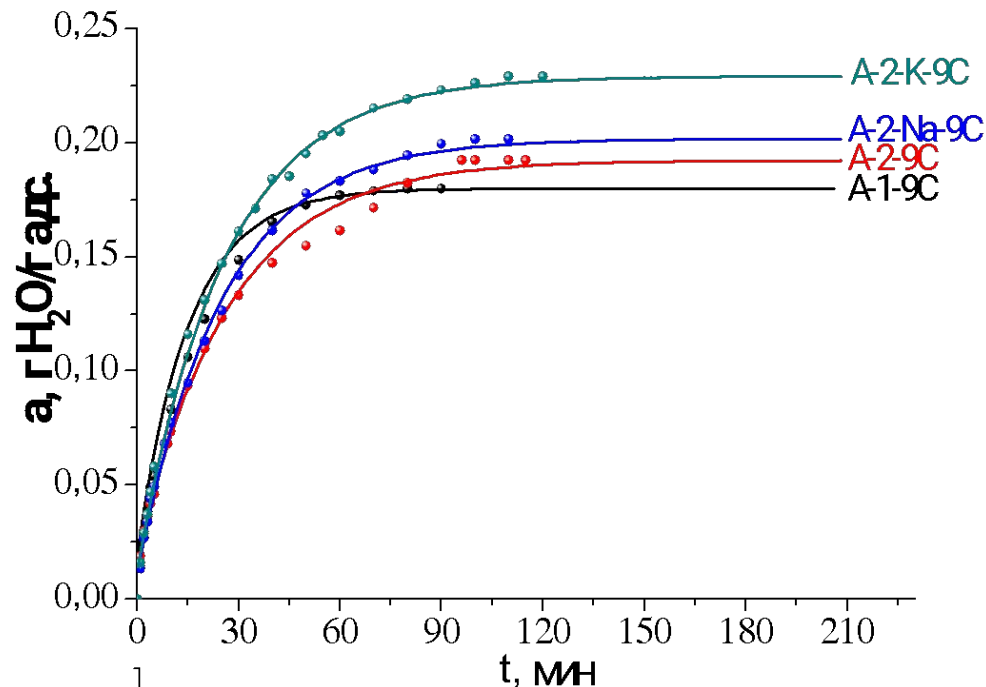
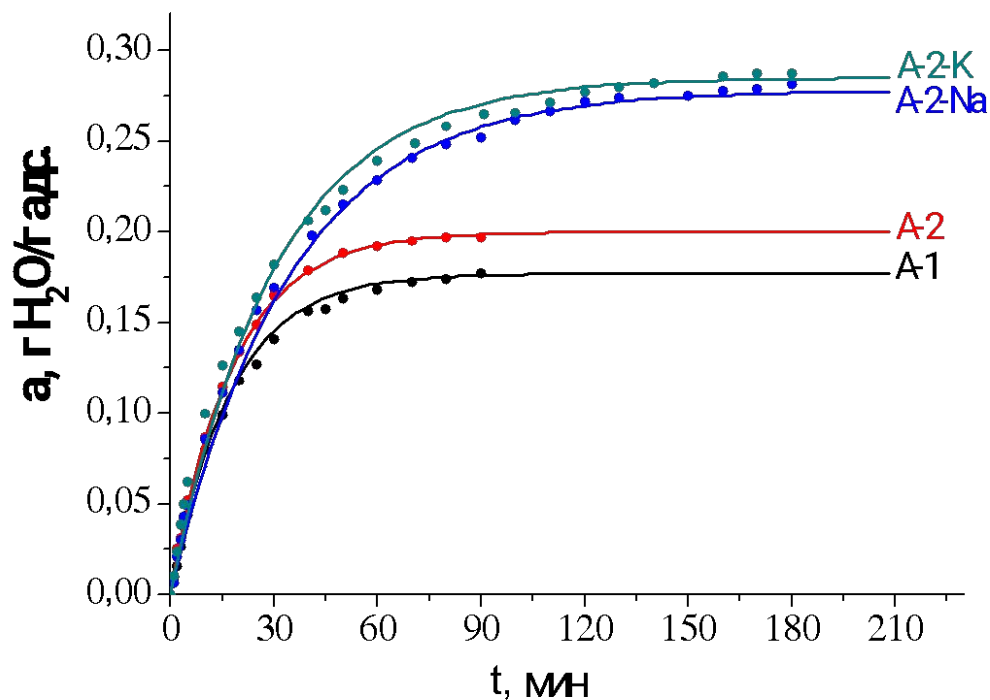
Таблица 3– Рассчитанные кинетические параметры

Образец	$a, \text{ г/г адсорбента}$	$\beta, \text{ мин}^{-1}$
А-1	0,177	0,057
А-2	0,197	0,055
А-2-На	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-На-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	$a_{\text{макс}}, \text{Г/Г}$ адсорбента	$\beta, \text{мин}^{-1}$
А-1	0,177	0,057
А-2	0,197	0,055
А-3-На	0,281	0,029
А-4-К	0,287	0,033
А-1-9С	0,179	0,0647
А-2-9С	0,192	0,0369
А-3-На-9С	0,201	0,0396
А-4-К-9С	0,229	0,0384

