



УДК 66.02.081

Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами

Андрянцева С.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А.

*Учреждение Российской академии наук институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина, Москва*

Поступила в редакцию 20.04.2012 г.

Аннотация

Предложена методика экспериментального исследования изотерм адсорбции бензола гидрофобными материалами, основанная на применении известного эксикаторного метода. Показан упрощенный подход к измерению относительного давления сорбата. Проведено сравнение результатов определения адсорбционной активности предлагаемым способом с данными, полученными весовым методом.

Ключевые слова: измерение адсорбционной активности, эксикаторный метод, адсорбция бензола, углеродные сорбенты.

The express method of an adsorptive isotherms experimental research with benzene by the hydrophobic materials, based on application known desiccator's method is offered. The simplified approach to measurement of vapor's relative pressure is shown. The comparison of adsorptive activity results measured by an offered way with the data received by a balance method is carried out.

Keywords: adsorption activity measurement, desiccator method, adsorption of benzol, carbonic adsorbents

Введение

Изотерма адсорбции-десорбции газов и паров в диапазоне изменения относительного давления адсорбата p/p_s (0...1) позволяет получить оценку структуры материала (емкость монослоя, удельную поверхность, величину объема микро- и мезопор, структурную и дифференциальную кривую распределения адсорбционного объема по диаметру пор). Высокоточными методами измерения адсорбционной активности являются весовой метод (по привесу массы адсорбента) или объемный (по убыли количества адсорбата в ячейке после контакта с адсорбентом) [1-4]. Эти методы также требуют специального оборудования, в том числе глубокого вакуумирования материала, и продолжительного наблюдения при проведении испытаний.

Известен также более простой метод определения изотермы адсорбции паров воды, применяющийся в заводской практике для контроля качества силикагеля [1,5]. В данном случае адсорбционное равновесие с системе адсорбент-адсорбат (пар) происходит в термостатируемом эксикаторе, давление паров воды в объеме которого

обеспечивается насыщенными растворами солей или растворами серной кислоты различной концентрации. Однако описанный метод неприемлем для изучения гидрофобных материалов, так как в качестве стандартного адсорбата необходимо использовать бензол. Для бензола согласно литературным данным не выбрана такая доступная система бензол-растворитель, чтобы растворитель обладал низкой летучестью, т.е. не сорбировался на материале, и не изменял химическое состояние стандартного вещества. Авторы настоящей статьи ниже предлагают адаптировать эксикаторный метод для изучения изотерм сорбции бензола на гидрофобных материалах, изменив подход к дозированию адсорбата в объеме эксикатора.

Эксперимент

Эксикаторный метод не предполагает предварительного осушения воздуха в объеме эксикатора, поэтому изначально методику разрабатывали и апробировали для углеродных материалов (УМ), обладающих высокой селективностью к бензолу. В качестве таких УМ были выбраны адсорбенты следующих марок:

- 1) сибунит 987 П (ТУ 38-41561-98),
- 2) сибунит 809 П (ТУ 38-41561-98),
- 3) активный уголь ФАС-3 (ТУ6-16-28-1578-94),
- 4) активный уголь АЦБ (ТУ 6-16-28-1499-92).

Сибуниты получают в виде гранул из технического углерода путем пиролитического уплотнения с последующей парогазовой активацией и применяют в качестве основы для катализаторов. ФАС-3 производят в виде зерен округлой сфероидальной формы путем жидкостного формования синтетического мономера с последующими карбонизацией и парогазовой активацией гранул, применяют для сорбции благородных металлов из растворов и пульп, а также при очистке жидких сред в многоцикловых адсорбционных процессах. Для производства АЦБ модифицированный целлолигнин активируют парогазовой обработкой, назначение адсорбента – улавливание паров органических веществ [6,7]. Исходное сырье и способ получения обусловили различие пористой структуры УМ, основные параметры которой представлены в таблице [7].

Таблица. Параметры пористой структуры углеродных сорбентов [7]

Марка	Суммарный объём пор, см ³ /г	Предельный объём сорбционного пространства, см ³ /г	Объём		
			микропор, см ³ /г	мезопор, см ³ /г	макропор, см ³ /г
Сибунит	0.64-0.78	0.63-0.78	0.05-0.20	0.20-0.60	0.30-1.15
ФАС-3	1.10-1.40	0.25-0.80	0.33-0.40	0.30-0.36	0.01-0.02
АЦБ	0.79-0.92	0.58-0.73	0.42-0.47	0.16-0.26	0.17-0.19

Изотерма адсорбции бензола перечисленными сорбентами экспериментально получена весовым методом.

