

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА СаА

Л.И. Хейфец, Д.М. Предтеченская, Ю.В. Павлов

(кафедра химической технологии; e-mail: heifets@tech.chem.msu.ru)

В предлагаемой работе проведено экспериментальное изучение влияния влаги на селективность процесса разделения воздуха на цеолитах типа СаА.

Известно, что на цеолитах с предварительно адсорбированным небольшим количеством воды адсорбция других компонентов значительно уменьшается, как, например, это имеет место в случае цеолитов NaX и СаА. Авторы работы [1], исследуя влияние малых количеств влагосодержания (примерно 2 ммоль воды на 1 г цеолита) на адсорбцию углеводородов, предположили существование трех эффектов, обуславливающих снижение эффективности разделения: во-первых, молекулы воды экранируют катионы от молекул адсорбата (эффект экранирования); во-вторых, молекулы воды образуют с катионами комплексы, которые уменьшают размер окон между полостями внутри цеолита (эффект блокировки); в-третьих, адсорбированная вода снижает адсорбционный объем цеолита (стерический эффект).

В реальных условиях при температуре ~293 К и влажности сжатого воздуха ~10% равновесная адсорбция воды на цеолитах достигает величины порядка 10 ммоль/г цеолита, как это можно оценить исходя из данных для цеолитов NaX и NaA [2]. Однако из практики работы установок разделения воздуха на цеолитах по способу короткоциклового адсорбции известно, что они во многих случаях достаточно успешно работают без предварительной осушки воздуха.

Короткоцикловая адсорбция (КЦА) в классическом виде состоит из трех стадий: адсорбции при давлении ~6 атм (накопление продуктового газа, кислород), сброса непродуктового газа (преимущественно азот) в окружающую среду и заполнения адсорбера до исходного давления продуктовым газом [3, 4]. При такой организации схемы разделения можно предложить следующее объяснение эффективной работы установки КЦА без предварительной осушки воздуха. При величинах влагосодержания, превышающих некоторый критический порог, формируется связанная система кластеров ад-

сорбированной воды, частично экранирующая внутреннее пространство адсорбента; на стадии сброса поток десорбирующегося азота нарушает связность системы водных кластеров и уносит основную массу адсорбированной воды, снижая тем самым влагосодержание цеолита ниже порогового значения.

В данной работе на основании результатов изменения низкотемпературной адсорбции азота была сделана попытка оценить возможность существования блокирующего эффекта и определить интервал величин влагосодержания, включающий критическое значение.

Экспериментальная часть

Используемые вещества. Цеолит СаА со связующим, выпускаемый в опытно-промышленном масштабе, представляет собой зерна приблизительно сферической формы. Характеристика цеолита представлена в табл. 1. В экспериментах использовали предварительно осушенные азот, кислород, гелий и аргон.

Т а б л и ц а 1

Тип цеолита	СаА
Производственная марка	СаА-МС
Формула	$0,25\text{CaO} \cdot 0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,92\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Форма	зерна приблизительно сферической формы
Гранулометрический состав	$d = 0,2\text{--}0,4$ мм, (96,7% от всей фракции)
Связующее	каолин (~18–20%)
Насыпной вес цеолита	0,7 г/см ³

Т а б л и ц а 2

$w \text{ H}_2\text{O}$, ммоль/г	0	0,222	1,278	2,267	2,278	2,667	3,667	5,389	7,944	8,333	14,056
$m \text{ H}_2\text{O}$, г/г	0	0,004	0,023	0,027	0,041	0,048	0,066	0,097	0,143	0,150	0,253

Подготовка цеолита. Цеолит сушили при температуре 350°C в токе воздуха в течение 5–6 ч (до постоянной массы) с последующим продуванием в токе гелия при комнатной температуре. Увлажнение цеолита проводили путем выдерживания его в эксикаторе в течение определенного времени (несколько суток) до постоянной массы в присутствии насыщенных растворов солей с известной упругостью пара или растворов серной кислоты известной концентрации. В табл. 2 приведены значения влагосодержания приготовленных образцов цеолита СаА (приведены значения в г/г и ммоль/г предварительно высушенного цеолита).

