

И. Н. Павлова (к.х.н., доц.)^{1,2}, О. С. Травкина (к.х.н., доц.)^{1,2},
Д. Л. Хайруллина (магистрант)², Б. И. Кутепов (д.х.н., проф.)^{1,2}

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ЦЕОЛИТ LSX В Li-ФОРМЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИОННОЙ ОСУШКИ И ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ CO₂

¹ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория приготовления катализаторов

450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа

450064, Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: tng@rusoil.ru

I. N. Pavlova^{1,2}, O. S. Travkina^{1,2}, D. L. Khairullina², B. I. Kutevov^{1,2}

GRANULATED ZEOLITE LSX IN Li-FORM FOR PROCESSES OF ADSORPTION DRYING AND GAS PURIFICATION FROM CO₂

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: tng@rusoil.ru

Методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии исследованы физико-химические характеристики гранулированных цеолитов LSX. Проведен сравнительный анализ адсорбционных свойств в статическом и динамическом режимах синтезированного гранулированного образца с промышленным импортным аналогом. Показано, что по адсорбционной активности в динамических условиях по парам воды и углекислому газу синтезированный гранулированный цеолит LSX в Li-форме не уступает импортному аналогу.

Ключевые слова: адсорбент; адсорбция; гранулы; ионообменные формы; катион; кристалл; обработка; полость; синтез; степень кристалличности; степень обмена; цеолит LSX.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №FMRS-2022-0080).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №FMRS-2022-0081).

The physicochemical characteristics of LSX granular zeolites were studied by X-ray fluorescence, X-ray phase analysis, low-temperature nitrogen adsorption-desorption and mercury porosimetry. A comparative analysis of the adsorption properties in static and dynamic modes of the synthesized granular sample with an industrial imported analogue was carried out. It is shown that the synthesized granular zeolite LSX in the Li-form is not inferior to the imported analog in terms of adsorption activity under dynamic conditions for water vapor and carbon dioxide.

Key words: adsorbent; adsorption; cation; cavity; crystal; degree of exchange; degree of crystallinity; granules; ion-exchange forms; synthesis; treatment; zeolite LSX.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of Ural Federal Research Center of RAS (subject no.FMRS-2022-0080).

Structural studies were carried out at the Regional Center for Collective Use «Agidel» UFITS RAS, within the framework of the state task of the Institute of Petrochemistry and Catalysis UFITS RAS (subject no. FMRS-2022-0081).

Дата поступления 15.03.22

Необходимость в удалении CO_2 возникает в процессах низкотемпературного разделения воздуха, декарбонизации газов (приготовление контролируемых атмосфер, подготовка биогаза к непосредственному использованию в качестве топлива, концентрирование CO_2 в содовом производстве, очистка этилена перед его переработкой в полиэтилен и т.п.)¹⁻⁵. В перечисленных процессах в настоящее время используются адсорбенты на основе обменных форм цеолита X²⁻⁵. Основной областью применения адсорбентов на основе обменных форм цеолита LSX является производство азота и кислорода разделением воздуха по технологии КБА^{1, 6-9}. В работе¹⁰ показано, что при объемном заполнении внутрикристаллического пространства цеолита (концентрация CO_2 10.0% об.) наибольшие значения равновесных адсорбционных емкостей по CO_2 (A_{CO_2}) достигаются на ионообменных формах порошкообразного цеолита X, в котором содержится меньшее количество катионов по сравнению с цеолитом LSX. В то же время при малых степенях заполнения внутрикристаллического пространства цеолита (концентрация CO_2 0.03–0.04 % об.) проявляется специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами, результаты которого зависят от природы и содержания катионов. В этом случае для ионообменных форм порошкообразного цеолита LSX, содержащих большее количество катионов, значения A_{CO_2} выше и составляют 22.0–29.0 мг/г в зависимости от природы катиона (максимальное значение у Li-формы). На Na-, K-, Li- и Ca-формах цеолита X значения A_{CO_2} в 1.3–1.4 раза ниже.

Следует отметить, что цеолиты синтезируют в виде порошков, а при приготовлении из них адсорбентов для практического применения в промышленных аппаратах необходимы последующая формовка в гранулы в смеси со связующим материалом и термообработка при 550–600 °С. Поэтому данная работа посвящена получению гранулированного цеолита LSX в Li-форме и сравнительному исследованию его адсорбционных свойств по сравнению со свойствами промышленного импортного адсорбента.

