

УДК 544.723.21: 541.183: 661.183.45: 661.183.6

**МИКРОПОРИСТЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА LSX
ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ**

**LSX ZEOLITE BASED MICROPOROUS ADSORBENTS FOR
INDUSTRIAL PROCESSES OF ADSORPTIVE GAS SEPARATION**

Акмалов А.И., Гариева Г.Ф., Павлова И.Н., Травкина О.С.,
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический
университет», г. Уфа, Российская Федерация

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,
г. Уфа, Российская Федерация

A.I. Akmalov, G.F. Garieva, I.N. Pavlova, O.S. Travkina,
FSBEI NPE “Ufa State Petroleum Technological University”, Ufa,
the Russian Federation

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences,
Ufa, the Russian Federation

e-mail: artur_akmalov@mail.ru

Аннотация. Среди факторов, влияющих на адсорбционную активность цеолитов, следует назвать количество катионов в цеолите, их доступность для молекул адсорбата, а также плотность заряда катиона и радиус катиона.

Синтезированы образцы порошкообразного цеолита LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности в NaK, Li, Na, K, Ca и Mg - формах. Методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота было исследовано влияние химической природы обменного катиона на фазовый состав и характеристики пористой структу-

ры цеолита LSX. Определены равновесные адсорбционные емкости образцов цеолита LSX в NaK, Li, Na, K, Ca и Mg- формах по парам воды.

Показано, что цеолит типа LSX высокой степени кристалличности и фазовой чистоты в Li- и Na-формах можно синтезировать из исходной NaK-формы, а в K, Ca и Mg-формах — только из его Na- формы.

По данным низкотемпературной адсорбции азота определено, что в результате замены катионов NaK на катионы Na и Li наблюдается увеличение, а при замене на катионы K, Ca и Mg - уменьшение доступности микропористой структуры кристаллов цеолита LSX.

Установлено, что заменой катионов можно влиять на предельные адсорбционные емкости по парам воды ионообменных форм цеолита LSX в интервале значений 0,27-0,34 см³/г. И максимальные значения равновесных адсорбционных емкостей по воде, характерны для цеолита LSX в Li-форме.

Abstract. Among the factors influencing the adsorption activity of zeolites should give the number of cations in the zeolite, their availability for the adsorbate molecules and cationic charge density and radius of the cation.

Synthesized samples of powdered zeolite LSX high phase purity and 100% crystallinity in NaK, Li, Na, K, Ca and Mg - forms. By X-ray analysis and the low-temperature nitrogen adsorption was studied the effect of the chemical nature of the cation exchange on the phase composition and characteristics of the porous structure of the zeolite LSX. The equilibrium adsorption capacity of the sample zeolite type LSX in NaK, Li, Na, K, Ca and Mg- forms of the water vapor.

It has been shown that zeolite type LSX high degree of crystallinity and phase purity in Li- Na- forms can be synthesized starting from NaK- form, and K, Ca and Mg- forms - only from its Na- form.

According to the low-temperature nitrogen adsorption determined that by replacing the cations NaK cations Li and Na, an increase, and when replacing the

cations K, Ca and Mg - decreased availability of the crystal structure of the microporous zeolite LSX.

Found that replacing cations can affect the limiting adsorptive capacity for water vapor ion-exchanged forms of zeolite LSX in the range of 0.27-0.34 cm³/g. Maximum values of the equilibrium water adsorption capacity are characteristic of zeolite LSX in Li- form.

Ключевые слова: адсорбенты, цеолит LSX, синтез, ионообменные формы, адсорбционное разделение газов.

Key words: adsorbents, LSX zeolite, synthesis, ion-exchange forms, adsorptive gas separation.

Введение

Промышленные процессы адсорбционного разделения газовых смесей, в том числе и разделения воздуха, базируются на использовании микропористых адсорбентов. В настоящее время разделение воздуха с целью получения азота и кислорода на 20% осуществляется с использованием адсорбционных технологий [1-6]. Известно, что наиболее перспективными адсорбентами в этих процессах в настоящее время являются цеолиты А, X и LSX в различных ионообменных формах.