Измерение выходных кривых при импульсном вводе адсорбтива*. Предварительно подготовленный цеолит помещали плотным слоем в алундовую цилиндрическую трубку диаметром 1,1 см и длиной 24–25 см. Адсорбер подсоединяли вместо одной из колонок в термостате газового хроматографа “Цвет-500”. После установления режима течения газа-носителя на вход адсорбера через газовую петлю вводили импульс адсорбтива. Для каждого образца проводили измерения при нескольких скоростях инертного газа-носителя от 15 до 150 мл/мин. После каждой серии экспериментов контролировали убыль веса цеолита в адсорбере, чтобы убедиться в отсутствии эффекта сушки. Обработку полученных выходных данных проводили на основе равновесной диффузионной модели, определяя константы Генри K_T [5].

Изучение текстуры увлажненных цеолитов. Для исследования текстуры увлажненного цеолита измеряли объемным методом низкотемпературные адсорбцию и десорбцию азота при 77 К на предварительно замороженных образцах с известным влагосодержанием. Полученные изотермы обрабатывали разработанным А.В. Неймарком методом анализа области гистерезиса изотерм сорбции-десорбции

[6, 7] и методом Баррета–Джойнера–Халленды [8]. Вычисляли объемы микро-, мезо- и макропор (ϵ_{mi} , ϵ_{me} , ϵ_{ma}) и поверхность мезопор (S_{me}). Кроме того, определяли общую пористость ϵ и по адсорбционным ветвям изотерм вычисляли величины поверхности по БЭТ (S_{BET}) [8].

Обсуждение экспериментальных результатов

На рис. 1 представлены зависимости константы Генри от количества адсорбированной влаги, полученные обработкой выходных кривых при импульс-

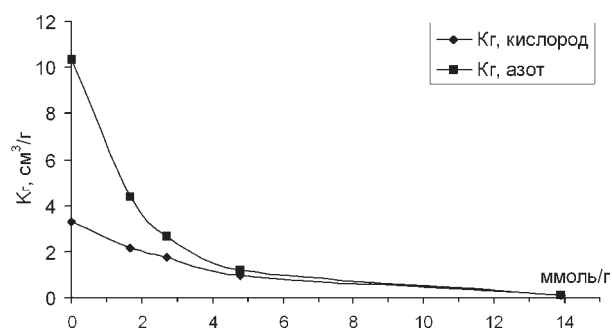


Рис. 1. Зависимость констант Генри от влагосодержания цеолита СаА

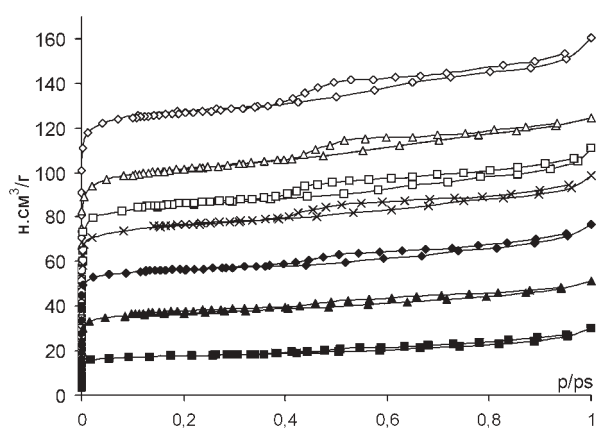


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота при температуре 76 К. Образцы цеолита (сверху вниз) с влагосодержанием 0; 0,225; 1,266; 1,53; 2,28; 2,85; 3,66 ммоль/г сухого адсорбента

*Частично использованы результаты из дипломной работы М.Б. Костромитиной.

