

Результаты испытаний НТК-4 при 250 и 300 °С

Длительность испытаний, ч	Степень разложения метанола (α)			
	Фракция		Таблетка	
	Температура испытаний, °С			
	250	300	250	300
1	0,978	0,974	0,836	0,899
2	0,985	0,985	0,863	0,952
3	0,985	0,984	0,900	0,953
4	0,986	0,985	0,900	0,953
5	0,988	0,985	0,903	0,974
6	0,989	0,986	0,907	0,980
7	0,989	0,987	0,911	0,984
8	0,990	0,988	0,914	0,984

Выводы

1. Разработана схема и смонтирована установка с реактором для испытаний катализатора, особенность которого заключается в использовании съемного вкладыша, который позволяет осуществлять испытания на фракции и целых таблетках. Кроме каталитической активности, можно изучать изме-

нение прочности до и после испытаний при воздействии на катализатор значительного содержания (до 95 мас.% парогазовой среды).

2. Показано, что промышленный медьсодержащий катализатор типа НТК-4 проявляет достаточно высокую каталитическую активность без активации на фракции и на таблетках, при испытании обеспечивает степень очистки при 250 °С на фракции 0,990 и на таблетках 0,988 при исходном содержании метанола 5,1 мас.% в водометанольной фракции.

Литература

1. Арутюнов В.С. и др. Роль газохимии в мировой энергетике // Вестник РАН. 2005. Т. 75. № 8. С. 683—693.
2. Клабуновский Е.И. и др. Катализаторы конверсии метанола в синтез-газ // Катализ в промышленности. 2004. № 6. С. 3.
3. Agrell J., Lindstrom B., Pettersson L.J., Jaras S.G. // Catalysis, «The Royal Society of Chemistry». 2002. Vol. 67. P. 132.
4. Комова З.В., Зайцев А.В., Крейндель А.И., Калинин Ф.В. Образование метанола в конверсии монооксида углерода водяным паром на медьсодержащих катализаторах // Катализ в промышленности. № 4. 2009. С. 24.

УДК 66.081.3

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

© 2012 г. Т.В. Астракова

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

Углеродные материалы используются в качестве адсорбентов, катализаторов или носителей каталитически активных веществ. Пористая структура промышленных активных углей (АУ) может значительно варьироваться при термической активации

и модифицировании углей. Большинство углей содержит малую долю мезопор, хотя их роль в адсорбционных процессах, особенно при адсорбции органических веществ из водных растворов, велика. Кроме того, увеличение поверхности мезопор является одним из способов снижения диффузионного сопротивления в объеме пористых материалов при эксплуатации в адсорбционных или каталитических процессах.

Астракова Т.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии (650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей 47, КемТИПП, кафедра общей и неорганической химии). Тел.: (3842) 39-68-64. E-mail: astrakova25@gmail.com

Регулирование пористой структуры и создание дополнительных поверхностных активных центров происходит при модифицировании адсорбентов. Ранее [1] нами было отмечено модифицирующее действие ϵ -капролактама (КЛ) в процессе термической регенерации активных углей после адсорбции КЛ углеродными сорбентами из водных растворов.

Настоящая работа посвящена исследованию модифицирующего влияния ϵ -капролактама на пористую структуру и адсорбционные свойства промышленного активного угля. Модифицирование включало три этапа. Первый этап — адсорбция КЛ из водных растворов с последующим низкотемпературным прогреванием адсорбента; второй — карбонизация и третий этап — активация.

Этапы процесса модифицирования:



Адсорбция КЛ была предварительно изучена на различных сорбентах [2]. В их число входили промышленные активированные угли (АУ) марок АГ-3, АГ-ОВ-1, F-200, технический углерод, углеродные тканые и нетканые материалы на основе гидрат-целлюлозы. Для данного исследования был выбран промышленный АУ марки АГ-ОВ-1 с наибольшей предельной величиной адсорбции КЛ 7,6 ммоль/г (860 мг/г).