Целью наших исследований являлась разработка перспективного для практической реализации способа синтеза порошкообразного (от 1,0 до 10мкм) цеолита типа LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности в NaK, Li, Na, K, Ca и Mg- формах, а также определение характеристик пористой структуры и адсорбционных свойств синтезируемых адсорбентов.

Методическая часть

Обычно цеолит типа LSX синтезируют в NaK- форме. Мы синтезировали порошкообразный цеолит NaKLSX по методике, предложенной в [7].

Li, Na, K, Ca и Mg- формы получали из NaK-LSX, ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. Эксперименты по ионному обмену проводили в изотермическом реакторе периодического действия при 70 °С, исходной концентрации соли в растворе 70 г/л (избыток второго обменного катиона по отношению к натрию).

Химические составы жидкой и твердой фаз анализировали гравиметрическим методом, а также методами комплексонометрического титрования и пламенной фотометрии [8].

Фазовый состав цеолитов определяли рентгенофазовым анализом на автоматическом дифрактометре PHILIPS PW 1800. Для определения использовали метод Дебая – Шерера (метод порошка). Условия съемки:

- $\theta/2\theta$ -сканирование;
- вращение держателя – 1 об·сек⁻¹;
- материал анода – медь;
- диапазон съемки – 5-55°/2 θ ;
- шаг – 0,05°;
- экспозиция на шаге – 2 секунды;
- напряжение и ток анода – 40 кВ и 30 мА, соответственно.

Рентгенограммы идентифицировали по известным дифракционным данным [9]. Относительную кристалличность цеолитов рассчитывали, как отношение интенсивностей отражения полученных образцов к интенсивностям отражения эталонного образца.

Для измерения удельной поверхности (S_N , м²/г) и объема пор (V_P , см³/г) синтезируемых образцов использовали метод низкотемпературной (77,4К) адсорбции азота на приборе "Sorptomatic-1900" ("Fisons") [10-11]. Дегазацию образцов проводили при 400 °С до остаточного вакуума 10⁻⁶ мм.рт.ст.

Величину S_N рассчитывали, исходя из площади поверхности молекулы азота $0,162\text{нм}^2$, плотности азота в нормальном жидком состоянии $0,808\text{г/см}^3$. Точность измерения S_N составляла $\pm 5\%$.

Для определения равновесных адсорбционных емкостей ($\text{см}^3/\text{г}$) по $\text{H}_2\text{O} - \text{A}(\text{H}_2\text{O})$ полученных адсорбентов использовали, распространенный в промышленной практике, эксикаторный способ [12].

Результаты и их обсуждение

Среди факторов, влияющих на адсорбционную активность цеолитов в первую очередь, следует назвать количество катионов в цеолите, их доступность для молекул адсорбата, а также плотность заряда катиона и радиус катиона. Доступность катионов для адсорбции зависит от особенностей кристаллической структуры данного типа цеолита, а также от общего числа катионов: чем оно больше, тем больше катионов будет располагаться в доступных местах. Количество катионов в цеолите сильно зависит от соотношения Si/Al . Поэтому большим достижением последних десяти лет в области синтеза адсорбентов является синтез низкокремнистого цеолита X (LSX), у которого Si/Al равно 1, в отличие от обычного цеолита X с Si/Al , равным 1,25-1,50[13]. В цеолите LSX в отличие от цеолитов A и X, отрицательный заряд кристаллической решетки компенсируют два катиона Na и K.

В таблице 1 приведены результаты изучения влияния природы обменного катиона и количества ионообменных обработок на степень обмена катионов Na и K в цеолите NaKLSX на катионы Li, Na, K, Ca и Mg.

Таблица 1. Влияние количества обработок на степени обмена в цеолите NaKLSX

Количество обработок	Степени обмена катионов Na и K в цеолите NaKLSX на катионы				
	Li	K	Na	Ca	Mg
1	0,67	0,50	0,66	0,68	0,41
2	0,75	0,67	0,78	0,79	0,50
3	0,90	0,77	0,97	0,81	0,59
4	0,93	0,79	0,98	0,85	0,64

Из представленных результатов видно, что в цеолите LSX для достижения максимальной степени обмена необходимы три обменные обработки. Дальнейшее увеличение их количества не оказывает заметного влияния на степени обмена. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [14, 15].