Материалы и методы исследования

Синтез высокодисперсного и гранулированного цеолита LSX

Высокодисперсный цеолит LSX в NaK-форме (далее NaK-LSX) кристаллизовали из реакционной смеси следующего состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$. Подробное описание методики синтеза

приведено в работе¹¹. Для приготовления гранулированного цеолита NaK-LSX использовали порошкообразный цеолит NaK-LSX и каолинитовую глину Трошковского месторождения. (Химический состав глины в пересчете на оксиды, % мас.: $\text{SiO}_2 = 58.8$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36.7$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.5$; $\text{MgO} = 1.0$; $\text{CaO} = 1.5$). Указанные выше компоненты смешивали при соотношении 80.0% мас. цеолита и 20.0% мас. глины, полученную смесь увлажняли и формовали в гранулы диаметром 1.6 ± 0.1 мм и длиной 3–6 мм, после чего сушили при 120–140 °С в течение 3–4 ч и прокаливали при 600–650 °С в течение 4–6 ч в атмосфере воздуха¹². Полученные гранулы подвергали гидротермальной обработке в растворе гидроксида натрия ($C_{\text{NaOH}} = 70$ г/л) при 70 °С в течение 3 ч. После обработки гранулы отделяли от жидкой фазы, отмывали и высушивали при 120–125 °С в течение 6 ч. Условия щелочной обработки выбраны на основании предварительных экспериментов. Образец гранулированного цеолита NaK-LSX до щелочной обработки обозначен как Gran-1, а после нее – Gran-2. Li-форму гранулированного цеолита LSX (далее – Gran-3) получали ионным обменом в водных растворах хлорида лития при 80–90 °С, соотношении катионов в растворе и катионов в цеолите $G = 1.5$ г-экв/г-экв, pH = 5.5–7.0 и продолжительности 1 ч по аналогии с порошкообразным образцом¹³. Обменную обработку проводили 3 раза. После обмена образцы сушили при 110–120 °С не менее 12 ч в атмосфере сухого воздуха, затем прокаливали при 540–550 °С в течение 4 ч в той же атмосфере. Исследование физико-химических и адсорбционных свойств образцов синтезированного гранулированного цеолита LSX в Li-форме проводили в сравнении с промышленным импортным адсорбентом X(13X) производства Швейцарии.

Физико-химические методы исследования образцов

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм). Погрешность определения химического состава составляла $\pm 5\%$ отн.

Фазовый состав цеолитов определяли на дифрактометре Rigaku Ultima IV в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов от 3 до 50 (2 θ) с шагом 0.5 °С/мин и временем накопления в каждой точке 20 с.

Фазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2. Степень кристалличности образцов (ОСК)

рассчитывали, как отношение суммарной интегральной интенсивности кристаллической фазы к сумме суммарных интегральных интенсивностей кристаллической и аморфной фаз. Погрешность определения степени кристалличности составляла $\pm 5\%$ отн.

Характеристики пористой структуры изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на приборе ASAP-2020 «Micromeritics». Перед анализом образцы вакуумировали при 350 °С 6 ч. Удельная поверхность рассчитана по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Распределение размера пор рассчитано по десорбционной кривой методом ВЈН (Баррета-Джойнера-Халенды), общий объем пор определен методом ВЈН при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$. Объем микропор в присутствии мезопор определяли t -методом де Бура и Липпенса. Суммарный объем макропор размером от 50 нм и более оценивали методом ртутной порометрии на приборе Carlo Erba Porozimeter-2000.

Механическую прочность на раздавливание гранулированных цеолитов, характеризующуюся величиной нагрузки на единицу площади поперечного сечения гранулы, необходимой для ее механического разрушения, определяли согласно ¹⁴.

