

**ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

А.В. Ливанова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Научный консультант: С.И. Решетников

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: truelivanova@mail.ru

**INFLUENCE OF ALKALINE MODIFICATION ON ADSORPTION
PROPERTIES OF ALUMINUM OXIDE**

A.V. Livanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina,

Scientific consultant: S.I. Reshetnikov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: truelivanova@mail.ru

***Abstract.** In this work the adsorption capacity of samples A-2-9C, A-2-Na-9C, A-2-K-9C was studied. It was found that alkaline modification leads to an increase in the efficiency of aluminum oxide dehydrators.*

Введение. При разработке конструкции адсорбционной установки для любого из используемых адсорбционных процессов требуется задание параметров при проектировании, что приводит к необходимости определения адсорбционного равновесия в системе и кинетики поглощения адсорбентом вещества, подлежащего удалению. Целью работы являлось получение фундаментальных данных по адсорбции паров воды, необходимых для конструирования и оптимизации реальных адсорбционных устройств, а также оценка производительности алюмооксидных адсорбентов, модифицированных щелочными катионами, при удалении воды из газообразного потока при комнатной температуре.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования являлись 3 образца на основе псевдобемита, синтезированные центробежной термической активацией гидраргиллита с его последующей гидратацией в мягких условиях (А-2 – исходный образец, А-2-На и А-2-К, модифицированные ионами Na и K соответственно. Данные образцы подвергли 9 циклам адсорбции-регенерации на пилотной 2-х реакторной адсорбционной установке в ходе тестирования на способность к водопоглощению при давлении 30 атм [1]. В результате проведенных испытаний состояние поверхности образцов А-2-9С, А-2-На-9С, А-2-К-9С стабилизировалось, и они были использованы для дальнейшего изучения адсорбционных характеристик при давлении близком к атмосферному на адсорбционной установке с применением кварцевых весов Мак-Бена-Бакра, описанной в работе [2]. Образцы алюмооксидных осушителей представляют собой смешанные фазы оксида алюминия ($\gamma+\eta$)- Al_2O_3 с незначительным содержанием псевдобемита [3]. Модифицированные образцы содержат в своем составе 2 масс. % модифицирующего агента.

Результаты и их обсуждение. Изотермы адсорбции азота при относительных давлениях 0,05-0,3 описываются уравнением БЭТ. Данные изотермы относятся к изотермам IV типа, согласно

классификации ИЮПАК, с первоначально резким подъемом при низком относительном давлении и постепенным возрастанием величины адсорбции с повышением давления (рис. 1). В диапазоне относительных давлений выше 40 %, на изотермах адсорбции-десорбции наблюдался ярко выраженный гистерезис, указывающий на пористый характер поверхности исследуемых образцов. Из экспериментальных данных (рис. 2, табл. 1) видно, что адсорбционная емкость (a) у образца А-2-К-9С самая большая, несколько ниже a для А-2-На-9С. У образца А-2-9С a имеет самое низкое значение.

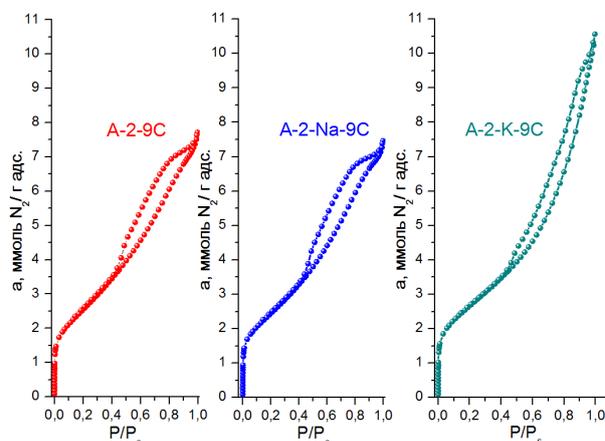


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на исследуемых образцах после циклических испытаний

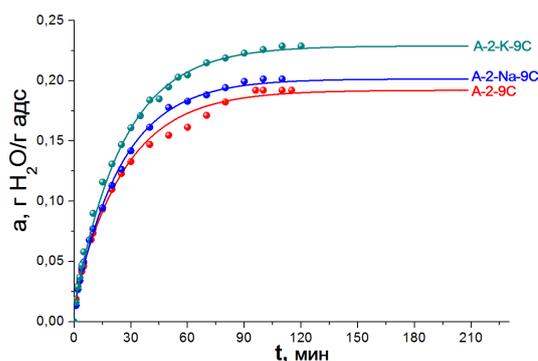


Рис. 2. Кинетика адсорбции паров воды на исследуемых образцах при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точки – экспериментальные данные, линии – рассчитанные по уравнению Глюкауфа значения)