В процессе модифицирования [3] проводилась адсорбция ϵ -капролактама из водного раствора, закрепление его на поверхности АУ путем низкотемпературного (300 °С) прогревания в атмосфере воздуха, в результате чего часть адсорбированного КЛ десорбировалась, а другая — подвергалась полимеризации на поверхности угля [4, 5]. Затем следовала карбонизация АУ в токе инертного газа (аргон) при температуре 900 °С и, наконец, активация при 900 °С в атмосфере

паров воды. Массовая доля КЛ, адсорбированного из водного раствора на первом этапе, составляла примерно 2 %, после первого прогревания ~ 1 %.

В результате были получены 3 вида модифицированных углей (УМ): первый — с поверхностными фрагментами полимерных структур КЛ (АГ-ОВ-1Мкл), второй — после карбонизации (АГ-ОВ-1Мк), третий — после активации (АГ-ОВ-1Ма). Полученные угли отличались по параметрам пористой структуры и адсорбционным свойствам.

Характеристики пористой структуры углеродных адсорбентов исследовались по адсорбции N_2 при -196 °С на установке ASAP-2400 фирмы «Micromeritics» (США). Из изотерм адсорбции азота рассчитывались значения: суммарной формальной величины удельной поверхности по методу БЭТ $A_{БЭТ}$, суммарный объем пор радиусом до 150 нм — V_{Σ} (по предельному насыщению при $p/p_s \sim 0,95$). Объем микропор $V_{\text{микро}}$ и поверхность мезопор $A_{\text{мезо}}$, остающихся после заполнения микропор, определяли сравнительным методом [7]. $V_{\text{мезо}}$ находили как разность V_{Σ} и $V_{\text{микро}}$. Тренировка (дегазация) образцов осуществлялась при 300 °С до остаточного давления 4 Па, за исключением образцов с адсорбированным капролактамом, для которых тренировка проводилась при 200 °С. Результаты адсорбционного исследования приведены в табл. 1.

Адсорбционная активность адсорбентов по отношению к парам бензола и водному раствору йода определялись по стандартным методикам. Предельную величину адсорбции бензола при температуре 22 °С рассчитывали по привесу навески угля в атмосфере паров бензола. Время адсорбции 24 ч.

Содержание йода в водном растворе в присутствии йодида калия до и после адсорбции определяли йодометрическим методом. Время адсорбции составляло 15 мин. Полученные данные представлены на следующей диаграмме (см. рис.1):

Таблица 1
Параметры пористой структуры адсорбентов

Углеродный адсорбент	Общая удельная поверхность, $S_{БЭТ}$, м ² /г	Удельная поверхность мезопор, $S_{\text{мезо}}$, м ² /г	Общий объем пор, $V_{\Sigma \text{ пор}}$, м ³ /г (r до 150 нм)	Объем микропор, $V_{\text{микро}}$, см ³ /г	Объем мезопор, $V_{\text{мезо}}$, см ³ /г
АГ-ОВ-1	710	51	0,403	0,318	0,085
АГ-ОВ-1кл	409	43	0,267	0,190	0,077
АГ-ОВ1Мк	565	54	0,437	0,268	0,169
АГ-ОВ-1Ма	673	49	0,401	0,316	0,085