Адсорбционные свойства пористой структуры полученных образцов характеризовали значениями равновесных адсорбционных емкостей по парам воды (A_{H_2O}) и бензола ($A_{C_6H_6}$) при 25 °С и $P/P_s = 0.8$ ¹⁵. Для оценки адсорбционной активности образцов в динамическом режиме измеряли их адсорбционные емкости по H_2O (D_{H_2O}) и CO_2 (D_{CO_2}), из смесей с воздухом в проточном адсорбере при атмосферном давлении, температуре 20–25 °С и объеме загруженного адсорбента 150 см³. Скорость паро- или газозоудушного потока составляла 1.0 ± 0.25 дм³/мин для смеси с H_2O и CO_2 при концентрации 13–15 и 200 мг/дм³, соответственно.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные химического состава и степени кристалличности (ОСК) высокодисперсного цеолита NaK-LSX, а также исследованных в данной работе гранулированных образцов цеолита LSX. Видно, что химический состав образца Gran-2 от химического состава образца Gran-1 отличается большим содержанием натрия. Полученные результаты объясняются тем, что при щелочной обработке происходит ионный обмен катионов K^+ на катионы Na^+ . При трехкратной обработке раствором хлорида лития катионы

Na^+ и K^+ , в основном, заменяются на катионы Li^+ . Из-за недоступности части катионов Na^+ и K^+ их полной замены на катионы Li^+ не происходит. Содержание основных компонентов в образцах Gran-3 и 13X отличается в пределах ошибки их определения.

Таблица 1
Химический состав, ОСК высокодисперсного цеолита NaK-LSX, гранулированных образцов цеолита LSX и импортного образца 13X

Образец	Химический состав, % мас.					ОСК, % отн.
	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
NaK-LSX	-	15.7	7.1	33.5	43.7	99
Gran-1	-	12.3	5.6	38.8	43.3	82
Gran-2	-	15.0	3.8	37.9	43.3	83
Gran-3	13.4	1.9	0.9	37.9	45.9	82
13X	13.8	0.9	0.4	37.8	47.1	89

Высокодисперсный цеолит NaK-LSX характеризуется степенью кристалличности, близкой к 100% (табл. 1). В образце Gran-1 содержание цеолитной фазы снижается за счет добавления Трошковской глины. При щелочной обработке и дальнейшем катионом обмене степень кристалличности образцов практически не изменяется. Степень кристалличности образца 13X несколько выше, чем остальных гранулированных образцов, по-видимому, из-за большего содержания цеолитной фазы.

Образец высокодисперсного цеолита NaK-LSX является микропористым (табл. 2), содержание мезопор незначительное. При приготовлении гранулированных образцов формируется вторичная мезо-макропористая структура между кристаллами цеолита и частицами Трошковской глины.

Таблица 2
Характеристики пористой структуры образцов высокодисперсного, гранулированного цеолита LSX и 13X по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии

Образец	$S_{БЭТ}^*$, м ² /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г	$V_{макро}$, см ³ /г	$V_{общ}$, см ³ /г
NaK-LSX	651	0.29	0.01	-	0.30
Gran-1	374	0.22	0.09	0.38	0.69
Gran-2	420	0.23	0.10	0.32	0.65
Gran-3	430	0.23	0.11	0.33	0.67
13X	455	0.22	0.12	0.34	0.68

$S_{БЭТ}^*$ – «кажущаяся» удельная поверхность по методу БЭТ;

$V_{микро}$, $V_{мезо}$, $V_{макро}$ и $V_{общ}$ – объем микро- мезо - макро- и общий объем пор, соответственно

Адсорбционные характеристики образцов Gran-3 и 13X

Характеристики	Образец	
	Gran-3	13X
Равновесные адсорбционные емкости (см ³ /г) по парам:		
H ₂ O	0.30	0.31
C ₆ H ₆	0.31	0.32
Динамические адсорбционные емкости (мг/г) по:		
D _{H₂O}	127	120
D _{CO₂}	42	40

Видно, что значения удельной поверхности и объема микропор для порошкообразного цеолита NaK-LSX равны 651 м²/г и 0.29 см³/г, соответственно. Для гранул до щелочной обработки (образец Gran-1) мы наблюдаем снижение этих характеристик из-за уменьшения содержания в гранулах цеолита и частичной блокировки его кристаллов связующим компонентом. При обработке гранул в растворе щелочи происходит деблокирование некоторых кристаллов из-за растворения частиц глины. В результате увеличиваются значения удельной поверхности до 420 м²/г и объема микропор до 0.23 см³/г (образец Gran-2). Значения объемов мезопор незначительно увеличиваются, а макропор уменьшаются. Характеристики пористой структуры образцов Gran-3 и 13X отличаются незначительно.