Как известно, адсорбционная емкость материала в эксикаторном методе определяется по балансу массы навески материала в бюксе до и после экспозиции при фиксированной концентрации адсорбата в воздухе. Главным вопросом, требующим решения, является обеспечение или определение равновесного относительного давления. Первоначально была сделана попытка рассчитать

равновесные концентрации теоретически, используя данные о давлении насыщенных паров бензола при температуре 293 К и уравнения Клайперона и Дальтона [1]. Однако результаты расчета представляли собой явно заниженные величины, поэтому предложен иной подход для экспериментальной оценки относительного давления бензола при равновесии. Первоначально измерили количество (массу m_s) бензола, испарившегося в пустом эксикаторе при экспозиции 18 часов. Данное количество в дальнейшем считали пропорциональным p_s . Затем в эксикатор помещали три образца УМ определенного вида (параллельные измерения) и бензол в открытой чаше, при этом масса бензола m_{0i} ($i=1\dots 7$, где $I=7$ – количество опытов с варьированием массы бензола) изменялась для каждого опыта, но не превышала значение m_s . После экспозиции определяли абсолютное увеличение массы навески материала Δm_j ($j=1\dots 3$, где $J=3$ – количество бюксов с навеской УМ, одновременно помещенных в эксикатор)

Равновесную адсорбционную емкость a_{ij} рассчитывали по уравнению:

$$a_i = \frac{\Delta m_i}{m_{0,UM}}, \quad (1)$$

где $m_{0,UM}$ – исходная масса навески регенерированного УМ перед экспозицией.

Равновесное относительное давление определяли из соотношения:

$$p/p_s = \frac{(m_{0i} - \sum_1^3 \Delta m_i)}{m_s} \quad (2)$$

Для определения максимальной емкости УМ при $p/p_s=1$ в эксикатор помещали бензол в количестве, значительно превышающем m_s . Далее изотерму $a=f(p/p_s)$ для каждого УМ строили графически и сравнивали с эталонной, полученной весовым методом. Расчет доверительного интервала для трех параллельных определений при достоверности 95% показал, что его значение находится в интервале 0,27 -1,92 % от среднего по выборке, а воспроизводимость результатов – 0,41 – 2,51 %.

Для обеспечения температуры 293К эксикатор помещали в термостатирующий шкаф. Термическую регенерацию адсорбента проводили сушильном шкафу при температуре 378 К.

Обсуждение результатов

Изотермы адсорбции паров бензола углеродными сорбентами, полученные экспериментально весовым и предлагаемым эксикаторным методами представлены на рисунке. Наиболее близкое совпадение результатов наблюдается для крупнопористых УМ - сибунитов: для материала 987П максимальное отклонение, составило 6,3 % (точку $p/p_s=1$ не рассматривали, т.к. данное значение находится вне области капиллярной конденсации, а следовательно не представляет интереса при изучении структуры УМ), для сибунита 809 П максимальное отклонение менее 7,8%.

При этом на начальном участке изотермы при $p/p_s < 0,2$ адсорбционная емкость, определенная эксикаторным методом, выше эталонной. В области мезопористой структуры, где, теоретически, начинается капиллярная конденсация, более высокие значения емкости получены весовым методом.