Нами было обнаружено, что при ионном обмене катионов Na и K в цеолите LSX на катионы Li, Na, K, Ca и Mg в указанных условиях степени обмена составляют 0,93, 0,98, 0,79, 0,85 и 0,64 соответственно.

Максимальные значения степени обмена катионов Na и K на исследуемые в данной работе катионы не совпадают и обусловлены различием собственных размеров катионов и энергий их гидратаций.

На рисунках 1 и 2 приведены рентгенограммы цеолита NaKLSX, а также его ионообменных форм LiLSX, KLSX, NaLSX, CaLSX и MgLSX с предельными значениями степени обмена.

По данным рентгенографического анализа, представленных на рисунке 1, степень кристалличности образцов цеолита NaKLSX(1а), LiLSX(1б) и NaLSX(1в) близка к 100%.

Иные результаты наблюдаются при приготовлении K, Ca и Mg-форм цеолита LSX. Из рентгенограмм представленных на рисунке 2, следует что у образцов KLSX(2а), CaLSX(2б) и MgLSX(2в) происходит частичная аморфизация их кристаллической структуры, которая составляет 19, 32 и 30%отн., соответственно. Также на рентгенограммах наблюдается появление дифракционных пиков характерных для цеолита типа А.

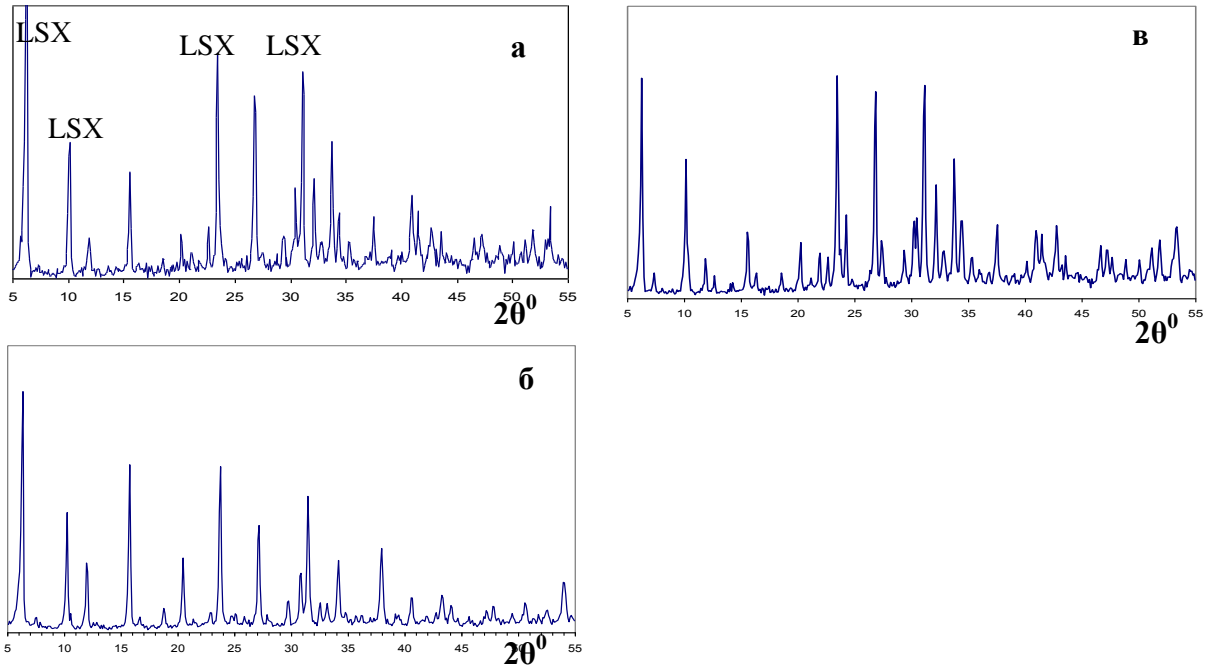


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов NaKLSX(а), LiLSX(б) и NaLSX(в) после термообработки при 450 С, 3ч