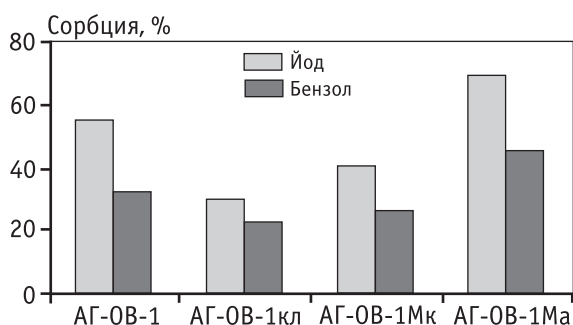


Рис. 1. Адсорбция йода и бензола углеродными адсорбентами

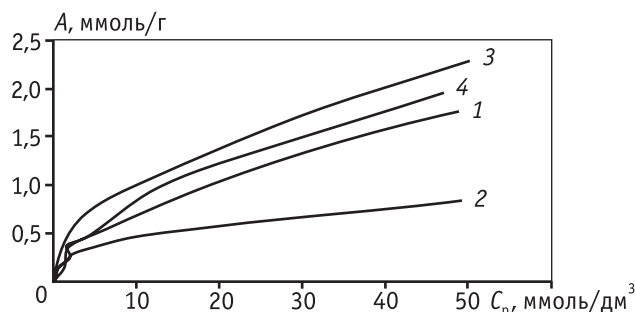


Рис. 2. Адсорбция капролактама из водных растворов углеродными адсорбентами

1 – АГ-ОВ-1; 2 – АГ-ОВ-1Мкл; 3 – АГ-ОВ-1Мк; 4 – АГ-ОВ-1Ма

Процесс адсорбции ϵ -капролактама изучали статическим методом при температуре 22 °С. Для построения изотерм адсорбции брали серию навесок угля массой 1 г и растворы КЛ объемом 0,100 дм³ с содержанием КЛ в интервале 1–100 ммоль/дм³. Кинетические исследования, проведенные ранее на промышленных углях АГ-ОВ-1 и F-200, показали, что адсорбционное равновесие в системе с начальной концентрацией 10 ммоль/дм³ достигается через 7 ч. Чтобы исключить влияние внутридиффузионных факторов, процесс адсорбции осуществляли 24 ч, при этом в течение 12 ч растворы с адсорбентом равномерно встряхивали. Равновесную концентрацию ϵ -капролактама в растворе (C_p) после адсорб-

ции определяли фотометрически методом нитрозирования [2]. Результаты исследования представлены в виде изотерм адсорбции на рис. 2.

Адсорбционную активность исходного угля АГ-ОВ-1 и модифицированных углей по отношению к ионам меди (II) изучали в растворе сульфата меди (II) с исходной молярной концентрацией 250 ммоль/дм³ в равновесных условиях статическим методом при температуре 22 °С. Объем растворов был равен 0,100 дм³, масса навески угля 1 г. Время адсорбции также составляло 24 ч при постоянном перемешивании. Равновесные концентрации CuSO_4 определяли фотометрически. Полученные данные представлены в табл. 2.

Приведенные в табл. 1 данные исследования параметров пористой структуры показывают, что на первом этапе модифицирования для образца АГ-ОВ-1Мкл происходит снижение суммарного объема пор почти на 30 % и объема микропор на 40 %; также уменьшилась общая удельная поверхность, поверхность и объем мезопор. Как нами было показано в работах [2, 3, 5, 6], происходит частичная полимеризация КЛ на поверхности АУ, и даже небольшого количества ϵ -капролактама (в данном случае содержание адсорбированного КЛ до нагревания составляло 2 % от массы сухой навески адсорбента) достаточно, чтобы значительно уменьшить количество микропор. Важное значение для образования полимерных структур, закрепленных на углеродной поверхности, имеет степень окисленности исходного угля, характеризуемой количеством поверхностных кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) преимущественно кислотного характера. Во время прогревания угля с адсорбированным КЛ при температуре 300 °С наряду с десорбцией происходит, как показали ИК-спектроскопические и рентгенографические исследования [5], образование амидных ковалентных связей с участием карбоксильных поверхностных групп. При изучении адсорбции

Таблица 2

Адсорбция ионов меди (II) из водных растворов

Углеродный адсорбент	Исходная концентрация ионов меди (II), C , ммоль/дм ³	Равновесная концентрация ионов меди (II), C_p , ммоль/дм ³	Величина адсорбции, A , ммоль/г
АГ-ОВ-1	250	91,2	14,1
АГ-ОВ-1Мкл	250	57,4	24,5
АГ-ОВ-1Мк	250	69,6	14,7
АГ-ОВ-1Ма	250	62,7	16,4

