

РАЗДЕЛЕНИЕ H_2 И CO НА ОКИСЛЕННОМ И ВОССТАНОВЛЕННОМ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВОМ УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ

Бервено В.П., Брюховецкая Л.В., Наймушина Т.М., Петров И.Я., Лырщиков С.Ю.

Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Кемерово 650099 Советский проспект, 18.

E-mail carbnanof@kemnet.ru Тел. (3842) 368717, факс – (3842) 363766

Введение

Углеродные молекулярные ситовые адсорбенты используют для разделения синтез-газа (H_2/CO) и очистки водорода. Они имеют ряд преимуществ в сравнении с традиционными молекулярными ситами – цеолитами, в частности, гидрофобность и возможность десорбции воды без нагрева. Молекулярно-ситовые углеродные волокна (МСУВ) отличаются высокой скоростью адсорбции-десорбции за счет малого диаметра (около 15 мкм) в сравнении с их гранулярными аналогами.

В данной работе рассматривается связь между структурными и поверхностными свойствами МСУВ (окисленным в воздухе и восстановленным в водороде) и эффективностью разделения смеси H_2/CO на основе сопоставления данных квантово-химического анализа конформации текстурных фрагментов и экспериментальных адсорбционно-хроматографических данных.

Результаты и обсуждение

Исследованное в данной работе углеродное волокно (УВ) получено из изотропного пека с температурой размягчения $\sim 220-240$ °С. Наноструктурированное УВ диаметром 15-20 мкм с однородно-разориентированной текстурой формовали из расплава пека, затем термостабилизировали в воздухе при нагревании до 300-350 °С окислительной сшивкой ассоциатов. Далее волокно карбонизовали и активировали в парах воды при нагревании до 500-800 °С. Структурные характеристики (размеры аренов La, толщину текстурных блоков Lc, размер молекулярных пор в МС УВ) определяли с помощью рентгеновской дифрактометрии на малых и больших углах (SAXS и WAXS). Эффективность разделения смеси H_2/CO на МС УВ оценивали с помощью хроматографии (на колонках длиной 0,5 м) из сравнения удельных удерживаемых объемов H_2 и CO при 30 °С.

В соответствии с рентгенодифракционными данными, элементарные фрагменты МСУВ включают поры размером около 0,3 нм и состоят из трехслойных

ассоциатов графенов с Lc от 0,8 – 1,2 нм и La – от 0,5 до нескольких нм. Объем молекулярных пор определяется зазором между внешними аренами текстурного блока МСУВ (рис.).

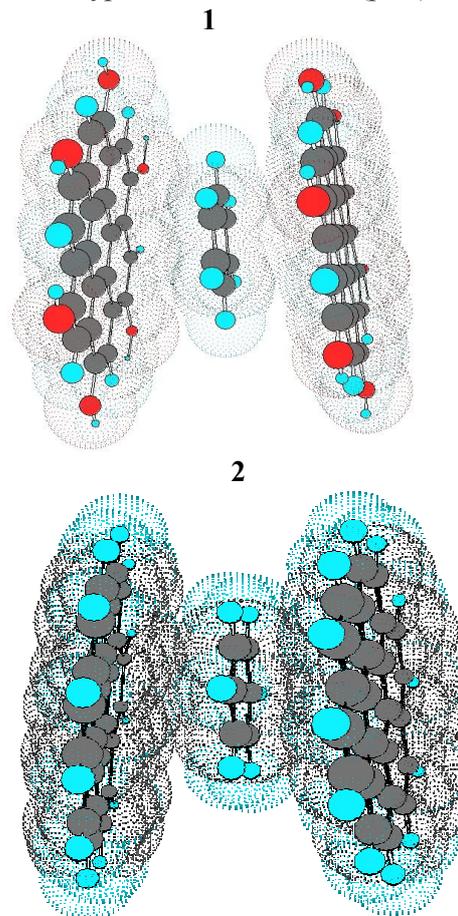


Рис. Модель элементарного фрагмента окисленного (1) и восстановленного МСУВ (2), активированного при 500 °С.

Изменения конформации нанотекстурных фрагментов анализировали с помощью расчета поведения графитоподобной модельной структуры полуэмпирическим методом РМ-3. Оценивали расстояние между H-атомами боковых аренов. Это расстояние определяет размер входных окон в поры в элементарных текстурных фрагментах и селективность разделения газовой смеси МСУВ.

