

Л.М. МЕЛЬНИК, кандидат технічних наук  
Національний університет харчових технологій

## ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАМОВАНА ДЕСОРБЦІЙНА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ПРИРОДНИХ ДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛІВ І СИНТЕТИЧНОГО ЦЕОЛІТУ В ТЕХНОЛОГІЧНОМУ ПРОЦЕСІ ЗНЕВОДНЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ

*Методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії досліджено десорбцію і термічні інтервали стабільності продуктів зневоднення та очищення водно-спиртових розчинів з поверхні природних і синтетичного сорбентів, а саме морденіту, палигорськиту та синтетичного цеоліту. Дано відомості про особливості застосування методу до згаданих зразків. Одержано мас-спектри та термограми досліджених продуктів в інтервалі температур 20...800 °С та в інтервалі мас 15...200 Дальтон. Встановлено, що мас-спектрометричні дані дають змогу надійно оцінити сорбційні властивості природних і синтетичних сорбентів.*

*Методом температурно-программированной десорбционной мас-спектрометрии исследованы десорбция и термические интервалы стабильности продуктов обезвоживания и очистки водно-спиртовых растворов с поверхности природных и синтетического сорбентов, а именно морденита, палигорскита и синтетического цеолита. Даны сведения об особенностях использования метода к перечисленным выше образцам. Получены мас-спектры и термограммы исследованных продуктов в интервале температур 20...800 °С и интервале масс 15...200 Дальтон. Установлено, что мас-спектрометрические данные позволяют надежно оценить сорбционные свойства природных и синтетических сорбентов.*

**Щ**об забезпечити ефективно використання виробничих потужностей підприємств спиртової галузі, зменшити витрати коштів на закупівлю екологічно чистих моторних сумішевих бензинів сучасних видів та керуючись Указом Президента України від 22 червня 1999 р. № 688/89 “Про організацію виробництва бензинів моторних сумішевих”, проведено велику роботу з добору природних дисперсних мінералів для зневоднення технічного спирту, який у подальшому використовують як біодобавку до пального.

Дослідження ефективності дії різних адсорбентів природного походження на зневоднення спиртових розчинів показали, що найефективнішим виявився морденіт [1]. Зневоднення, або дегідратація, етилового спирту включає процес випаровування водно-спирто-

вої суміші з об'ємною часткою води не більше ніж 4 %, обробку її адсорбентом, що вибірково поглинає молекули води, та наступну конденсацію. При певних параметрах технологічного процесу досягається найвища інтенсивність процесу адсорбції, яка зумовлена не тільки зменшенням енергії зв'язку між молекулами води і спирту, а й певним підвищенням адсорбційної активності морденіту стосовно молекул води парової фази водно-спиртового розчину.

Активно адсорбують воду із водно-спиртових розчинів і синтетичні цеоліти. Але вони значно дорожчі і в Україні не виробляються. Імпорт цих сорбентів потребує коштів, внаслідок чого суттєво дорожчає процес дегідратації етилового спирту.

Застосування адсорбентів природного походження для інших цілей, а саме для очищення харчових продуктів від домішок, є дуже актуальним [2].

За результатами досліджень [3] для очищення етилово-спиртових розчинів від шкідливих домішок запропоновано природний дисперсний матеріал — палигорський кіт. Він показав велику адсорбційну здатність щодо вищих спиртів та альдегідів. Родовища палигорського кіту є в Черкаській області, налагоджено його добування; собівартість цього сорбенту невелика. Палигорський кіт піддається регенерації, що дає змогу використовувати його багато разів.

Мета роботи полягала в комплексному мас-спектрометричному дослідженні адсорбційних властивостей морденіту і синтетичного цеоліту щодо води, палигорського кіту — до шкідливих домішок етилового спирту, що погіршують його якісні показники, а також в ідентифікації адсорбційних комплексів на поверхні дисперсних мінералів, що можуть утворюватися під час сорбційних процесів, у встановленні їхньої структури та фізико-хімічних властивостей, у підтвердженні здатності морденіту, синтетичного цеоліту і палигорського кіту регенеруватися для подальшого багаторазового використання.

Реалізація поставлених завдань стала можливою завдяки використанню методу температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії, обладнання якої було застосовано для вивчення десорбційної кінетики і хімічних перетворень легких хімічних сполук, що виділялися з поверхні зразків сорбентів [4].

#### Метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії

Основна ідея температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) полягає в тому, що досліджуваний зразок піддається дії температури, яка змінюється за лінійним законом. Швидкість зростання температури обирається досить повільною, щоб уникнути температурних градієнтів у зразку. Звичайно швидкість змінення температури становить  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  або менше. Леткі продукти термічного розкладу та термічної десорбції, що виділяються із зразка під дією температури, реєструються та досліджуються за допомогою мас-спектрометра. Така схема експерименту дає змогу, по-перше, надійно ідентифікувати леткі продукти, відстежити кінетику неізотермічного розкладу поверхневих комплексів у зразку. Деталі запропонованої методики дослідження та її застосування для вивчення адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні високодисперсних сорбентів наведено в праці [4].

Як показано на рис. 1, обладнання для температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії включає монопольний мас-аналізатор МХ-7304А, вакуумну систему на основі насоса НМД 0,16-1, точний терморегулятор з підігрівальним елементом РІФ-101, кварцево-молібденову трубку для зразків та комп'ютерну систему реєстрації спектрів. Параметри обладнання, встановлені в наших тестових експериментах, такі: діапазон мас —  $1\text{...}400$  Дальтон, розділення мас до  $10\%$  інтенсивності  $1/M$ , чут-



Рис. 1. Прилад для температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії

ливість —  $10^{-8}$  г. Швидкість змінення температури лежить у в діапазоні від  $0,5$  до  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . Середня тривалість мас-спектрометричного дослідження одного зразка — близько двох годин.

Процес ТПД МС відбувається у вакуумі. Леткі продукти, що виділяються із зразка в процесі його підігрівання, відкачуються вакуумною системою і одночасно аналізуються мас-спектрометром. Дисперсні зразки, кожен масою  $0,1\text{...}1,0$  мг, розміщуються у кварц-молібденовій кюветі та піддаються попередньо вакуумуванню до тиску  $10^{-1}$  Па, після чого кювета приєднується до системи напуску мас-спектрометра МХ-7304А (Виробник — “Селмі” Україна, м. Суми). Інтерфейс — “реактор/мас-спектрометр” включає високовакуумний вентиль з мембраною діаметром  $5$  мм та напускну трубку  $0,2$  м завдовжки, що підтримує температуру  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Реакційний простір відкритий в напрямку іонного джерела. При використанні швидкості підігрівання (близько  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ) очікуємо, що інтенсивність іонного струму пропорційна швидкості десорбції, тому дифузійними ефектами можна знехтувати. Вважаємо, що умови квазістаціонарності виконано, якщо форма та положення десорбційного піку не залежали від температури інтерфейсу, дисперсності зразка та його розміру.

Дослідження продуктів десорбції і термічного розкладу, що ідентифікуються, й кінетики неізотермічних реакцій на поверхні дають змогу встановити початкову структуру зразка, проміжні стадії розкладу і кінцевий результат нагрівання. Основними параметрами, що обчислюються за методом ТПД МС, є передекспоненційний множник та енергія активації [5]. Теорія перехідного стану є інструментом для розуміння структури та особливостей кінетики десорбції [5].

Адсорбційна ємність сорбентів питомою поверхнею у сотні квадратних метрів на грам може становити до  $10^{-8}$  від маси зразків. Досліджуючи високодисперсні

зразки, якими є морденіт, синтетичний цеоліт і палигорськіт, спостерігаємо розклад поверхневих комплексів, що забезпечує різке зростання чутливості (до шести порядків) приладу. Внаслідок цього загальна схема ТПД МС експерименту ультрадисперсних зразків стає подібною до термічного аналізу з мас-спектроскопії летких продуктів розкладу. Ця подібність між термічною десорбцією з поверхні високодисперсних систем і термічним аналізом має фундаментальне значення і базується на тому факті, що поверхневі процеси є провідними для більшості топохімічних моделей реакцій в термічному аналізі.

В результаті одного експерименту отримуємо декілька десятків термограм і мас-спектрів. Така велика кількість експериментального матеріалу є наслідком високої чутливості приладу, що використовує мас-спектрометричний метод. Це дає можливість забезпечити однозначну ідентифікацію летких продуктів термічного розкладу і запропонувати надійну інтерпретацію кінетики розкладу та десорбції також поверхневих комплексів на дисперсних зразках. Дуже важливою стадією дослідження є відтворення експериментальних термограм. Дібрані алгоритми обчислень виражено в простій аналітичній формі [5].

