

## К ВОПРОСУ ОБ АДСОРБЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ

В. В. НАХАЛОВ, Н. Ф. СТАСЬ, Г. Г. САВЕЛЬЕВ,  
А. С. ГУЗЕНБЕРГ, А. М. РЯБКИН, Т. С. ГОРИНА

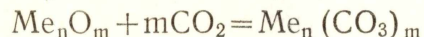
(Представлена научным семинаром кафедры общей и неорганической химии)

Количество материалов, используемых в качестве адсорбентов, непрерывно возрастает в связи с расширением областей их применения.

Тем не менее разработка адсорбентов с высокой емкостью, специфичностью, пригодных для многократного использования с периодической регенерацией является актуальной до настоящего времени. В этой связи для очистки газов от  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  перспективными являются окислы металлов.

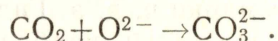
Первые работы по изучению адсорбции различных газов на окислах металлов были проведены А. Бентоном [1]. В дальнейшем адсорбцию на окислах металлов исследовал Гарнер с сотрудниками [2]. Для исследований выбирались в основном окислы, которые использовались в качестве катализаторов в различных химических процессах. Однако систематического изучения адсорбционных свойств большинства окислов не проведено.

Связывание  $\text{CO}_2$  окислом металла при химическом взаимодействии по реакции:



может протекать в довольно широком температурном интервале. Возможность химического взаимодействия  $\text{CO}_2$  с окислами металлов и регенерации адсорбентов путем термической диссоциации получающихся карбонатов подтверждается термодинамическими расчетами [3].

Для хемосорбции характерны высокая специфичность, большие значения теплот адсорбции и тенденция к необратимости. Теплоты хемосорбции, протекающей с образованием химических связей, значительно превышают теплоты физической адсорбции и приближаются к теплотам химических реакций. В отличие от угля и металлов окислы обладают двумя химически различными типами адсорбционных центров: это ионы металла и ионы кислорода. Ионы кислорода при адсорбции  $\text{CO}_2$  участвуют в образовании поверхностного карбоната по уравнению [4]:



Ионы металла также являются активными центрами адсорбции, но механизм процесса недостаточно изучен.

Хемосорбция углекислого газа поверхностью окисла металла может быть как обратимой, так и необратимой. Примером обратимой хемосорбции может служить хемосорбция  $\text{CO}_2$  на окиси никеля [5]. Двуокись углерода, хемосорбированная на окислах металлов, всегда десорбируется в

виде  $\text{CO}_2$ . Десорбция  $\text{CO}_2$  часто происходит и в том случае, если была проведена адсорбция  $\text{CO}$ .

Изучение адсорбции  $\text{CO}_2$  на окислах металлов проводилось с целью выяснения механизма процесса [6—10]. С помощью ИК-спектроскопии удалось выяснить, что при адсорбции на окислах металлов образуется несколько форм хемосорбированной  $\text{CO}_2$ , которые при определенных температурных условиях могут переходить одна в другую.

Для использования адсорбента в технологическом процессе важной характеристикой является емкость, т. е. количество газа, которое 1 г адсорбента в состоянии поглотить при определенных температуре и давлении. Такие сведения в литературе весьма малочисленны и относятся в основном к искусственным цеолитам. Адсорбционная емкость цеолитов при адсорбции  $\text{CO}_2$  в большинстве случаев невелика и составляет 10 мг/г [11] или несколько выше [12].

