

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ УЛЬТРАМИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

Бервено А. В.

Кемеровский филиал института химии твёрдого тела и механохимии, СО РАН
Кемеровский государственный университет

Разработка новых эффективных методов выделения, очистки и транспортировки безуглеродного топлива - водорода жёстко диктуется парниковыми проблемами планеты.

Для экологически чистых методов извлечения водорода из водородсодержащих газовых смесей (синтез-газ, попутные газы нефтехимии и др.) необходимо использование безопасных технологий с низким энергопотреблением. Быстрое развитие промышленности и транспортного сектора привело к интенсивному возрастанию энергопотребления. Сегодня большинство энергетических систем основано на потреблении нефти, природного газа и угля, которые не являются возобновляемыми источниками энергии, к тому же их использование ведет к большому выбросу CO₂ в атмосферу. Одним из таких возобновляемых источников является водород, он производится в больших количествах (около 50 млн. тонн в год) в процессах нефтехимии, нефтепереработки и др.

Выделение и очистка водорода из многокомпонентных смесей может быть осуществлена стандартными технологиями, применяемыми в промышленности. К ним можно отнести криогенную, абсорбционную, адсорбционную и мембранную технологии.

Несмотря на большое количество адсорбентов для разделения газов, весь массив коммерчески доступных адсорбентов можно разделить на три основных класса: (1) мезопористые и микропористые активные угли с нейтральным зарядом поверхности, (2) мезопористые и микропористые силикагели со слабым зарядом поверхности, (3) микропористые цеолиты с сильным зарядом поверхности. Адсорбция газовых компонентов смеси на таких адсорбентах, определяется несколькими факторами, наиболее важными из которых являются летучесть, полярность, молекулярная масса адсорбируемых молекул. Сильно-летучие компоненты с низкой полярностью, такие как водород и гелий, практически не адсорбируются по сравнению с другими молекулами, так как у них не возникает

электростатических взаимодействий с поверхностью адсорбента. За счёт этого возможно их эффективное выделение из смесей газов.

Углеродные молекулярные сита – это достаточно новый класс материалов, обладающих во многом уникальными характеристиками. Синтез углеродных молекулярных сит из углеродного материала условно можно разделить на процессы получения из ископаемых углей - каменноугольного пека, тощего и жирного угля, антрацита, углеродных волокон, коксов, торфа, а также из углей растительного происхождения (уголь из кокосовой скорлупы, скорлупы грецкого ореха, вишнёвых и персиковых косточек, а также сосны, и др.)

Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для разделения газов (O₂, N₂ из воздуха; водород, СО из синтез-газа), а также как носители катализаторов. Кроме того, УМС используются как адсорбент в установках короткоциклового безнагревной адсорбции. Для устойчивого получения УМС с требуемыми свойствами необходимо знание особенностей формирования их текстуры, а также связи её характеристик с сорбционными, кинетическими 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 (ЭНТФ) – ассоциатах молекул аренов. Кроме того, большое влияние оказывают электронно-обменные свойства УМС, так как доказано, что адсорбция может усиливаться за счёт электростатических сил, возникающих между адсорбентом и адсорбирующимися молекулами [1]. Окислительная активация исходных углеродных материалов с получением углеродных молекулярных сит происходит за счёт выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из трёх молекул (для каменноугольного пека и жирного угля) и выгорание средней молекулы в ассоциатах из семи молекул (для антраци-

та) – элементарных наноструктурных фрагментов матрицы исходных углеродных материалов.

Цель работы – выяснить зависимость сорбционных свойств полученных углеродных ультрамикропористых материалов от температуры получения микро- и мезопористого углеродного материала и времени активации антрацита, проанализировать элементный состав, изучить изменение поверхности антрацита в процессе его активации – термической обработки на воздухе.

Объектом исследования являются углеродные ультрамикропористые материалы из антрацита, активированные в воздухе при 165 (УМС165), 225 и при 3300С, с разной степенью обгара, а также исходный антрацит (зольность составила 2,5%).

Состав функциональных групп изучался по ИК-спектрам. Структуру и нанотекстуру, элементный состав полученных углеродных молекулярных сит исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа и энергодисперсионного спектрометра.

Таблица 1 – Элементный состав исходного просушенного при 1200С антрацита

Элемент	Массовые %
С	97.16
О	2.36
Примеси (S, Al, Cu, K и др.)	0.48

Для изучения пористости использовали сорбцию в УМС бензола, воды, метанола. Анализ изменения потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул – стенок пор окисленных и восстановленных УМС, а также для изучения изменения ширины пор данных углеродных молекулярных сит с нанофрагментами из 3-х, 5-ти и 7-ми молекул, проводили с помощью квантово-химического моделирования в полуэмпирической программе PM-3 в пакете MOPAC, а также с помощью программы Hyperchem.

В результате работы были изучены углеродные микропористые и мезопористые материалы из антрацита, полученные при разных температурах окисления, с разной степенью обгара. По данным ИК-спектроскопии, при окислении наблюдается удаление алифатических и образование кислородсодержащих, в основном ОН-групп.

Образование пор в антраците можно

объяснить с помощью расчетов электронной плотности на моделях коронена.