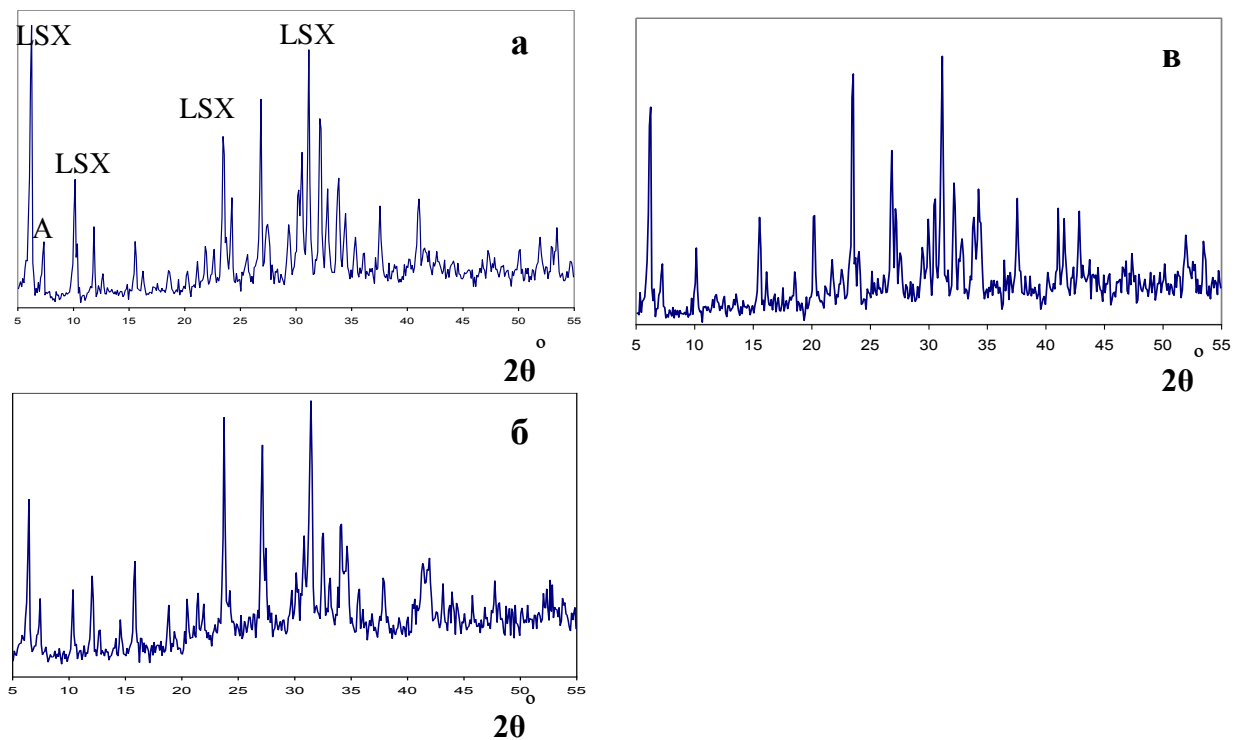


Рисунок 2. Дифрактограммы образцов KLSX(а), CaLSX(б) и MgLSX(в) после термообработки при 450 С, 3ч

Для решения этой проблемы в [16] предлагается получать более устойчивый цеолит LSX в Na-форме со степенью обмена не ниже 0,98, а из него - другие ионообменные формы цеолита LSX.

В таблице 2 приведены результаты изучения влияния природы обменного катиона и количества ионообменных обработок на степень обмена катионов Na на катионы K, Ca и Mg в цеолите NaLSX.

Таблица 2. Влияние количества обработок на степени обмена в цеолите NaLSX

Количество обработок	Степени обмена катионов Na в цеолите NaLSX на катионы		
	K	Ca	Mg
1	0,62	0,76	0,59
2	0,75	0,80	0,73
3	0,82	0,87	0,78

Из представленных результатов видно, что при получении K, Ca и Mg-форм цеолита LSX из его Na-формы, были синтезированы образцы с большими значениями степени обмена. По данным рентгенографического анализа было установлено, что степень кристалличности полученных ионообменных форм цеолита LSX составляет 97-98%.