#### Підготовка зразків адсорбентів

Попередньо висушену та охолоджену в екстракторі наважку зразка адсорбенту в кількості 7 г завантажували в колонку, через яку пропускали 40-відсотковий розчин етилового спирту зі швидкістю 200 мг/год. Об'єм очищеного водно-спиртового розчину видаляли з колонки, просушували і пропарювали водяною парою або вуглекислим газом при температурі 200 °С протягом години. Охолоджений зразок готували для мас-спектрометричних досліджень.

#### Результати ТПД МС та їх обговорення

На рис. 2 наведено мас-спектри температурно-програмованої десорбції вихідного палигорськіту, одержані при двох температурах: 19 та 613 °С. Спектр *a*, зареєстрований при кімнатній температурі, включає тільки лінії фону, які завжди є в мас-спектрі завдяки наявності в ньому води, монооксиду та діоксиду вуглецю ( $m/z = 18, 28, 44$  відповідно). Цей стан системи пояснюється тим, що всі інші компоненти були видалені вакуумною системою приладу. Спектр *б*, що відповідає термодесорбції при 613 °С, збагачений додатковими лініями, які є результатом фрагментації летких продуктів, що виділяються із палигорськіту при цій високій температурі. Однак слід зазначити, що для обох випадків кількість летких продуктів невелика, що пояснюється малою швидкістю десорбції при кімнатній температурі та десорбцією летких продуктів з поверхні сорбенту в процесі його термічної обробки при високих температурах.

Криві десорбції різних компонентів поверхні палигорськіту показано на рис. 3. На ньому зобра-

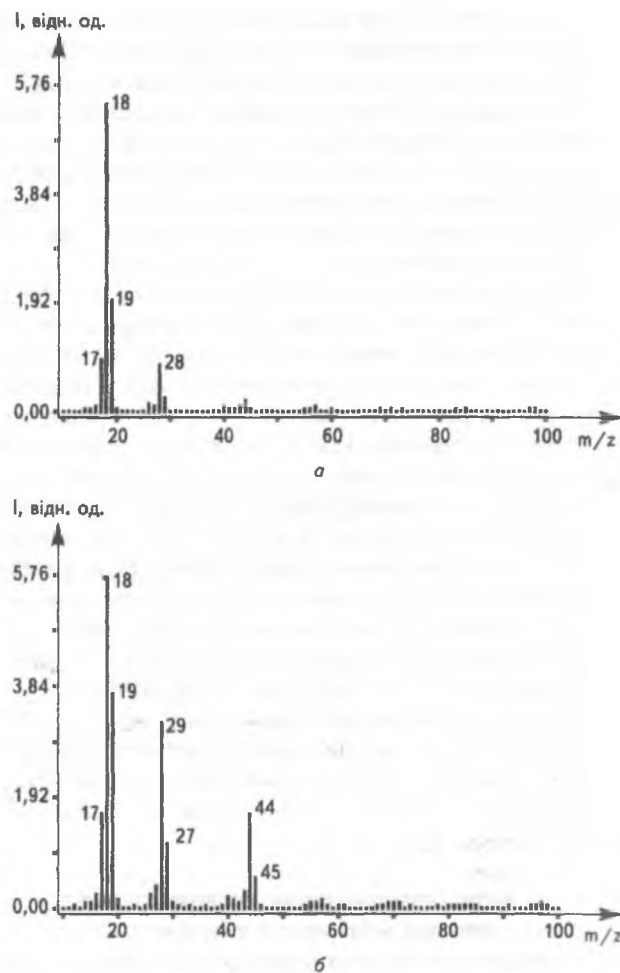


Рис. 2. Мас-спектри температурно-програмованої десорбції палигорськіту, одержані при температурах, °С: *a* — 19; *б* — 613

жено чотири термограми температурно-програмованої десорбції, одержані для молекулярних іонів та фрагментів з масовими числами  $m/z = 29, 44, 27, 30$ , які інтерпретуються згідно з формулами  $C_2H_5^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $C_2H_3^+$ ,  $CH_2O^+$  відповідно. Особливу увагу на цих термограмах привертає узгоджена десорбція перерахованих вище компонентів, що відбувається в три стадії. На першій стадії максимум десорбції продуктів досягається при температурі близько 150 °С. Дві наступні стадії мають максимумами при 300 та 400 °С.