По литературным данным в антраците существует упорядоченная структура ароматических молекул, механизм образования микропор при активации антрацита на воздухе становится понятен, если попробовать просчитать эти процессы с помощью квантово-химического моделирования, с учётом электронной плотности ароматических молекул [2]. По данным рентгеноструктурного и элементного анализа можно в качестве модели молекулы в ассоциате, взять коронен. Так для ассоциата из 3-х таких молекул на средней молекуле сконцентрирован заряд в 6-7 раз больший, чем на стенках пор – крайних короненов, благодаря чему она активно взаимодействует с кислородом и выгорает при повышении температуры. При активации исходного просушенного антрацита при температуре до 3500С его масса сначала немного увеличивается, что говорит о появлении ОН-групп на ароматических молекулах, потом немного уменьшается – это изменение массы даёт информацию о выгорании алифатических молекул, имеющихся в антраците, что также подтверждается на ИК-спектрах, при следующем повышении температуры происходит образование кислородных мостиков, а при дальнейшем увеличении температуры масса антрацита начинает уменьшаться быстрее – понятно, что при окислении начинается образование пор в углеродном материале (выгорание средней молекулы семислойного ассоциата в антраците) [3]. По дериватограмме, полученной на дериватографе «Дрон», выяснили, что антрацит начинает тление – горение с поверхности материала при температуре выше 4500С, а при дальнейшем повышении температуры полностью сгорает до золы. По данным элементного анализа видно, что содержание кислорода в активированном антраците постоянно увеличивается при повышении температуры.

Установлено, что сорбционная ёмкость полученных сорбентов увеличивается до обгара около 36,6%, затем остаётся постоянной – для метанола, незначительно уменьшается – для воды и бензола в образцах с обгаром около 41%, и далее с обгаром существенно уменьшается – идёт усадка матрицы сорбента и схлопывание образовавшихся пор. Молекулярно-ситовые свойства присущи образцам с обгаром около 36%: метанол за сутки сорбируется в них почти до максимальной ёмкости – 15,2% (при максимальной 15,4%). Вода при этом сорбируется только до

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ УЛЬТРАМИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

13,7% (при максимальной емкости – 16,5%). Бензол – до 16,4% (при максимальной емкости 18,2%). В результате дальнейшей термообработки значительно измельчен уголь с обгаром около 56 и 60%.

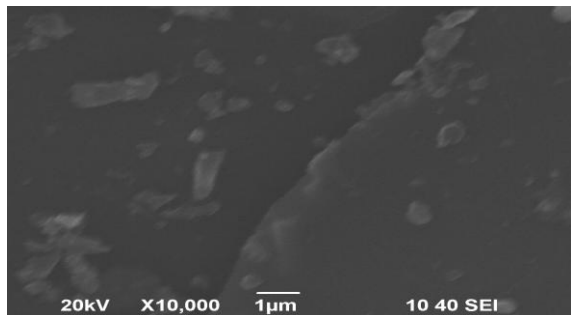


Рисунок 1 –Текстура исходного антрацита

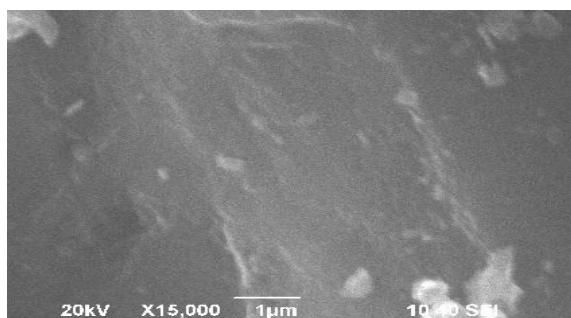


Рисунок 2 –Текстура полученных УМС, обгар 10%

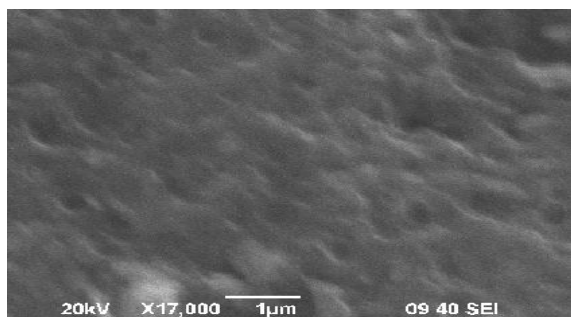


Рисунок 3 –Текстура полученных УМС, обгар 40%

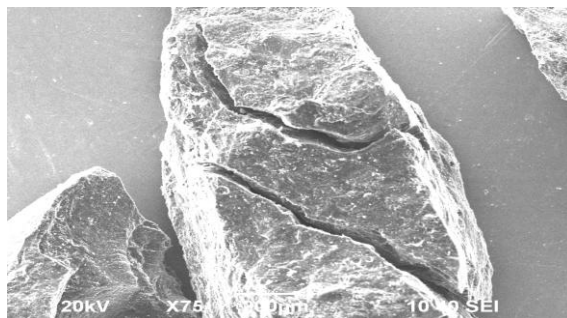


Рисунок 4 –Текстура углеродных пористых материалов при обгаре 46%

Усадка антрацита в образцах с обгаром более 36,6%, как видно из микрофотографий (Рисунок 1, 2, 3, 4) и данных фракционного анализа, сопровождается образованием микротрещин и макропор, а затем происходит разрушение частиц антрацита.

Из антрацита синтезированы ультрамикропористые углеродные молекулярные сита.

Молекулярно-ситовые свойства присущи образцам с обгаром около 36% - сорбция метанола в них за сутки почти максимальна.

Исследованы их сорбционные свойства, нанотекстурные и структурные характеристики, состав функциональных групп, элементный состав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бervено А.В., Бervено В.П. // Ползуновский вестник 2008, С.84-87
2. Berveno A.V., Berveno V.P., Lyrshchikov S.Y., Kogodeev S.E. Conformation and sorption properties changes of carbon fiber nanofragments during the reduction procedure // CESEP'07: The 2nd Int. Conf. on Carbon for Energy Storage and Environment Protection. Book of Abstr., 2-6 Sept. 2007, Krakow (Poland). 2007
3. Бervено А.В., Бervено В.П. Получение и исследование свойств углеродных молекулярных сит из каменных углей // Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных, Кемерово, 26 марта - 2 апреля 2009