

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ И НАНОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ АНТРАЦИТОВ КУЗБАССА

*А. В. Бervено^{а, б, 1}, В. П. Бervено^б, М. А. Бондаренко^{а, б, в},
Е. О. Пенцак^{б, в}, С. Ю. Лырицкий^б*

^а Институт углекислоты и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, Россия

^б Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^в Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

Исследованы основные закономерности формирования нанотекстуры и структуры углеродных пористых материалов и образование пор в антрацитах Кузбасса. В статье рассматриваются основные моменты получения углеродных сорбентов для эффективного разделения газов, таких как метан и гелий, водород и монооксид углерода. Изучение полученных из углей Кузбасса сорбентов проводили с помощью газовой хроматографии, электронного растрового сканирующего микроскопа с анализатором элементного состава, сорбиметрии и газовой пориметрии. Данные из соответствующей литературы о размере пор и ассоциатов нанофрагментов сопоставляли с шириной пор, размером входных окон в моделях нанофрагментов углеродных молекулярных сит, которые оценивали с помощью квантово-химического моделирования в полуэмпирической программе PM3 в пакете MOPAC. В результате показано, что углеродные молекулярные сита применяют для выделения водорода из смеси газов, и приведены основные характеристики полученных сорбентов.

Main regularities in the formation of nanotexture and structure of carbon porous materials and development of pores in Kuzbass anthracites were considered. Basic principles of the production of carbon sorbents for efficient separation of gases such as methane and helium, hydrogen and carbon monoxide, were studied. Sorbents produced from Kuzbass coals were analyzed with the help of gas chromatography, SEM with element analyzer, sorpometry, and gas porometry. The literature data on the size of pore and associates of nanofragments were compared to the width of pores and size of entrance windows in models of CMS (carbon molecular sieve) nanofragments, which were estimated with the help of quantum chemical modeling in MOPAC/PM3 semiempirical program. The work resulted in the production of carbon molecular sieves for extraction of hydrogen from gas mixtures and in obtaining the data on the main characteristics of sorbents produced.

PACS: 81.05.V-

Пористые углеродные материалы — сорбенты — человечество использует на протяжении многих столетий. Углеродные молекулярные сита (УМС) применяются для очистки воздуха, разделения газов (воздуха на O₂ и N₂; синтез-газа на H₂ и CO, природного газа на метан и гелий). Элементарные нанотекстурные фрагменты УМС являются ассоциатами молекул аренов. В России производства УМС нет. Для устойчивого получения

¹E-mail: bav53@list.ru

УМС с требуемыми свойствами необходимо знание закономерностей формирования их нанотекстуры, а также связи ее характеристик с сорбционными, кинетическими свойствами. В ИХТТМХ СО РАН разработаны научные основы получения УМС с заданными свойствами.

Эффективность разделения газов в углеродных молекулярных ситах определяется шириной щелевых пор, размером молекул аренов, боковые поверхности которых являются стенками пор в элементарных нанотекстурных фрагментах — ассоциатах молекул аренов [1]. Окислительная активация исходных углеродных материалов с получением УМС происходит за счет выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из трех молекул (для каменноугольного пека) и выгорания средней молекулы в ассоциатах из семи молекул (для антрацита) — элементарных наноструктурных фрагментов матрицы исходных углеродных материалов [1]. Для анализа полученных сорбентов мы исследовали зависимость их сорбционных свойств от степени обгара антрацита (убыли массы).

Цель работы состояла в изучении состава, сорбционных свойств и распределении микропор по размерам в УМС из кузбасского антрацита. Объектом исследования являлся наноструктурированный ультрамикропористый материал из антрацитов Кузбасса, с разной степенью обгара, окисленный в естественных условиях.

Сорбционные свойства УМС анализировали на основе данных адсорбционной хроматографии H_2 , CO , He , O_2 и N_2 . Полученные результаты сопоставляли с шириной пор, размером входных окон в моделях нанофрагментов УМС, которые оценивали с помощью квантово-химического моделирования в полуэмпирической программе РМЗ в пакете МОРАС. Состав функциональных групп изучался по ИК-спектрам. Размеры элементарных текстурных фрагментов УМС оценивали на основе данных по рассеянию и дифракции рентгеновских лучей. Анализ структуры и состава проводили на электронном растровом сканирующем микроскопе с анализатором. Площадь поверхности, распределение микропор по размерам и их средний размер в УМС анализировали на поромере «Термосорб».

Были изучены УМС из антрацита (зольность 2,5 %), полученные при разных температурах активации, с разной степенью обгара. По ИК-спектрам наблюдали обгар углеродного материала и сопутствующее появление ОН-групп при окислительной активации и увеличения их количества.

Установлено, что сорбционная емкость полученных сорбентов увеличивается до обгара около 36,6 %, затем остается постоянной — для метанола, незначительно уменьшается — для воды и бензола в образцах с обгаром около 41 % и далее с обгаром существенно уменьшается — это свидетельствует о схлопывании образующихся при этом микропор. На микрофотографиях образцов угля с обгаром 36,6 и 41,3 % видно, что их текстура сохраняется подобной исходным образцам (рис. 1).

Постоянство размеров частиц с обгаром до 36,6 и до 41,3 % свидетельствует о формировании пор внутри частиц и об отсутствии поверхностного обгара. Текстура поверхности образцов с обгаром 51 и 60 % свидетельствует об обгаре их с поверхности.

Молекулярно-ситовые свойства присущи образцам с обгаром около 36 %: метанол за сутки сорбируется в них почти до максимальной емкости — 15,2 % (при максимальной 15,4 %). Вода при этом сорбируется только до 13,7 % (при максимальной емкости — 16,5 %). Бензол — до 16,4 % (при максимальной емкости 18,2 %). Усадка в образцах с обгаром более 36,6 % сопровождается разрушением частиц антрацита [2].