В процессе активации при нагревании от 500 до 800 °С толщина элементарных текстурных фрагментов, как это следует из

данных рентгено-дифракционного анализа, существенно не изменяется. При такой окислительной обработке в ассоциатах аренов сохраняется три слоя. Но линейный размер аренов и ассоциата (La) при повышении температуры активации от 500 до 800 °C увеличивается от 0,5 до 3-4 нм.

Для МСУВ, активированного при 500 °C с La 0,5 нм и Lc ~ 1,1 нм, в качестве модели приняли трехслойный ассоциат короненов (семиядерных аренов). По данным расчёта установлено, что заряд протонов среднего коронена меньше, чем на Н крайних молекул. При этом электронная плотность на концевых С-атомах среднего коронена выше, чем на С у крайних молекул. Выявленное перераспределение электронной плотности на крайние С-атомы среднего арена обеспечивает их повышенную реакционную способность в сравнении с крайними аренами ассоциата. Для моделирования активации анализировали ассоциат со средним ареном малого размера – бензолом. При этом e⁻-распределение в крайних короненах подобно рассмотренному ранее, но на С-атомах среднего арена значительно выше. Таким образом, с уменьшением размера среднего арена в трёхслойном ассоциате его активность возрастает (в сравнении с исходным средним до активации). Следовательно, при уровне обгара МСУВ около 30-35 % средние арены могут выгорать полностью. В зависимости от жесткости связи боковых аренов ассоциата с другими ассоциатами в углеродной матрице, возможна реализация двух направлений развития текстуры МСУВ: первое – схлопывание пор, и второе – их сохранение. Первое направление характерно для низкотемпературных углеродных материалов с подвижными сравнительно непрочными связями между элементарными текстурными фрагментами: при окислительной активации поры исчезают, их объем снижается, но плотность сорбента при этом увеличивается. Такое уменьшение объема пор установлено при обгаре более 30 % низко-температурного УВ.

При окислительной активации углеродного сорбента с жестко связанными в трехмерную решетку нанофрагментами поры не схлопываются. Электронная плотность на боковых С-атомах одиночных аренов, и в двухслойных ассоциатах выше, чем на "С" крайних аренов трехслойного. При дальнейшем обгаре окисляются и выгорают оставшиеся без средних боковые арены ассоциатов быстрее, чем в целых трёхслойных. Таким образом формируются поры с

размером, кратным 0,3 нм. В МСУВ с порами около 0,3 нм максимально возможный их объем может составлять 0,3-0,35 см³/г. При обгаре более 35 % формируются поры с размером около 0,6, и далее - 1,2 нм за счет выгорания оставшихся крайних аренов ассоциатов.

С увеличением линейных размеров молекул в нанотекстурных фрагментах МСУВ с подъёмом температуры активации от 500 до 800 °C (от 0,5 до 3-4 нм), в несколько раз возрастает глубина пор между крайними аренами. Это может обеспечивать соответствующее увеличение селективности разделения газовых смесей. Действительно, по данным хроматографии, эффективность разделения смеси Н₂/СО возрастает от 10-15 до 35-45. Кроме этого, на основе расчетов модели нанофрагментов МСУВ выявлено, что протоны гидроксильных групп окисленных крайних аренов нанотекстурных фрагментов частично перекрывают входные окна в молекулярные поры, и ограничивают проход молекул большего размера в сравнении с малыми.

Обработка МСУВ водородом (при 400-500 °C) приводит к замещению ОН-групп на Н-атомы, объем пор и размер входных окон в восстановленном МСУВ увеличивается. При этом удельные удерживаемые объемы Н₂ и СО возрастают на ~20 % (по данным хроматографии). Коэффициент разделения Н₂/СО (отношение удельных удерживаемых объемов V_{CO}/V_{H2}) для окисленного МСУВ – около 50, для восстановленного – около 30. Размер входных окон в поры возможно контролировать функционализацией крайних атомов углерода во внешних аренах элементарных текстурных фрагментов МСУВ, в частности с помощью кислородсодержащих функциональных групп.

Выводы

Увеличение электронной плотности концевых атомов углерода среднего слоя трехслойного ассоциата элементарного нанофрагмента углеродной матрицы – основная причина его предпочтительного выгорания при окислительной активации МСУВ. При 30-35 % обгара средний слой ассоциата выгорает полностью. Размер входных окон в молекулярные поры возможно изменить с помощью функционализации крайних углеродных атомов во внешних аренах текстурных фрагментов МСУВ.