

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

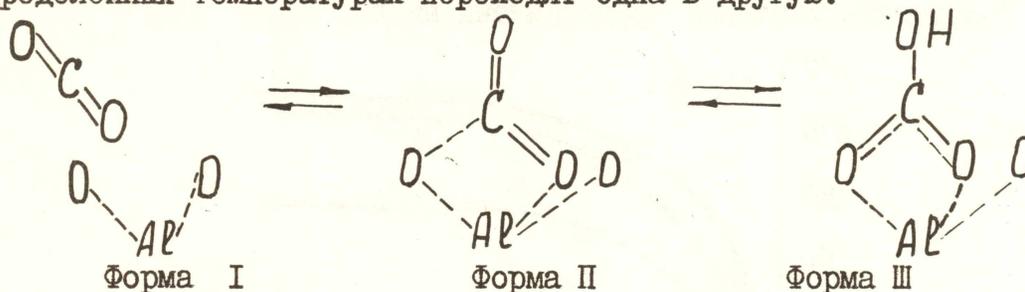
В.В.Нахалов, Н.Ф.Стась, Г.Г.Савельев

(Представлена научным семинаром кафедры
общей и неорганической химии)

Окись алюминия хорошо поглощает углекислый газ [1], поэтому она может быть использована в качестве регенерируемого адсорбента для очистки газов от CO_2 .

Активную окись алюминия получают термическим разложением гидроокиси. В зависимости от условий дегидратации поверхность адсорбента получается химически неоднородной [2]. Вследствие этого, процессы хемосорбции в зависимости от степени дегидратации протекают по-разному.

Изучая ИК-спектры молекул CO_2 , адсорбированных на Al_2O_3 , Финк [3] идентифицировал четыре формы хемосорбции, которые при определенных температурах переходят одна в другую:



Форма I представляет собой случай слабо связанных молекул CO_2 , которые почти полностью удаляются при комнатной температуре путем вакуумирования. Форма II образуется за счет связывания молекул CO_2 ионами Al^{+3} и смежными ионами кислорода, однако связь непрочная, и углекислый газ в этом случае большей частью также может быть десорбирован вакуумированием. Форма III является доминирующей при комнатной температуре; она образуется с участием групп OH^- , которые всегда присутствуют на поверхности дегидратиро-

ванных окислов [4].

Переход формы II в форму III при комнатной температуре в начальный момент идет с большой скоростью, однако состояние равновесия устанавливается лишь после многих часов, форма III устойчива до 325°C при давлении CO₂ 60 мм рт.ст. и до 200°C – в вакууме 10⁻⁵ мм рт.ст.

Форма IV – поверхностный карбонат алюминия образуется при температуре выше 200°C. Этот факт особенно интересен потому, что нормальный карбонат алюминия в обычных условиях не известен.

Для изучения хемосорбции CO₂ на окиси алюминия мы использовали установку на основе весов Мак-Бэна с автоматической записью изменения веса [5].

Гидроокись алюминия была получена из $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ по обычной методике [6]. Образец гидроокиси алюминия, тщательно растертый в ступке, в количестве 50–100 мг помещался в реакционный сосуд и вакуумировался при комнатной температуре до давления 10⁻³ мм рт.ст.

Разложение проводилось в неизотермических условиях со скоростью нагрева 10–15° в минуту в вакууме 10⁻³ ± 10⁻⁴ мм рт.ст. Нагревание проводилось до 300°C; при этой температуре образец выдерживался до постоянного веса.

Для изучения зависимости адсорбционной емкости окиси алюминия от давления CO₂ и температуры нами были сняты изотермы адсорбции при температурах 20, 50 и 80°C (постоянство температуры поддерживалось с точностью ± 0,4°).

Полученные изотермы представлены на рис. I.

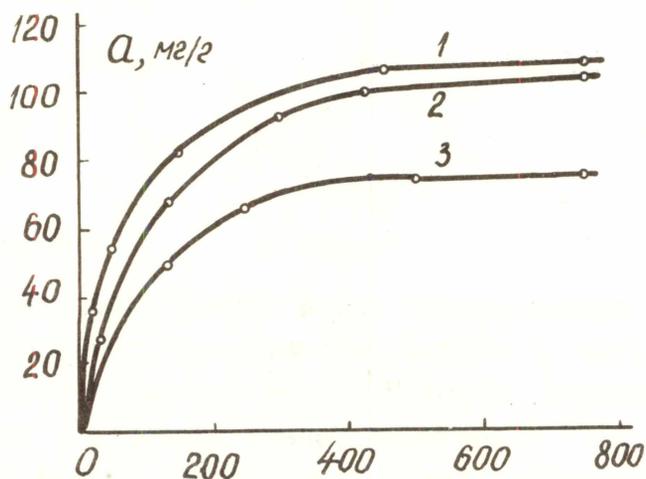


Рис. I Изотермы адсорбции CO₂ на окиси алюминия; 1 – 80°C, 2 – 50°C, 3 – 20°C.

Изотермы имеют типичную Лэнгмюровскую форму: с повышением давления CO_2 величина адсорбции сначала резко, а затем все более медленно возрастает. При 760 мм рт.ст. адсорбционная емкость составляет 76 мг/г при 20°C ; с повышением температуры до 80°C адсорбционная емкость возрастает до 108 мг/г.