Проведенные расчеты по уравнениям химических реакций показывают, что с помощью хемосорбции  $\text{CO}_2$  на окислах металлов удалось бы достигнуть повышения адсорбционной емкости в 10÷100 раз. Результаты расчетов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Окисел	Адсорбционная емкость окисла, мг/г	
	рассчитанная	экспериментальная
BeO	1759	780
MgO	1092	1000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1295	750
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	869	300
MnO	620	360
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	830	132
CoO	587	330
NiO	589	230
CuO	553	41
ZnO	541	305
Ag <sub>2</sub> O	177	48
CdO	343	43
SnO	327	—
PbO	197	114
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94	—
TiO <sub>2</sub>	1102	39
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	726	21

Максимальной адсорбционной способностью должны обладать наиболее легкие окислы. Однако в связи с тем, что теория адсорбции еще недостаточно разработана, предсказать адсорбционную способность в реальных условиях не представляется возможным. Она может быть определена только экспериментально.

Нами была изучена адсорбция  $\text{CO}_2$  на 17 окислах, указанных в таблице. Для измерения величины адсорбции была использована автоматическая весовая установка на основе весов Мак-Бена. Окислы были получены путем термического разложения в вакууме карбонатов и гидроксидов соответствующих металлов. Синтез гидроксидов и карбонатов проводился из препаратов марки ч. д. а. Гидроксиды получали осаждением аммиаком из растворов солей, карбонаты осаждали карбонатом аммония [13, 14]. Навеска гидроксидов или карбоната составляла 25—100 мг. Окисел металла, полученный в вакууме при разложении гидроксидов или карбоната, охлаждался до комнатной температуры и термостатировался. Затем в реакционный сосуд с окислом из баллона через систему осушки напускался углекислый газ до атмосферного давления и газ пропускался с небольшой скоростью (0,5 л/мин). Запись изменения



веса адсорбента проводилась автоматически на диаграммной ленте самописца ЭПП-09. Изменение веса фиксировалось с точностью  $\pm 10^{-5}$  г.

Максимальные количества углекислого газа, адсорбированного на индивидуальных окислах, представлены в табл. 1.

Адсорбционная способность окислов металлов зависит от многих факторов: способа получения окисла, стехиометрического состава, предварительной обработки и др. Нами было замечено, что свежеприготовленные окислы имеют большую адсорбционную способность, чем окислы, длительное время хранившиеся при комнатной температуре. Окислы, полученные при более низких температурах, как правило, более активны. Для снижения температуры разложение карбонатов и гидроокисей проводилось в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. Из исследованных окислов наибольшей адсорбционной способностью обладает окись магния 1000 мг/г, что близко к расчетной величине. Окислы бериллия и алюминия по расчетам должны обладать более высокой адсорбционной емкостью, но их не удалось полностью активировать. Два окисла SnO и  $Bi_2O_3$  адсорбируют сухой  $CO_2$  в ничтожных количествах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Venton, Amer. Chem. Soc., 45, 887, 1923.
2. W. E. Garner, T. J. Ward. Chem. Soc., 857, 1939.
3. Н. Ф. Стась, В. В. Нахалов, Г. Г. Савельев, А. С. Гузенберг, А. М. Рябкин. Настоящий сборник.
4. W. E. Garner. J. Chem. Soc., 1239, 1947.
5. Б. Трепнел. Хемосорбция. М., ИЛ, 1958.
6. Л. Литтл. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., «Мир», 1967.
7. F. H. Taylor, C. H. Amberg, J. Canad. Chem., 39, 535, 1961.
8. J. C. Gates, J. Phys. Chem., 65, 746, 1961.
9. L. H. Little, C. H. Amberg, J. Canad. Chem., 40, 1997, 1962.
10. О. В. Крылов, З. А. Маркова, И. И. Третьяков, И. Е. Афонина. «Кинетика и катализ», 6, 1, 1965.
11. С. С. Хвощев и др. ЖФХ, т. 42, № 1, 171, 1968.
12. Е. П. Абакумов, А. С. Гузенберг, А. М. Рябкин, Г. Г. Савельев. Известия ТПИ, т. 251, 238, Томск, Изд-во ТГУ, 1970.
13. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. «Чистые химические реактивы», М., Госхимиздат, 1955.
14. Н. Г. Ключников. Руководство по неорганическому синтезу. М.-Л., Госхимиздат, 1953.