Важливим при аналізі цих термограм є той факт, що максимумами десорбції виходять за межі температурного інтервалу, характерного для десорбції фізично адсорбованих молекул. Слід зазначити, що на поверхні палигорськіту існують як мінімум три види активних центрів, а після використання його як сорбенту в технологічному процесі утворюються три види адсорбційних комплексів, що характеризуються різними енергіями активації їхнього розкладу. Така структура термограм відтворюється в різних експериментах з палигорськітом і не характерна для морденіту й синтетичного цеоліту, що підсилює значення

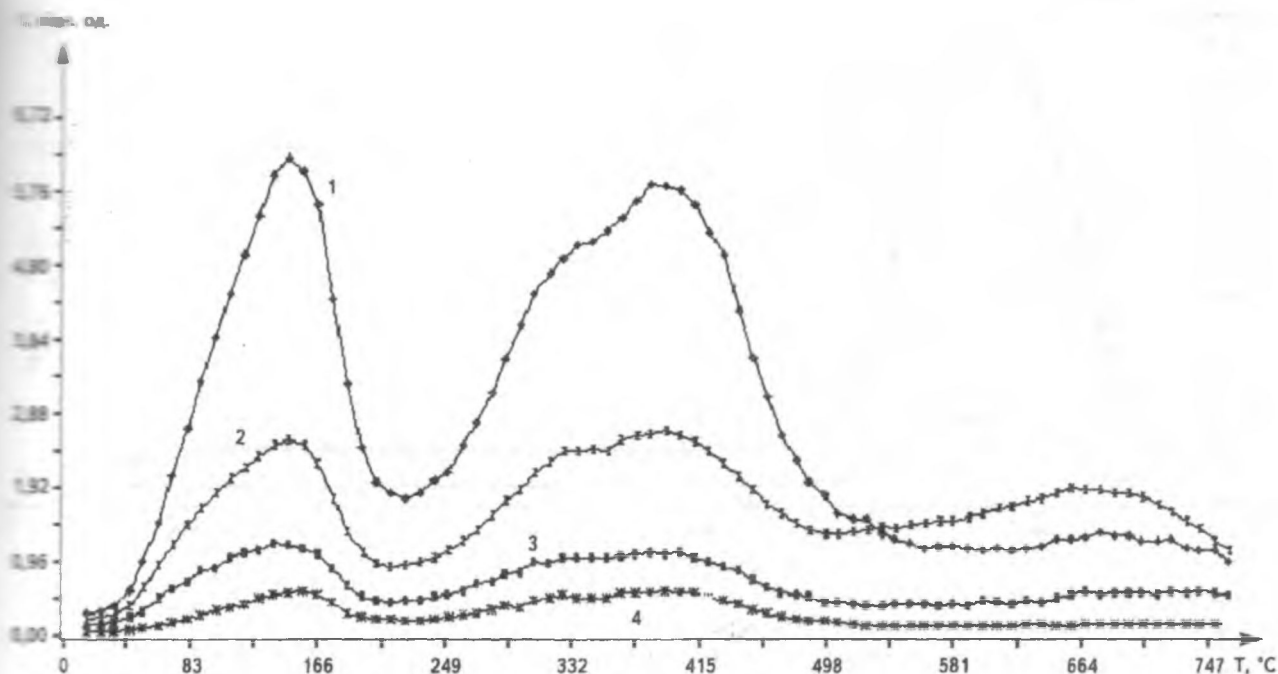


Рис. 3. Зразки термограм температурно-програмованої десорбції палигорськіту, одержані в інтервалі температур 20...750 °С для чотирьох масових фрагментів  $m/z$ : 1 – 29; 2 – 44; 3 – 27; 4 – 30

та специфічні адсорбційні й каталітичні властивості його поверхні і потребує подальшого дослідження з метою встановлення природи, складу і структури поверхневих комплексів, що спостерігалися.

Порівняння адсорбційних властивостей трьох досліджених сорбентів наведено на рис. 4 на прикладі термічної десорбції легких продуктів хімічних перетворень органічних молекул з поверхні синтетичного цеоліту, морденіту та палигорськіту. Порівняння термограм для  $m/z = 28$  ( $\text{CO}^+$ ) та  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2^+$ ) дає можливість зробити певні висновки.