В таблице 3 представлены характеристики пористой структуры порошкообразного цеолита типа LSX в различных ионообменных формах с предельными степенями обмена по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Известно, что для микропористых материалов, к которым относятся и цеолиты, характерно объемное заполнение всего доступного для адсорбции пространства [17, 18]. По этой причине величина удельной поверхности, определенная с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (S_N), в котором расчеты основаны на монослойном покрытии поверхности молекулами азота, является «кажущейся». В то же время величина S_N позволяет оценить изменение доступности микропористой структуры самих кристаллов цеолита, так как при температуре, близкой к температуре

жидкого азота, которая используется при определении S_N , молекулы азота диффундируют полости цеолитов, у которых диаметр входного окна не менее 0,5 нм [17].

Таблица 3. Удельная поверхность* (S_N , м²/г) и объем пор* ($V_{п}$, см³/г) порошкообразного цеолита типа LSX в различных ионообменных формах

Наименование	NaKLSX	NaLSX	LiLSX	KLSX	CaLSX	MgLSX
S_N	687	716	722	606	456	401
$V_{п}$	0,260	0,278	0,321	0,263	0,305	0,259

* - по данным низкотемпературной адсорбции азота

Из представленных данных в таблице 3 следует, что в цеолите LSX, в результате ионного обмена на одновалентные катионы Na и Li происходит увеличение S_N от 687 м²/г у исходного LSX до 716 и 722 м²/г у образцов NaLSX и LiLSX соответственно. В тоже время ионный обмен на одновалентный катион K и двухвалентные катионы Ca и Mg приводит к снижению значения S_N до 606, 456 и 401 м²/г соответственно.

Таким образом, в результате замены катионов NaK на катионы Na и Li наблюдается увеличение, а при замене на катионы K, Ca и Mg - уменьшение доступности микропористой структуры кристаллов цеолита LSX.

Результаты изучения влияния природы и содержания катионов Li, K, Na, Ca и Mg в цеолите LSX на предельные адсорбционные емкости по парам воды A (H₂O, см³/г) приведены в таблице 4.

Из данных таблицы 4 следует, что при замене в цеолите NaLSX катионов Na на меньшие по размеру катионы Li значения A(H₂O) увеличиваются с 0,31 см³/г до 0,34 см³/г, соответственно. При замене катионов Na на более крупные катионы K и двухвалентные катионы Ca и Mg значения A(H₂O) уменьшаются с 0,31 см³/г у образца NaLSX до 0,28, 0,27 и 0,29 см³/г у образцов KLSX, CaLSX и MgLSX соответственно.

Таблица 4. $A(H_2O, \text{см}^3/\text{г})$ ионообменных форм цеолита NaKLSX

Катионная форма цеолита	$A(H_2O)$	Катионная форма цеолита	$A(H_2O)$
NaK-LSX	0,31	NaK-LSX	0,31
0,98Na-LSX	0,31	0,98Na-LSX	0,31
0,82K-LSX	0,28	0,87Ca-LSX	0,27
0,93Li-LSX	0,34	0,78Mg-LSX	0,29

Таким образом, заменой катионов можно изменять предельные адсорбционные емкости по парам воды ионообменных форм цеолита LSX в интервале значений 0,27-0,34 $\text{см}^3/\text{г}$.

Наблюдаемые нами отличия значений $A(H_2O)$ на 10-15% в большую или в меньшую сторону при обмене катионов Na на катионы Li, K, Ca и Mg, могут быть обусловлены уменьшением или увеличением предельного объема для заполнения, а также возможностью искажения кристаллической структуры цеолита.

Однако уменьшение или увеличение адсорбции паров воды на ионообменных формах цеолита LSX нельзя связывать только с проявлением ситового действия, так как размеры «окон» в большие полости после обмена все же остаются доступными для молекул воды.