Т а б л и ц а 3

w , ммоль/г	ϵ , см ³ /г	ϵ_{ma} , см ³ /г	ϵ_{me}^* , см ³ /г	ϵ_{mi}^* , см ³ /г	S_{me} , м ² /г	S_{BET}^{**} , м ² /г
0	0,253	0,006	0,053 (0,071)	0,19 (0,18)	24,4	357 (-87)
0,225	0,19	0,004	0,046 (0,048)	0,14 (0,14)	23,1	296 (-126)
1,266	0,17	0,007	0,042 (0,05)	0,12 (0,12)	21,9	279 (-930)
1,53	0,15	0,005	0,036 (0,038)	0,11 (0,11)	18,9	246 (-681)
2,28	0,12	0,005	0,033 (0,042)	0,081	15,2	186 (-168)
2,685	0,08	0,003	0,025 (0,029)	0,051 (0,05)	13	119 (-196)
3,66	0,046	0,003	0,019 (0,025)	0,025 (0,021)	6,9	56,9 (-112)
5,37	0,03	0,005	0,018 (0,026)	0,007 (0,003)	4,94	18 (-35)
7,95	0,023	0,005	0,017 (0,023)	0,001 (0,0)	4,81	5,89 (120)
14,07	0,011	0,001	0,009 (0,011)	0,001 (0,0)	2,51	4,59 (109)

*В скобках приведены значения, вычисленные по методу ВЖ.

**В скобках приведены значения константы уравнения БЭТ.

ном вводе адсорбтива. Отмечается быстрое уменьшение сорбционной способности цеолита по отношению к обоим адсорбтивам, причем уже в области 4 ммоль воды на 1 г адсорбента обе константы Генри становятся одинаковыми, т.е. цеолит полностью теряет селективность в отношении разделения воздуха, а сама адсорбция становится незначительной.

Изотермы адсорбции и десорбции азота при 76 К для цеолита с разным влагосодержанием можно разделить на две группы. В первую группу (рис. 2) отнесены изотермы образцов цеолита с влагосодержанием в интервале от 0 до 4 ммоль адсорбированной воды на 1 г сухого цеолита. Характерной особенностью этих изотерм является наличие на адсорбционной ветви изотермы ярко выраженной области микропор (относительное давление пара азота меньше 0,05 P/P_s). Во вторую группу (рис. 3) отнесены изотермы с содержанием влаги в интервале свыше 4 ммоль адсорбированной воды на 1 г сухого цеолита. Изотермы второй группы отличаются отсутствием области микропор на адсорбционной ветви изотермы. По форме петли гистерезиса все изотермы можно отнести к типу НЗ по

классификации ИЮПАК [8]. Основные результаты обработки изотерм приведены в табл. 3.

Введем следующие безразмерные величины, являющиеся функциями влагосодержания:

блокированная микропористость

$$(\epsilon_{mi}^0 - \epsilon_{mi}) / \epsilon_{mi}^0,$$

блокированная мезопористость

$$(\epsilon_{me}^0 - \epsilon_{me}) / \epsilon_{me}^0,$$

блокированная общая пористость

$$(\epsilon^0 - \epsilon) / \epsilon^0,$$

блокированная поверхность БЭТ

$$(S_{BET}^0 - S_{BET}) / S_{BET}^0,$$

блокированная поверхность мезопор

$$(S_{me}^0 - S_{me}) / S_{me}^0.$$

Верхний индекс (⁰) относится к сухому цеолиту ($W = 0$). Введем «эффективную» плотность воды $\rho_{эф}$ (г/см), рассчитанную как частное от деления массы адсорбированной воды (m) на объем заблокированных пор, т.е. на разность между пористостью

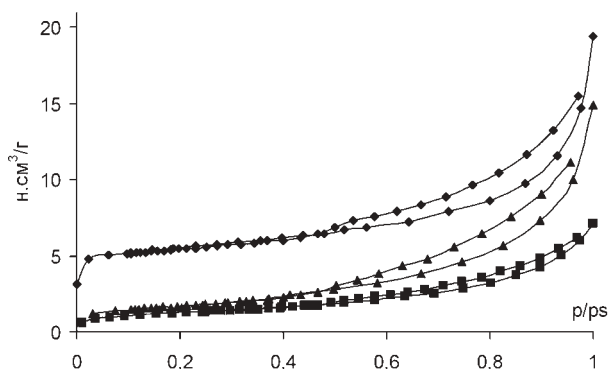


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота при температуре 76 К. Образцы цеолита (сверху вниз) с влажностью 5,37; 7,95; 14,07 ммоль/г сухого адсорбента