Таблица 4 – Значение коэффициента β и адсорбционной емкости образцов

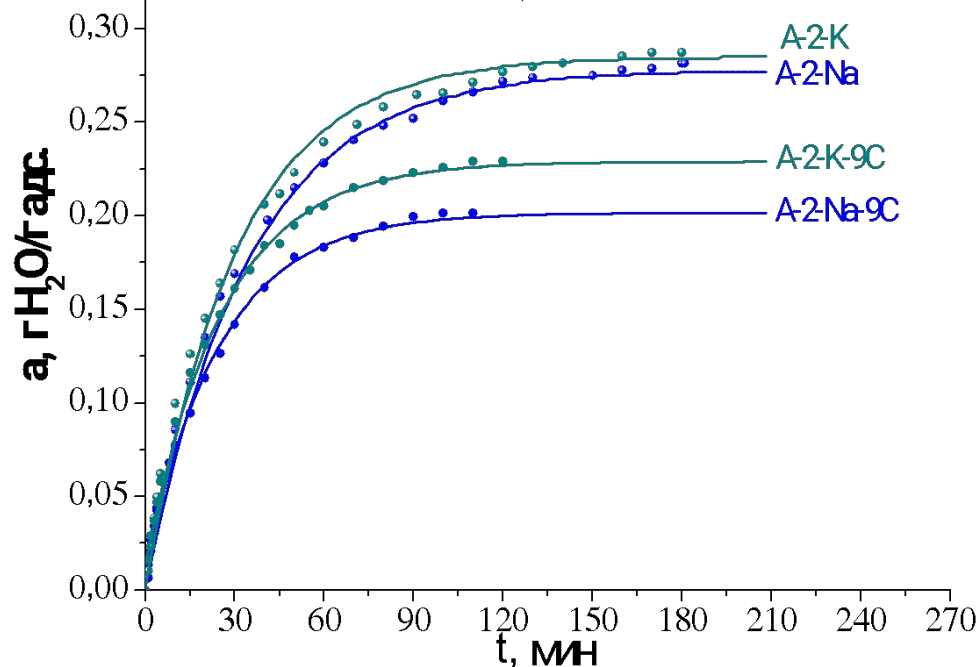


Рис. 17 – Сопоставление результатов расчета по уравнению Глюкауфа (линии) с экспериментальными данными (точки)

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-На) и калия (А-2-К). 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, рН-метрии, ТГА, низкотемпературная адсорбция азота. Согласно результатам РФА полученные образцы алюмооксидных осушителей имеют смешанный фазовый состав на основе модификаций оксида алюминия $(\gamma+\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образец сравнения А-1, помимо смеси оксидов алюминия, содержит в своем составе фазу бемита. Для модифицированных образцов А-2-На и А-2-К содержание соответствующего модифицирующего катиона равно ~ 2 мас. %. Показано, что все изученные образцы до испытаний обладают сопоставимой удельной поверхностью, лежащей в диапазоне $\sim 250\text{-}300$ м²/г.