Як і слід було очікувати, найбільш зрозумілими виявилися десорбційні процеси на поверхні синтетичного цеоліту. Всі зареєстровані десорбційні термограми, що наведені на рис. 4, а, подібні за формою одна до одної, незалежно від процедури підготовки зразків. Термодесорбція починається з 30 °С і закінчується близько 170 °С, сягаючи максимуму при 100 °С. Порівняно широкий температурний інтервал термічної десорбції і симетрична форма термограми є характерною для синтетичного цеоліту і зумовлена наявністю пор у зразку, які призводять до неоднорідності енергій активації десорбції переважно через різний розмір пор і активних центрів у них. За винятком максимуму при 100 °С, ніяких ефектів на термограмах не виявлено.

Термограми морденіту, зображені на рис. 4, б, також демонструють наявність максимуму при 100 °С, вид яких майже збігається з термограмами синтетичного цеоліту в низькотемпературній області. Але у високотемпературній області зареєстровано повільне зменшення інтенсивності іонного струму. При-

чиною такої поведінки може бути наявність у морденіті, на відміну від синтетичного цеоліту, ущільнених пор, вихід з яких для продуктів термічної десорбції утруднений, що і спричиняє поступове згасання термограм в бік високої температури. При цьому спостерігається додатковий максимум  $m/z = 28$  при температурі 300 °С. Детальний аналіз мас-спектра показує, що у даному разі ми маємо справу з утворенням етилену в ході термічних перетворень хемосорбованих молекул. Можливим та найбільш вірогідним поясненням утворення цього продукту може бути деструкція етоксильних груп на поверхні морденіту за схемою



Утворення етоксильних груп на поверхні морденіту може відбуватися внаслідок каталітичної реакції взаємодії молекули етанолу з силанольною групою поверхні в процесі очищення водно-спиртової суміші.

Ще складнішою є десорбція з поверхні палигорськіту (рис. 4, в), особливості якої частково вже були продемонстровані на рис. 3. Інтенсивність і площа термограм, наявність щонайменше трьох десорбційних максимумів вказують на те, що палигорськіт є найбільш активним та ефективним сорбентом.

У найпростішому випадку десорбції з поверхні синтетичного цеоліту досконала форма зареєстрованої термограми дає змогу провести кількісну її обробку для обчислення неізотермічних параметрів десорбції. Одержані результати ілюструє рис. 5. Оскільки реакція десорбції фізично адсорбованих продуктів відповідає першому порядку хімічних реакцій, для визначення неоднорідності енергій активації