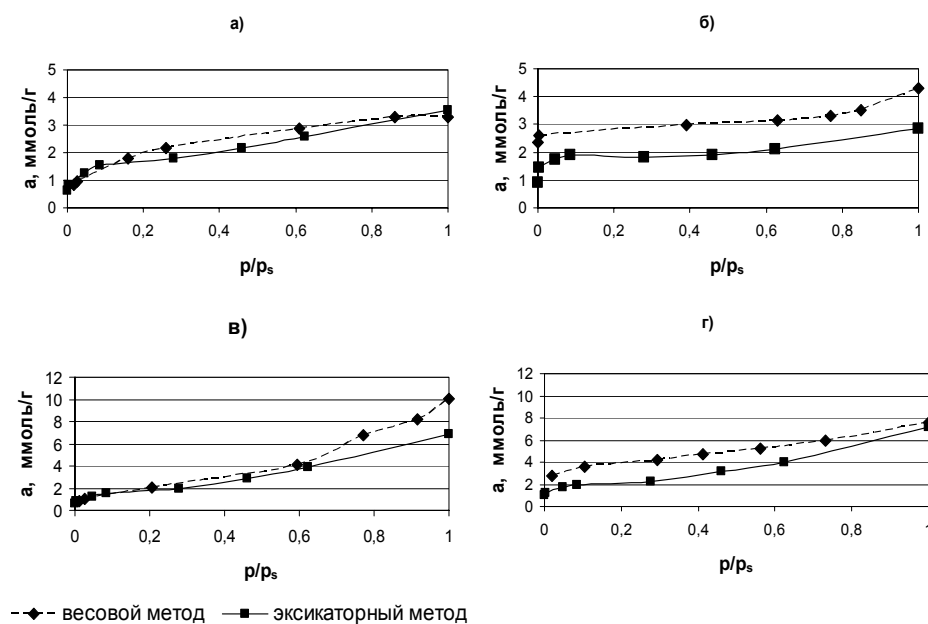


Рис. Изотермы адсорбции паров бензола, экспериментально определенные весовым и эксикаторным методами, на углеродных сорбентах: а - сибунит 809П; б - уголь ФАС3; в - сибунит 987П, г – уголь АЦБ

Для микропористых УМ марок ФАС-3 и АДБ относительное отклонение составило соответственно 32,3% и 26,6%, но при этом экспериментальная изотерма практически параллельно повторяет форму эталонной, т.е. можно предположить, что один и тот же адсорбционный объем материала был заполнен преадсорбированным веществом, и выбранный способ регенерации не обеспечил требуемую степень десорбции. Для угля ФАС этот объем составил $\approx 0,07 \text{ см}^3/\text{г}$, для угля АЦБ – $\approx 0,11 \text{ см}^3/\text{г}$. Очевидно, сушка не является эффективным методом десорбции из объема, доставляемого микропорами (указанный эффект наблюдался начиная с относительного давления, близкого к нулю). Для адсорбции в микропорах характерным является более высокое значение теплоты адсорбции (по принципу взаимодействия между молекулой абсорбата и соизмеримой с ней по размерам полостью поры этот вид сорбции называют абсорбцией), что обуславливает необходимость выбора более эффективного метода регенерации (термический, вакуумирования или комбинированного). Общий тренд эталонной и экспериментальной изотермы свидетельствует о потенциальной возможности использования предлагаемого метода для микропористых материалов.

Заключение

Показана возможность использования эксикаторного метода для экспериментального определения равновесной адсорбционной емкости гидрофобных адсорбционно-активных материалов по отношению к парам бензола во всем диапазоне относительного давления. Предложен упрощенный метод исследования параметров пористой структуры микропористых материалов.

Список литературы

1. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1983. 511 с.
2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 442 с.
3. Химия привитых поверхностных соединений (Под ред. Г.В. Лисичкина). М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. (Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой). М.: Изд-во НГУ, 1990. 318 с.
5. Вяхирев, Д.А., Шушунова А.Д. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1987. 335 с.
6. Мухин, В.М. Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. (Под общ. ред. А.В. Тарасова). М.: Metallurgia, 2000. 352 с.
7. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог (Под общ. ред. В.М. Мухина). М.: Издательский дом руда и металлы, 2003. 280 с.

Андрянцева Светлана Александровна – соискатель, асс. Кафедры «Строительные материалы», Липецкий государственный технический университет, Липецк, тел. 8(4742) 328083

Бондаренко Антонина Викторовна – к.х.н., доцент кафедры «Химическая технология», Липецкий государственный технический университет, Липецк

Петухова Галина Анатольевна – к.х.н., заведующая лабораторией синтеза и исследования сорбентов, учреждение Российской академии наук институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Andrijantseva Svetlana A. - competitor, junior member (assistant) of chair “building materials”, Lipetsk state engineering university, Lipetsk, e-mail: Fylhbzywrdf@mail.ru

Bondarenko Antonina V. – Candidate of Chemical Science, associate professor of chair “applied chemistry”, Lipetsk state engineering university, Lipetsk

Petuhova Galina A. – Candidate of Chemical Science, manageress laboratory synthesis and analysis of sorbents, of A.N. Frumkin institute of physical chemistry and electrochemistry of russian academy of sciences, Moscow