Из работ других исследователей [19] известно, что при заполнении первичных пор цеолитов молекулами воды и другими полярными молекулами последние в первую очередь располагаются у катионов, компенсирующих заряд решетки; они являются активными центрами полярных веществ. Анализируя полученные данные, легко заметить зависимость между гидратационной способностью катионов компенсирующих заряд анионной решетки и адсорбируемостью паров воды на соответствующих ионообменных формах цеолитов. Таким образом, величина адсорбции полярных веществ на цеолитах в значительной степени определяется взаимодействием молекулы адсорбируемого вещества с катионами.

Выводы

Показано, что цеолит типа LSX высокой степени кристалличности и фазовой чистоты в Li- и Na-формах можно синтезировать из исходной NaK-формы, а в K, Ca и Mg-формах - только из его Na- формы.

По данным низкотемпературной адсорбции азота определено, что в результате замены катионов NaK на катионы Na и Li наблюдается увеличение, а при замене на катионы K, Ca и Mg - уменьшение доступности микропористой структуры кристаллов цеолита LSX.

Установлено, что заменой катионов можно влиять на предельные адсорбционные емкости по парам воды ионообменных форм цеолита LSX в интервале значений 0,27-0,34 см³/г. И максимальные значения равновесных адсорбционных емкостей по воде, характерны для цеолита LSX в Li-форме.

Список используемых источников

- 1 Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями // М.: Высш. шк. 1998. С. 78.
- 2 Получение кислорода и азота адсорбционным разделением воздуха/ Глупанов В.Н. [и др.]. ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ 1991. С. 44.
- 3 Yang R.T. Gas Separation by Adsorption Process // Boston: Buttenvorths. 1987. P.35.
- 4 Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes // N.Y.: Wiley. 1984.P.433.
- 5 Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption // N.Y.: VCH. 1994.
- 6 Пат. 6261344, США. МКИ B01D 053/47. PSA process using a faujasite zeolite containing metal cations as adsorbent.
- 7 Gunter K. Crystallization of low-solica faujasite (SiO₂ /Al₂O₃~2.0) // Zeolites.№ 7. 1987. P.451-457.

- 8 Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии // М.: Химия. Т. 1. 1975. С.471.
- 9 Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites // Amsterdam - London - New York - Oxford - Paris - Shannon – Tokyo. Elsevier. 2001. P. 586.
- 10 Брунауэр С. Адсорбция газов и паров // М.: Издательство ИЛ. Т. 1. 1948. С. 781.
- 11 Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость // М.: Мир. 1984. С. 310.
- 12 Кельцев Н.В Основы адсорбционной техники // М.: Химия. 1984. С. 592.
- 13 Coe C.G., Kuznicki S.M., Srinivasan R., Jenkins R J. Perspectives in Molecular Sieve Sciences, eds W.H. Flank, T.E. Whyte. // Jr. ACS Symp. Ser. - Washington.-1988. V. 368. P. 478.
- 14 Синтез и изучение адсорбции H_2O , $n-C_7H_{16}$ и CO_2 на Ca, Mg, K и H-формах гранулированного цеолита А без связующих веществ / Павлова И.Н. [и др.]. Химическая технология. 2010. №4. С. 208-210.
- 15 Катионообменные формы гранулированного цеолита X без связующих веществ - синтез и свойства / Павлова И.Н. [и др.]. // Химическая технология. 2011. №4. С.198-202.
- 16 Nick d. Hutson and Ralph T. Yang// AIChE Journal November 2000 Vol. 46, Issue 11. p. 2305–2317.
- 17 Баррер Р.М. Гидротермальная химия цеолитов: монография // М.: Мир. 1985. С. 420.
- 18 Хвощев С.С, Жданов С.П. Изотермы и изостерические теплоты адсорбции CO_2 на синтетических натриевых фожазитах и морденитах // Известия АП СССР. Сер. хим. 1970. № 11. С. 2443-2449.
- 19 Неймарк А.В. Адсорбция и адсорбенты: монография //М.: Наука, 1987. С.236.