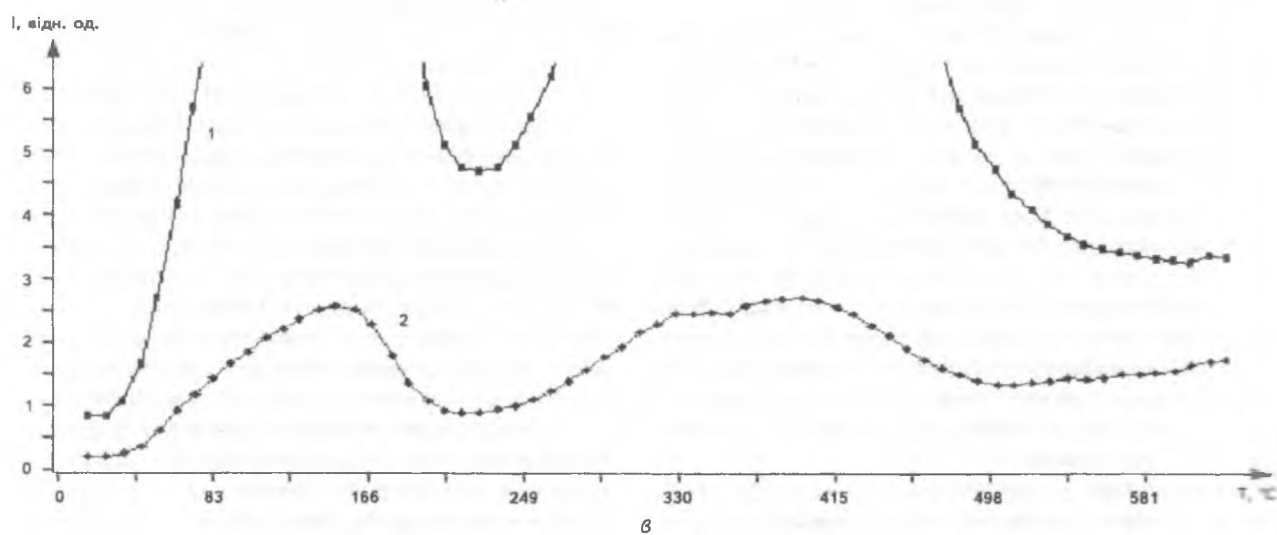
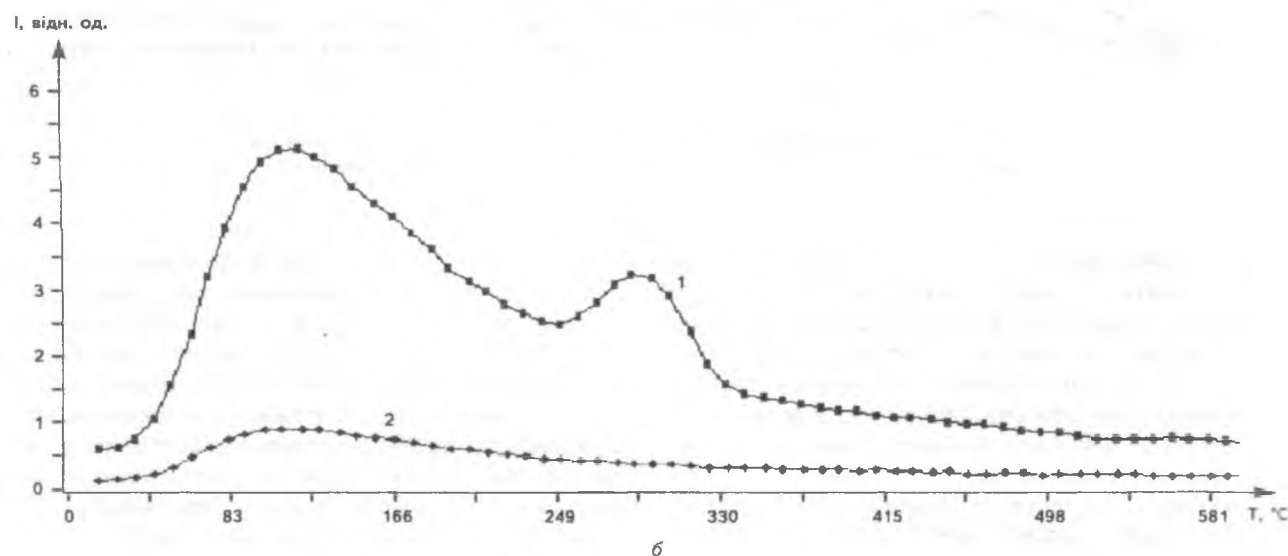
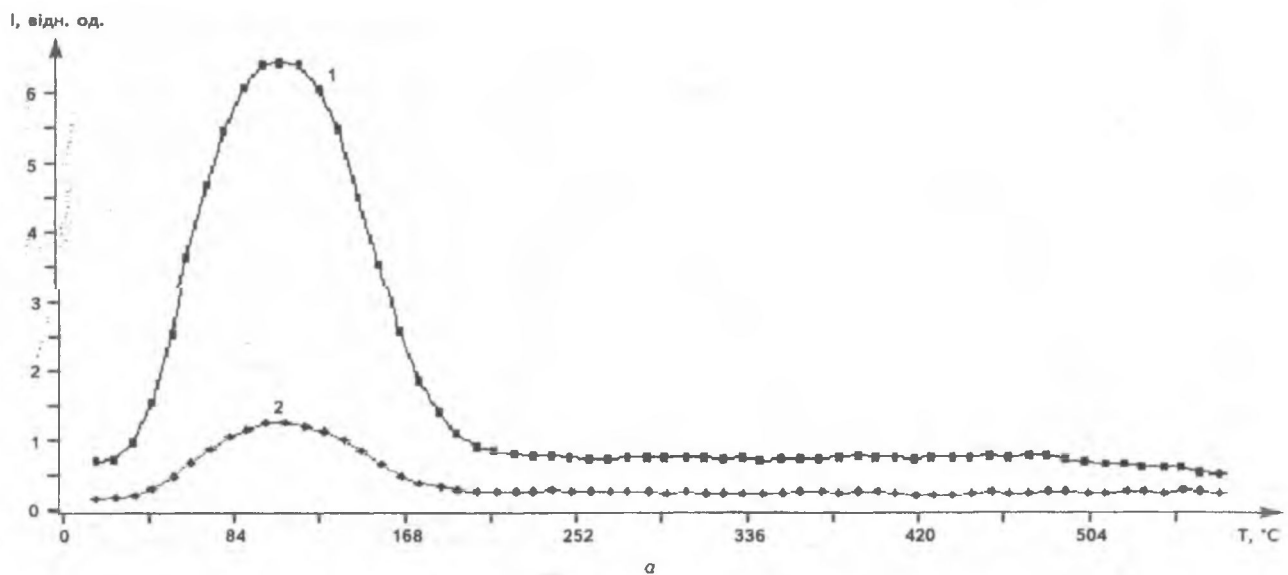