Экспериментальные кинетические кривые были проанализированы с использованием математической модели, предложенной Глюкауфом, применяемой для процессов поглощения паров воды поверхностью гидрофильных адсорбентов [2]. При проведении адсорбции водяного пара в изотермических условиях при постоянном парциальном давлении (P_0) кинетика поглощения паров воды на оксиде алюминия (рис. 1) хорошо описывается уравнением, приведенным в [4]:

$$\frac{a}{a_m} = 1 - e^{-Kt} \quad (1)$$

где $a(t)$ - количество воды, адсорбированной в момент времени t на предварительно отреннированном адсорбенте; a_m - равновесная адсорбционная способность воды при P_0 и температуре T ; K - константа скорости, мин^{-1} ; t - время, мин. Как видно из таблицы 2, для изученных образцов константа скорости адсорбции меняется симбатно величине их адсорбционной емкости.

Таблица 1

Значения констант скорости из уравнения (1) для образцов для исследуемых образцов

Образец	a_m , г/г адсорбента	K , мин^{-1}	C_m	RT/E
А-2-9С	0,192	0,032	0,211	1,2951
А-2-На-9С	0,204	0,039	0,174	1,1426
А-2-К-9С	0,229	0,039	0,195	1,4376

Уравнение Дубинина-Астахова наиболее широко используется для описания адсорбции паров на пористых адсорбентах [5]. Экспериментальные изотермы (рис. 3) хорошо описываются данным уравнением:

$$a = C_m \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{E} \ln(P_s/P) \right]^m \right\}, \quad (2)$$

где a – количество адсорбированного вещества; C_m – емкость адсорбента при насыщении; R – универсальная газовая постоянная; E – характеристическая энергия адсорбции; T – температура; m – параметр, характеризующий энергетическую однородность адсорбента; P – давление водяного пара в потоке аргона; P_s – давление насыщенного водяного пара при данной температуре. В данном случае параметр $m = 1$.

При данном значении параметра $m=1$ вид уравнения совпадает с уравнением изотермы Френдлиха. Сравнение результатов расчета по уравнению (2) с экспериментальными данными, представленными на рисунке 3, показывает, что данное уравнение достаточно хорошо описывает полученные экспериментальные данные.

Заключение. В результате исследований выявлено, что наибольшей относительной скоростью адсорбции обладает образец А-2-К-9С. Адсорбционная емкость образцов, модифицированных натрием и калием, выше, чем у исходного образца. Следовательно, щелочное модифицирование приводит к увеличению эффективности алюмооксидных осушителей.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение №14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зотов Р.А., Исупова Л.А., Данилевич В.В., Бабина А.А., Синельников А.Н., Мещеряков Е.П., Курзина И.А. Динамическая емкость при повышенном давлении осушителей на основе модифицированного оксида алюминия // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16. – № 5. – С. 6-13.
2. Решетников С.И., Ливанова А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Исупова Л.А. Кинетические закономерности адсорбции на алюмооксидных осушителях, допированных катионами щелочных металлов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 11. – С. 1451-1457.
3. Livanova A., Meshcheryakov E., Reshetnikov S., Kurzina I. Study of water vapour adsorption kinetics on aluminium oxide materials // AIP Conf. Proc. – 2017. – 1899. – 020018-1–020018-6.
4. Sircar S., Rao M. B., Golden T.C. Drying of gases and liquids by activated alumina // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1996. – V. 99 – P. 629-646.
5. Duong D.Do. Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics // Imperial College Press. – 1998. V. 2. P. 888.

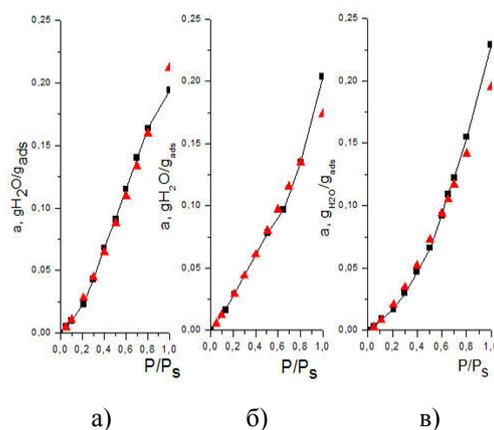


Рис. 3. Экспериментальные (—■—) и рассчитанные по уравнению (2) (▲) изотермы адсорбции паров воды Al_2O_3 при 25 °С: А-2-9С (а), А-2-Na-9С (б), А-2-К-9С (в)