References

- 1 Shumyackii Yu.I., Afanas'ev Yu.M. Adsorbciya: process s neogranichennymi vozmozhnostyami // M.: Vyssh. shk. 1998. S. 78.[in Russian].
- 2 Poluchenie kisloroda i azota adsorbcionnym razdeleniem vozduha/ Glupanov V.N. [i dr.]. CINTIHIMNEFTEMASh 1991. S. 44. [in Russian].
- 3 Yang R.T. Gas Separation by Adsorption Process // Boston: Buttenvorths. 1987. P.35.[in English].
- 4 Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes // N.Y.: Wiley. 1984.P.433. [in English].
- 5 Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption // N.Y.: VCH. 1994. [in English].
- 6 Pat. 6261344, SShA. MKI B01D 053/47. PSA process using a faujasite zeolite containing metal cations as adsorbent. [in English].
- 7 Gunter K. Crystallization of low-solica faujasite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2.0$) // Zeolites. № 7. 1987. P.451-457.[in English].
- 8 Kreshkov A.P., Yaroslavec A.A. Kurs analiticheskoi himii // M.:Himiya. T. 1. 1975. S.471. [in Russian].
- 9 Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites // Amsterdam - London - New York - Oxford - Paris - Shannon – Tokyo. Elsevier. 2001. P. 586.[in English].
- 10 Brunauer S. Adsorbciya gazov i parov // M.: Izdatinlit. T. 1. 1948. S. 781. [in Russian].
- 11 Greg S., Sing K. Adsorbciya. Udel'naya poverhnost'. Poristost' // M.: Mir. 1984. S. 310. [in Russian].
- 12 Kel'cev N.V Osnovy adsorbcionnoi tehniki // M.: Himiya. 1984. S. 592. [in Russian].

- 13 Coe C.G., Kuznicki S.M., Srinivasan R., Jenkins R J. Perspectives in Molecular Sieve Sciences", eds W.H. Flank, T.E. Whyte. // Jr. ACS Symp. Ser. - Washington.-1988.V. 368.P. 478. [in English].
- 14 Sintez i izuchenie adsorbicii N_2O , $n-S_7N_{16}$ i SO_2 na Sa , Mg , K i N -formah granulirovannogo ceolita A bez svyazuyushih veshestv / Pavlova I.N. [i dr.]. Himicheskaya tehnologiya. 2010. №4. S. 208-210. [in Russian].
- 15 Kationoobmennye formy granulirovannogo ceolita H bez svyazuyushih veshestv - sintez i svoistva/ Pavlova I.N. [i dr.]. // Himicheskaya tehnologiya. 2011.№4. S.198-202. [in Russian].
- 16 Nick d. Hutson and Ralph T. Yang// AIChE Journal November 2000 Vol. 46, Issue 11. p. 2305–2317. [in English].
- 17 Barrer R.M. Gidrotermal'naya himiya ceolitov: monografiya // M.: Mir. 1985. S 420. [in Russian].
- 18 Hvoshev C.C, Zhdanov S.P. Izotermy i izostericheskie teploty adsorbicii SO_2 na sinteticheskikh natrievykh fozhazitah i mordenitah // Izvestiya AP SSSR. Ser. him. 1970. №11. S. 2443-2449. [in Russian].
- 19 Neimark A.V. Adsorbciya i adsorbenty: monografiya //M.: Nauka, 1987. S.236. [in Russian].

Сведения об авторах**About the authors**

Акмалов А.И., магистр, группа МТП21-13-01, ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

A.I. Akmalov, Graduate Student, a Group of MTP21-13-01, FSBEI NPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: artur_akmalov@mail.ru

Гариева Г.Ф., аспирант, Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Российская Федерация

G.F. Garieva, Postgraduate Student, Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Science, Ufa, the Russian Federation

Павлова И.Н., канд. хим. наук, Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Российская Федерация

I.N. Pavlova, Candidate of Chemical Sciences, Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Science, Ufa, the Russian Federation

Травкина О.С., канд. хим. наук, доцент кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

O.S. Travkina, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor of the Chair "Technology of Oil and Gas", FSBEI NPE USPTU, Ufa, the Russian Federation