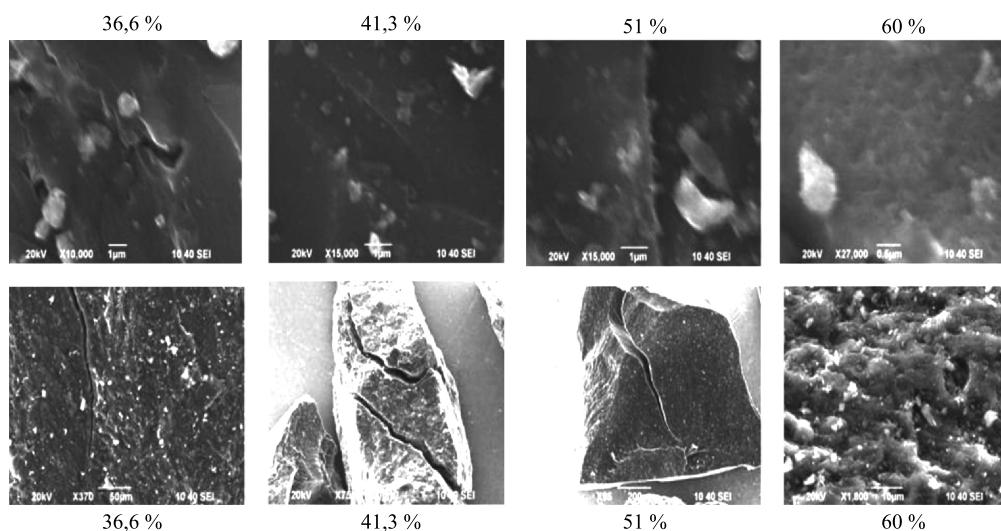


Рис. 1. Текстура поверхности образцов антрацита с обгаром 36,6, 41,3, 51 и 60 %

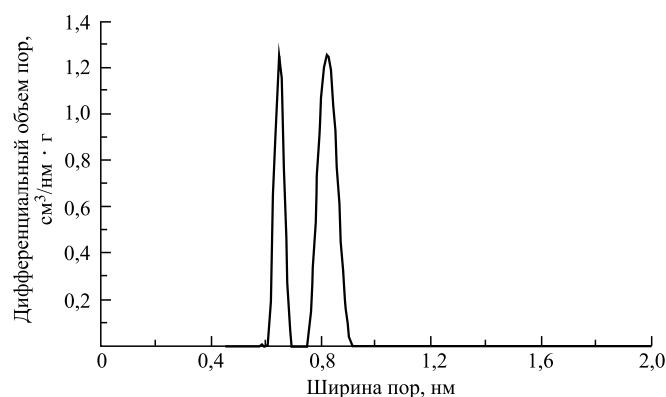


Рис. 2. Распределение пор по размерам в образце активированного угля из антрацита с обгаром около 15 % (по адсорбции водорода при 77 К)

Из антрацита с обгаром около 15 % получено УМС с весьма узким распределением пор по размерам (рис. 2).

Как видно из полученных данных, углеродный сорбент имеет поры двух видов — размером около 0,65 и 0,85 нм. Объем больших пор приблизительно в два раза больше, чем узких. Суммарная площадь поверхности сорбента $S = 408,4 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность мезопор — $S_{\text{ме}} = 52,3 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор — $V_{\text{ми}} = 0,154 \text{ см}^3/\text{г}$, среднеквадратичное отклонение — 2,4 %. Это объясняется наличием двух видов нанотекстурных фрагментов в исходном углеродном материале.

По данным газовой хроматографии, установлено, что наилучшее разделение CO/H_2 характерно для образца сорбента с обгаром около 7 %. Это говорит о соответствии размеров пор в УМС и молекул монооксида углерода — 0,27 нм (табл. 1).

Таблица 1

Степень обгара, %	K_p CO/H ₂
8	15
6	19
12	9
10	10
5	20

Таблица 2

Газ/образец	Удельный удерживаемый объем газов $V_{уд}$, мл/г		
	Обгар 8,6 %, 0,125–0,3 мм	Обгар 6,5 %, 0,125–0,3 мм	Обгар 12,2 %, 0,125–0,5 мм
Азот	229,7	203,17	116,7
Кислород	235,2	195	111,5
Метан	1015,2	1013,5	572,7
Водород	25,2	16,3	19,83
СО	384,5	308,8	180,85

Образцам с обгаром 6,5–8,5 % свойственна наибольшая сорбция метана по сравнению с другими (табл. 2).

Таким образом, синтезированы образцы нанопористых УМС, эффективных в разделении СО и водорода, концентрировании метана. Суммарная площадь поверхности сорбента $S = 408,4 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность мезопор — $S_{ме} = 52,3 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор — $V_{ми} = 0,154 \text{ см}^3/\text{г}$. Размер пор — 0,65 и 0,85 нм. Исследованы сорбционные свойства полученных углеродных сорбентов, изучены структурные характеристики, установлен элементный состав этих углеродных микропористых материалов. Подобраны оптимальные условия синтеза УМС из каменноугольного сырья — антрацитов Кузбасса и каменноугольного пекового волокна. Установлено, что наибольшая сорбционная емкость по монооксиду углерода и метану характерна для УМС, полученных при степени обгара до 10 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бервено А. В., Бервено В. П.* // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 189–192.
2. *Бервено А. В., Бервено В. П.* Исследование сорбционно-кинетических свойств углеродных молекулярных сит // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45, № 4. С. 411–414.