Расчетами по методу Рогинского [7] установлено, что результаты экспериментов дают линейную зависимость в координатах $P/a - f(P)$. Это указывает на то, что изотермы действительно описываются уравнением Лэнгмюра

$$a = a_m \cdot \frac{bP}{1 + bP},$$

где a – количество адсорбированного углекислого газа,

P – парциальное давление CO_2 ,

a_m и b – константы, равные для 20° соответственно 84,8 и 0,0119.

Кроме того, по методу Рогинского вычислены изотермические теплоты адсорбции при 20° и 50°C , соответствующие половинному поглощению.

Полученные значения (2090 и 2410 кал/моль соответственно) указывают, что адсорбция CO_2 на Al_2O_3 при этих условиях является слабо активированной.

Применяя к полученным изотермам уравнение Клаузиуса – Клапейрона [7]

$$Q = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{P_1}{P_2},$$

где Q – изотермическая теплота адсорбции;

P_1 и P_2 – равновесные давления для одного и того же количества адсорбированного газа при температурах T_1 и T_2 , мы определили теплоты адсорбции CO_2 на Al_2O_3 в зависимости от степени заполнения θ .

Полученные (в кал/моль) результаты представлены ниже:

θ	Q	θ	Q
0,05	8350	0,33	3425
0,08	6970	0,41	3230
0,10	5260	0,50	2336
0,17	5260	0,58	2306
0,21	4080	0,62	2170
0,25	3865	0,66	1572

Результаты расчетов теплоты адсорбции по методу Клаузиуса-Клапейрона и методу Рогинского ($\theta = 0,5$) хорошо согласуются. Численные значения теплот адсорбции указывают, с одной стороны, на неоднородность поверхности адсорбента и, с другой стороны, на слабо активированный механизм связывания CO_2 .

Кинетические кривые хемосорбции CO_2 на окиси алюминия при 20°C представлены на рисунке 2, из которого видно, что скорость хемосорбции наиболее велика в начальный момент: за 30 минут адсорбируется примерно 50% углекислого газа от равновесного количества, а равновесие достигается за 8–10 часов. Очевидно, для работы адсорбента в реальных условиях представляет интерес начальный участок кинетической кривой.

Наряду с адсорбционной емкостью и кинетикой процесса, в случае регенерируемых поглотителей большое значение имеет стадия регенерирования.

Нами были проведены эксперименты по вакуумной и термовакуумной регенерации на одном и том же образце окиси алюминия. В первом случае адсорбент регенерировался через два часа после начала адсорбции. При этом путем вакуумной регенерации при давлении 10^{-3} – 10^{-4} мм рт.ст. до постоянного веса удаляется 42,4% хемосорбированной двуокиси углерода. Термовакуумная регенерация при постепенном нагреве до 300°C позволяет удалять 96,6% поглощенной CO_2 .

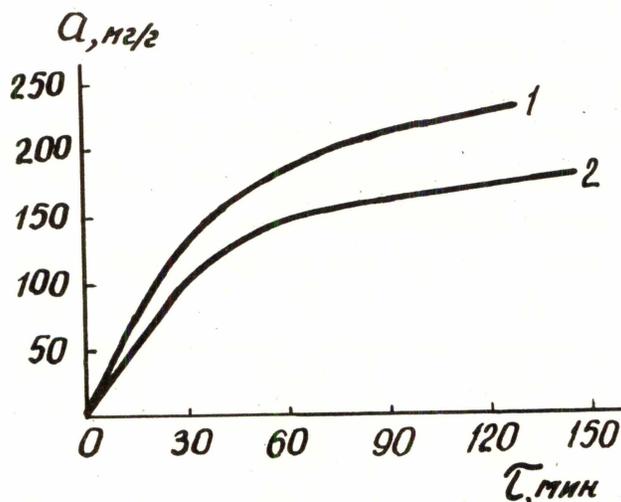


Рис. 2 Кинетика адсорбции углекислого газа на окиси алюминия;
1 – на свежеприготовленном образце,
2 – после регенерации.

Во втором случае регенерация проводилась через 14 часов после начала адсорбции. В этом случае при вакуумировании десорбируется только 18% хемосорбированной двуокиси углерода. При последующей термовакуумной регенерации при тех же самых условиях ($p = 10^{-3} - 10^{-4}$ мм рт.ст., $T = 300^{\circ}\text{C}$) количество удаленного углекислого газа возрастает до 61%.

Результаты экспериментов по десорбции можно объяснить, исходя из представлений Финка о наличии нескольких форм хемосорбции CO_2 на окиси алюминия.

Вероятно, в случае, когда десорбция проводится через 2 часа, преобладающей формой адсорбции CO_2 была форма II. В случае, когда регенерация проводится через 14 часов, форма II, по-видимому, переходит в более устойчивую форму III и поэтому количество десорбированной CO_2 уменьшается в 2,4 раза (с 42,4% до 17,9%).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Tuul, " J. Phys. Chem.", 66, N9, 1736, 1962.
2. P. Fink, " Z. Chem.", 7, 284, 1967.
3. P. Fink, " Z. Chem.", 7, 324, 1967.
4. S. J. Gregg, J. D. Ramsay, " J. Phys. Chem.", 73, 1243, 1969.
5. Г. Г. Савельев, В. В. Бордачев. Изв. ТПИ, 176, 147, 1970.
6. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, М., 1955.
7. Л. С. Харитоновна. Методы определения теплоты адсорбции на металлах. М., 1968.