Рис. 4. Термічна десорбція легких продуктів термічних перетворень органічних молекул з поверхні синтетичного цеоліту (а), морденту (б) та палігорськїту (в) для  $m/z$ : 1 — 28; 2 — 44

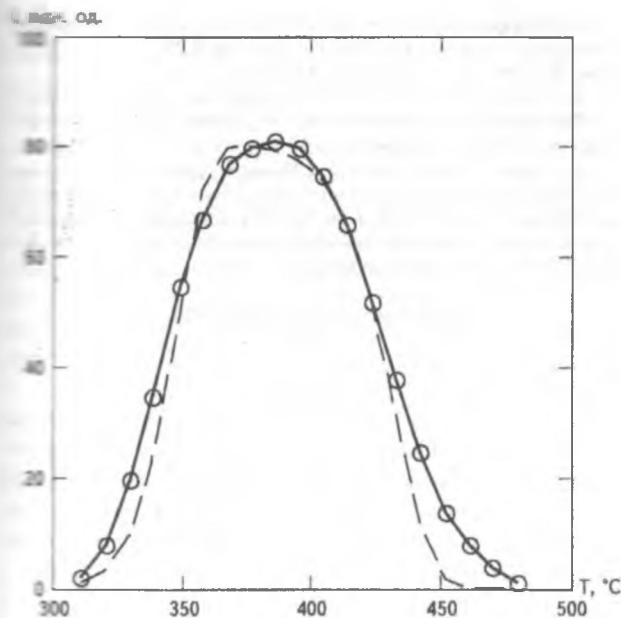


Рис. 5. Результати визначення неізотермічних параметрів десорбції води з поверхні синтетичного цеоліту:  $\circ-\circ-\circ$  — експериментальні дані;  $---$  — розрахункові дані згідно з математичною моделлю з праці [5]

була використана відповідна математична модель [5], згідно з якою отримано енергії активації десорбції синтетичного цеоліту, що становить 113 кДж/моль, а напівширина розподілу за енергіями активації десорбції — 13 кДж/моль. Отже, відносний розподіл за енергіями становить приблизно 11,5%. Задовільне узгодження теорії з експериментом дає змогу використовувати одержані результати для оцінювання фізико-хімічних характеристик сорбентів.

Щоб дослідити можливості повторного використання запропонованих сорбентів у технологічних

процесах зневоднення та очищення водно-спиртових розчинів, були піддані мас-спектроскопії зразки морденіту, синтетичного цеоліту, палигорськіту після регенерації водяною парою і вуглекислим газом.

На рис. 6 наведено приклади термограм десорбції легких продуктів з поверхні вихідного палигорськіту і регенованих водяною парою і діоксидом вуглецю. Термограми відповідають аліфатичним іон-радикалам  $C_3H_7^+$ ,  $C_4H_9^+$ ,  $C_5H_{11}^+$ , які, як можна припустити, є результатом наявності на поверхні палигорськіту невеликої кількості вищих спиртів. Порівняння трьох термограм вказує на те, що регенерація діоксидом вуглецю або водяною парою є високоефективною. Вона повертає сорбенту початкові сорбційні властивості. Різниця в термограмах не виходить за межі можливої похибки експерименту, але все ж можна зробити припущення, що регенерація парами води ефективніша, ніж діоксидом вуглецю.

#### Висновки.

1. Підтверджено перспективність застосування температурно-програмованої десорбції мас-спектрометрії для вивчення сорбційних властивостей природних мінералів морденіту, палигорськіту і синтетичного цеоліту в технологічному процесі зневоднення й очищення водно-спиртових розчинів.

2. Додаткових утворень комплексів на поверхні адсорбентів під час зневоднення й очищення водно-спиртових розчинів не спостерігається.

3. Палигорськіт виявився перспективним сорбентом для очищення водно-спиртових розчинів, оскільки забезпечує найбільшу сорбційну ємність і найбільшу ефективність гетерогенно-каталітичних перетворень органічних сполук в адсорбційному шарі.