ϵ -капролактама на углеродной поверхности было отмечено, что при равновесной концентрации КЛ в растворе более 5 ммоль/дм³ образуются кластеры из молекул ϵ -капролактама в растворе, а затем и на поверхности адсорбента, создавая тем самым благоприятные условия для поверхностной полимеризации. Специфическая адсорбция кластеров КЛ происходит преимущественно на поверхности мезопор и в устьях микропор, блокируя последние подобно пробке [2]. Следует отметить, что в отсутствие кислорода воздуха в результате полимеризации ϵ -капролактама образуется линейный полимер, а при наличии O₂ полиамидный полимер имеет сетчатое строение [8].

После карбонизации (образец АГ-ОВ-1Мк) наблюдается увеличение всех определяемых параметров пористой структуры: общей удельной поверхности, объема микропор, удельной поверхности и объема мезопор (от 25 до 120 %) по сравнению с АГ-ОВ-1Мкл, и перераспределение пор по размерам с увеличением объема мезопор в 2 раза по сравнению с исходным АУ. Доля объема микропор увеличилась на 40 % относительно предыдущего образца и составила примерно 84 % от значения для исходного угля АГ-ОВ-1. На этой стадии модифицирования происходит деструкция полимерной матрицы и сращивание азотсодержащих фрагментов (предположительно, в виде связей NO, CN и NCO) с углеродной поверхностью, которая становится более неоднородной по сравнению с исходной. Модифицирование образцов непористого технического углерода и практически непористых природных углей [1] увеличивает их удельную поверхность и приводит к образованию мезопор.

На третьем этапе (образец АГ-ОВ-1Ма) в результате активации увеличение общей удельной поверхности и объема микропор достигло практически исходных значений. Таким образом, была восстановлена первоначальная пористая структура промышленного активного угля, но изменен химический состав углеродной поверхности. Изменения адсорбционных свойств свидетельствуют о том, что на ней появились новые адсорбционные центры, вероятно, кислород- и азотсодержащие функциональные группы.

Анализ адсорбционных свойств исходных и полученных углеродных адсорбентов показывает, что адсорбционная емкость по отношению к исследуемым веществам зависит и от пористой структуры, и от химического состава поверхности адсорбентов.

По сравнению с исходным АУ модифицированные угли, полученные на первом (АГ-ОВ-1Мкл) и втором (АГ-ОВ-1Мк) этапах, показали уменьшение адсорбционных свойств по отношению к йоду и бензолу. Но адсорбция и йода, и бензола (неполярных соединений) на активированном модифицированном угле АГ-ОВ-1Ма возросла по сравнению с исходным АГ-ОВ-1 соответственно на 20 и 50 % (см. рис. 1), т.е. после парогазовой активации значительно увеличились специфические активные адсорбционные центры.

В исследуемом интервале равновесных концентраций ϵ -капролактама (см. рис. 2) наибольшие значения величин адсорбции получены для угля АГ-ОВ-1Мк (модифицированный карбонизованный). При одинаковых значениях равновесной концентрации КЛ увеличение адсорбции составило примерно 33 % по сравнению с исходным углем АГ-ОВ-1. Таким образом, лучшей сорбционной способностью по отношению к КЛ обладают карбонизованные образцы, а наименьшей — угли с полимеризованными структурами после первого этапа модифицирования (АГ-ОВ-1Мкл). Чтобы убедиться, что полимерные структуры не могут служить активными центрами при адсорбции КЛ из водных растворов, было проведено исследование с капроновым волокном, с которого предварительно путем вымачивания в растворе CCl₄ был удален замасливатель. Результаты исследования подтвердили полное отсутствие адсорбционных свойств полимера по отношению к КЛ.