сухого адсорбента $\varepsilon_0 = 0,253$ и пористостью увлажненного образца ε

$$\rho_{\text{эф}} = m/(\varepsilon_0 - \varepsilon).$$

На рис. 4 представлены графики, иллюстрирующие эффект «блокировки» и показывающие зависимость «блокированных» характеристик увлажненного цеолита от «эффективной» плотности воды $\rho_{\text{эф}}$. Полученные зависимости характеризуются резким скачком изменения значений текстурных параметров в окрестности точки $\rho_{\text{эф}} = 0,3$, что соответствует интервалу влажности от 1 до 3,7 ммоль/г адсорбента. Можно предположить, что в окрестности точки $\rho_{\text{эф}} = 0,3$ формируется связанная система кластеров воды, обуславливающая эффект блокировки и соответственно потерю селективности разделения газовой смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malka-Edery A., Abdallah K., Grenier Ph., Meunier F. // Adsorption. 2001. 7. P. 17.
2. Рахмуков Б.Х., Селиверстова И.И., Серпинский В.В., Фомкин А.А. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1979. 28. С. 2419.
3. White D.H. Jr., Barkley P.G. // Chem. Eng. Progr. 1989. 1. P. 25.
4. Nilchais S., Pantelides C.C. // Adsorption. 1998. 4. P. 113.
5. Хейфец Л.И., Сафонов М.С., Костромитина М.Б. и др. // ЖФХ. 2002. 76. С. 1124.
6. Неймарк А.В. // ДАН СССР. 1986. 290. С. 657.
7. Неймарк А.В. // ЖФХ. 1986. 60. С. 1745.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1984. С. 126, 300.

Поступила -в редакцию 11.03.04

INFLUENCE OF ADSORBED WATER ON SELECTIVITY OF AIR SEPARATION III CaA-TYPE ZEOLITE.

L.I. Heifets, D.M. Predtechenskaya, Yu.V. Pavlov

(Division of Chemical Technology and New Materials)

In the given work experimental study of adsorbed water influence onto air separation selectivity of CaA-type zeolite is carried out.

Проведено исследование влияния адсорбированной воды на текстуру и селективность промышленно выпускаемого цеолита типа CaA со связующим в отношении азото-кислородной смеси. Установлено, что при увлажнении цеолита до значения 3,7 ммоль/г селективность резко падает, что делает невозможным разделение воздуха. На основании полученных в настоящей работе данных можно сделать вывод, что подобное изменение адсорбционных способностей связано главным образом с блокировкой молекулами воды микропор цеолита. В области «эффективной» плотности воды, равной 0,3 г/см, наблюдается скачкообразное уменьшение значений основных характеристик адсорбента, таких как объем микропор, объем мезопор и площадь поверхности.

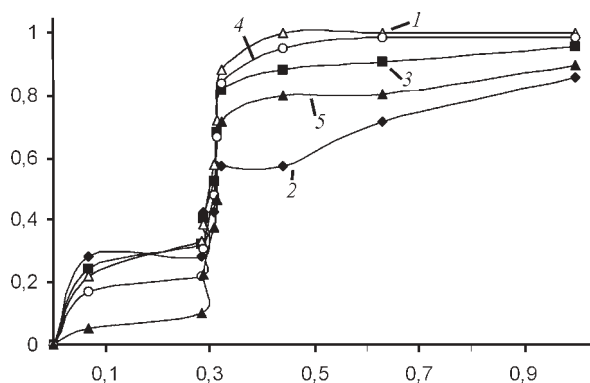


Рис. 4. Блокирующий эффект для основных характеристик текстуры цеолита (1 – микропористости, 2 – мезопористости, 3 – общей пористости, 4 – поверхности БЭТ, 5 – поверхности мезопор) в зависимости от эффективной плотности адсорбированной воды