4. Доведено доцільність регенераційних процесів з метою відновлення сорбційних властивостей сорбентів для їх подальшого використання в технологічних процесах зневоднення й очищення водно-

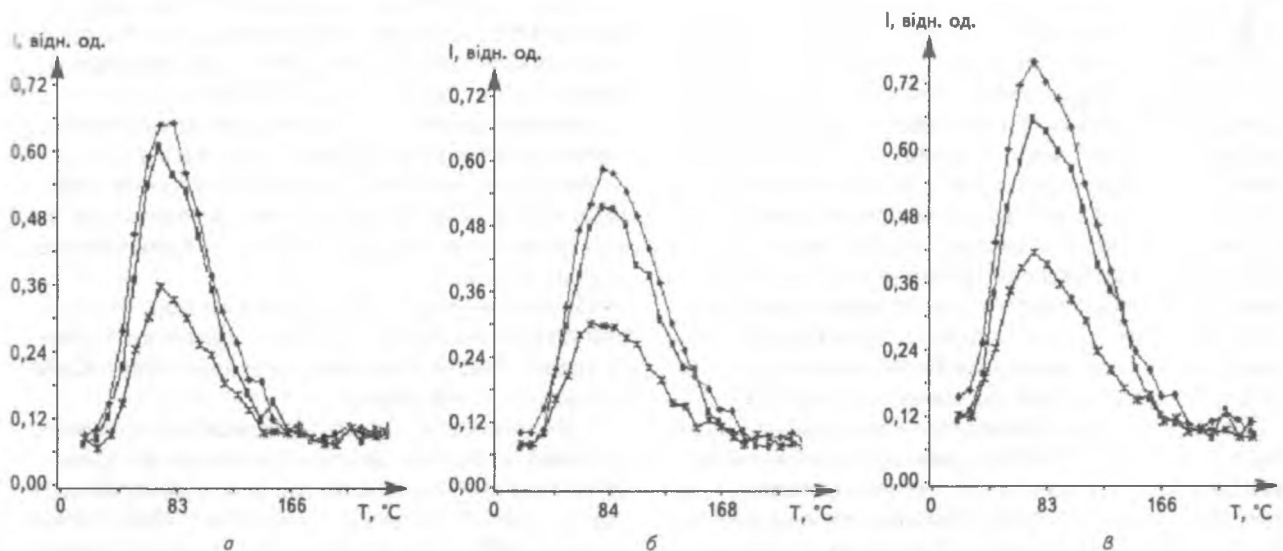


Рис. 6. Термограми термічно десорбованих аліфатичних іон-радикалів  $\blacksquare$  —  $C_3H_7^+$  ( $m/z = 43$ );  $+$  —  $C_4H_9^+$  ( $m/z = 57$ );  $\otimes$  —  $C_5H_{11}^+$  ( $m/z = 71$ ) з поверхні палигорськіту: а — вихідного; б — регенованого водяною парою; в — регенованого діоксидом вуглецю

спиртових розчинів. Регенерація парами води є ефективнішою, ніж діоксидом вуглецю.

5. Для синтетичного цеоліту не виявлено ніяких ознак перебігу реакцій хемосорбції.

**Подяка.** Авторка вдячна В.О. Покровському і Б.Б. Паляниці за допомогу в одержанні й інтерпретації мас-спектрів досліджуваних природних адсорбентів і синтетичного цеоліту.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Деклараційний пат. № 51497А. Спосіб дегідратції етилового спирту / Мельник Л.М., Мельник В.П., Манк В.В. та ін. — Оубл. 15.11.02, Бюл. № 11.

2. Очищення харчових продуктів природними цеолітами / Л.М. Мельник, В.В. Манк, В.О. Маринченко та ін.: Матеріали міжнар. конф. — Київ, УДУХТ, 2001.

3. Деклараційний пат. № 52562А. Спосіб очищення промислових водно-спиртових розчинів / Мельник Л.М., Мельник Ю.В., Манк В.В. та ін. — Оубл. 16.12.02, Бюл. № 12.

4. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed mass spectrometry of biomolecules in surface chemistry studies // Rapid Communications in Mass Spectrometry. — 1995. — V. 9. — P. 588–591.

5. Покровский В.А., Чуйко А.А. Температурно-программированная десорбционная масс-спектрометрия и особенности неизоэнтальной кинетики химических реакций на поверхности дисперсных твердых тел.: — В кн.: Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. — К.: Изд-во ИХП НАНУ, 2001. — С. 79–116.

Одержана редколегією 26.12.02 р.