Изотермы адсорбции ϵ -капролактама (см. рис. 2) также свидетельствуют о том, что увеличение адсорбции КЛ не связано с увеличением объема микропор углеродных адсорбентов. Определяющими становятся другие факторы: увеличение объема и поверхности мезопор и химический состав поверхности.

Адсорбция ионов меди (II) из раствора CuSO₄ (см. табл. 2) характеризует ионообменные свойства АУ. Наибольшую сорбционную емкость при данной концентрации сульфата меди (II) проявляет адсорбент, полученный на первом этапе модифицирования, с элементами полимерных структур (АГ-ОВ-1Мкл). Значения величин адсорбции для исходного (АГ-ОВ-1), карбонизованного (АГ-ОВ-1Мк) и активированного образцов (АГ-ОВ-1Ма) практически совпадают. Сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать предположение о зависимости адсорбции ионов Cu²⁺ от содержания на углеродной поверхности азота в виде амидных функци-

ональных групп и, возможно, о координационном характере взаимодействия.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали: использовать ϵ -капролактамы для усовершенствования пористой структуры углеродных адсорбентов, в частности, для увеличения мезопористости адсорбентов, возможно.

Была изучена зависимость адсорбционных свойств полученных углеродных адсорбентов от условий модифицирования. Показано, что варьирование условий процесса модифицирования ϵ -капролактамом углеродных сорбентов позволяет целенаправленно регулировать как структурные параметры, так и химический состав адсорбционной поверхности, в результате чего можно получать адсорбенты со специальными адсорбционными характеристиками.

В ходе исследования были получены три типа модифицированных углеродных адсорбентов: адсорбент с фрагментами полимерных структур АГ-ОВ-1Мкл, карбонизованный азотсодержащий адсорбент АГ-ОВ-1Мк и активизированный — АГ-ОВ-1Ма. Каждый из полученных адсорбентов значительно превосходил исходный промышленный уголь в отношении адсорбции либо неполярных гидрофобных веществ (бензол и йод), либо полярного гидрофильного, образующего водородные связи вещества (ϵ -капролактамы), либо ионов металлов, способных к координационному взаимодействию с амидными поверхностными группами (например, ионами меди (II)).

Использование ϵ -капролактама для модифицирования имеет свои особенности. КЛ — продукт многотоннажного органического синтеза. При его производстве образуется много малоконцентриро-

ванных стоков, создающих проблемы с их биохимической очисткой из-за биорезистентности ϵ -капролактама. Процесс модифицирования можно было бы совмещать с очисткой промышленного стока, получаемого при производстве КЛ, с последующей термической регенерацией используемых углеродных адсорбентов.

Способ получения указанных модифицированных адсорбентов не имеет аналогов за рубежом, запатентован и может использоваться в промышленности. В качестве исходных могут быть взяты недорогие промышленные угли; возможно получение углеродных адсорбентов с заданными структурными и адсорбционными свойствами.

Литература

1. Астракова Т.В., Юстратов В.П., Кряжев Ю.Г., Шишлянникова Н.Ю. // ХТТ. 2003. № 5. С. 32—37.
2. Астракова Т.В., Юстратов В.П., Краснова Т.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. № 7. С. 29—34.
3. Пат. РФ № 2276099 С1. 10.05.2006.
4. Юстратов В.П., Краснова Т.А., Астракова Т.В., Юстратова В.Ф. // Химия и технология воды. 1998. № 4. С. 23—30.
5. Астракова Т.В., Юстратов В.П., Соловьева Ю.В. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 6. С. 1060—1066.
6. Astrakova T.V., Yustratov V.P., Soloveva Yu.V. // Journal of Physical Chemistry. 2006. Vol 80. № 6. P. 929—934.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
8. Вольф Л.А., Хайтин Б.Ш. Полимеризация капролактама (кинетика и механизм). Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1982. 88 с.