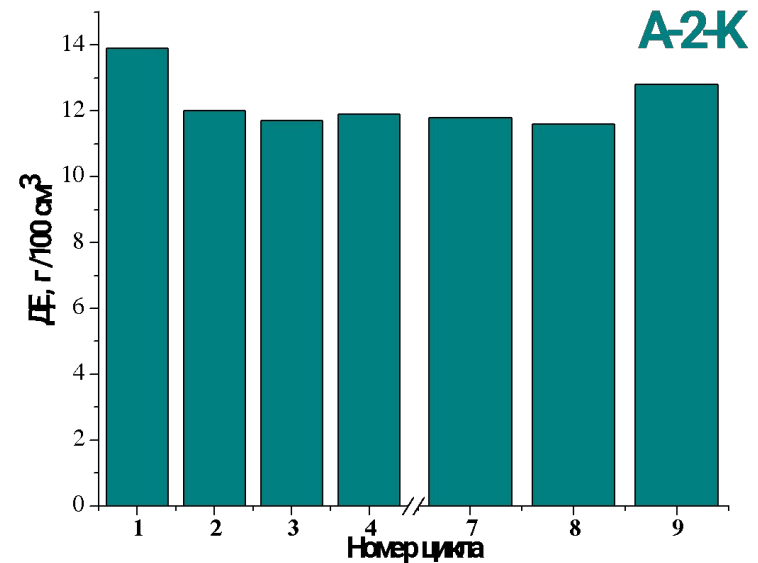
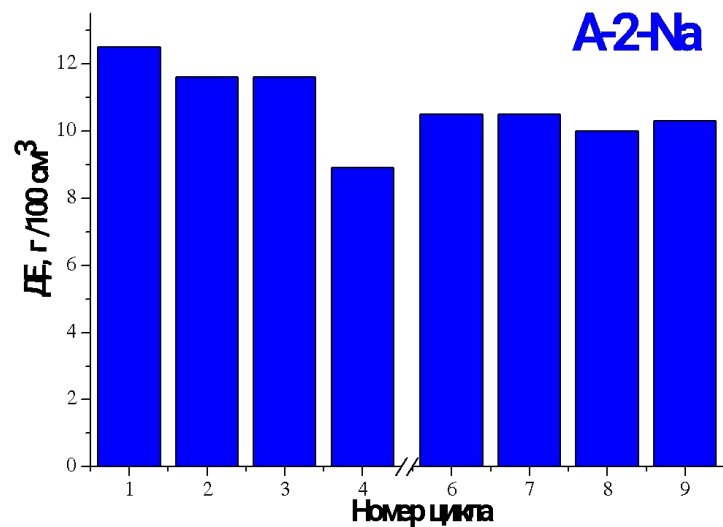
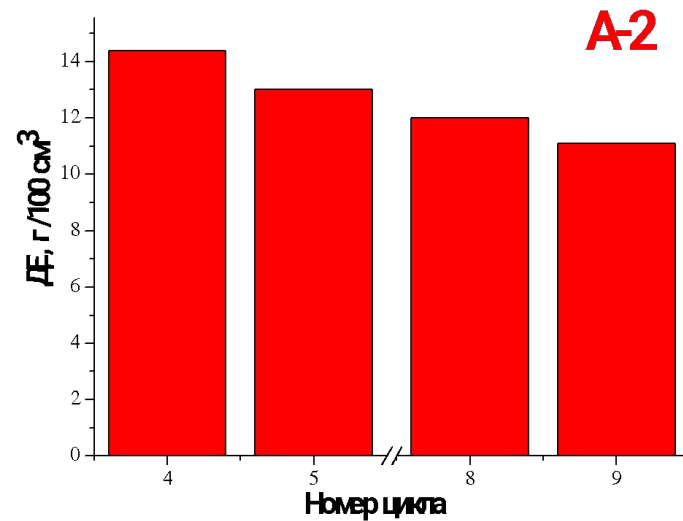
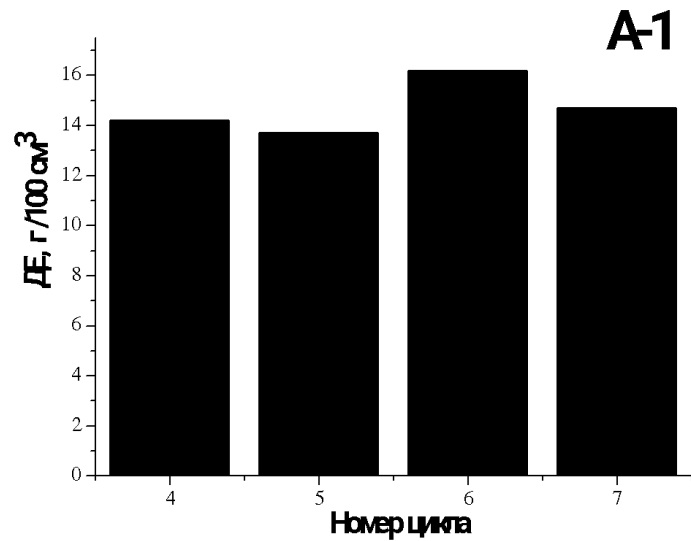
3. Показано, что для описания динамики сорбции воды на исследованных образцах алюмооксидных адсорбентов может быть использовано уравнение Глюкауфа, которое достаточно хорошо описывает насыщение образцов в зависимости от времени до и после циклических испытаний по адсорбции-десорбции паров воды. Определены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

ВЫВОДЫ

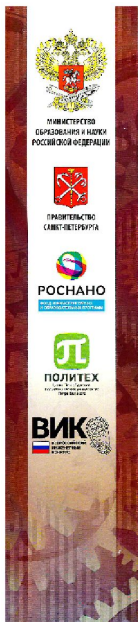
4. Установлено, что наибольшей скоростью адсорбции ($\beta \sim 0,06 \text{ мин}^{-1}$) обладают исходный образец А-2 и образец сравнения А-1. Показано, что щелочное модифицирование поверхности алюмооксидных адсорбентов приводит к увеличению (на $\sim 30 \%$) адсорбционной емкости по отношению к парам воды по сравнению с образцами А-1 и А-2, для которых адсорбционная емкость составляет $0,18 \div 0,20 \text{ г/г}$. Этот факт объясняется увеличением объема пор на $\sim 35 \div 55 \%$ 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 $\sim 25 \%$.

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)



КИЯ

КОНКУРС
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
ПРОЕКТОВ

ДИПЛОМ ПОБЕДИТЕЛЯ

НАГРАЖДАЕТСЯ

*Ливанова Алев
Витальевна*

Заместитель министра
образования и науки
Российской Федерации

В. Ш. Каганов
В. Ш. Каганов