Следует отметить, что обработка гранул в растворе щелочи приводит к увеличению механической прочности гранул на раздавливание с 1.10 до 1.25 кг/мм² из-за частичного разрушения макропор гранул и уплотнения их структуры. При дальнейшем обмене катионов Na⁺ и K⁺ на катионы Li⁺ механическая прочность образцов не изменяется.

Результаты исследования адсорбционных характеристик образцов Gran-3 и 13X приведены в табл. 3.

Видно, что равновесные адсорбционные емкости по парам воды и бензола обоих гранулированных образцов имеют близкие значения. Дополнительно были изучены адсорбционной активности по CO₂ и парам воды в динамическом режиме. Установлено, что значения D_{H₂O} у образцов Gran-3 и 13X близки и равны 127 и 120 мг/г, соответственно, значения D_{CO₂} также близки и равны 42 и 40 мг/г, соответственно.

Таким образом, предложенный нами способ приготовления гранулированного цеолита LSX в Li-форме включает следующие стадии: синтез высокодисперсного цеолита NaK-LSX; его смешение и грануляция с Трошковской глиной; сушка в атмосфере воздуха при 120–140 °С в течение 3–4 ч и прокалка при 600–650 °С в течение 4–6 ч; обработка в растворе гидроксида натрия с концентрацией CNaOH = 70 г/л при 70 °С в течение 3 ч с последующим трехкратным ионным обменом в растворе LiCl. Сравнительный анализ физико-химических и адсорбционных характеристик полученного гранулированного цеолита LSX в Li-форме и импортного адсорбента 13X показал, что равновесные адсорбционные емкости по парам воды и бензола исследованных гранулированных образцов имеют близкие значения. Значения адсорбционной активности по парам воды и по углекислому газу в динамическом режиме у полученного в данной работе гранулированного цеолита LSX в Li-форме (Gran-3) и импортного адсорбента (13X) также близки.

Литература

1. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. – New Jersey: Wiley and sons, 1984. – 433 p.
2. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption. – N.Y.: VCH Publishers, 1994. – 352 p.
3. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. – М. Высшая школа, 1998. – 78 с.
4. Yang R.T. Adsorbents Fundamentals and applications. – New Jersey: Wiley and sons, 2003. – 425 p.
5. Zhonglin Zhao, Xingyu Cui, Jinghong Ma, Ruifeng Li Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents // International journal of greenhouse gas control. – 2007. – №1. – Pp. 355-359.
6. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. – М.: КолосС, 2009. – 183 с.
7. Kulprathipanja S. Zeolites in industrial separation and catalysis. – New Jersey: Wiley and sons, 2010. – 593 p.

References

1. Ruthven D. [Principles of Adsorption and Adsorption Processes]. New Jersey, Wiley and sons Publ., 1984, 433 p.
2. Ruthven D., Farooq S., Knaebel K. [Pressure Swing Adsorption]. N.Y., VCH Publishers, 1994, 352 p.
3. Shumiatskii I.I., Afanas'ev I.M. *Adsorbtsiya: protsess s neogranichennymi vozmozhnostiami* [Adsorption: a process with unlimited possibilities]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1998, 78 p.
4. Yang R. [Adsorbents Fundamentals and applications]. New Jersey, Wiley and sons Publ., 2003, 425p.
5. Zhonglin Z., Xingyu C., Jinghong M., Ruifeng L. [Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents]. *International journal of greenhouse gas control*, 2007, no.1, pp. 355-359.
6. Shumiatskii Yu.I. *Promyshlennye adsorbtsionnye protsessy* [Industrial adsorption processes]. Moscow, KolosS Publ., 2009, 183p.

8. Bulow M., Shen D. Sorption kinetics of atmospheric gases on Li, RE (rare earth)-LSX zeolite beads as sorbents for oxygen PVSA processes // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2007.– V.105, Iss.1-2.– Pp.163-169.
9. Leonova, A.A., Mel'gunov M.S. Alteration of adsorption selectivity of LSX zeolite in Li⁺ and H⁺ forms towards CO₂ and N₂O // *Catalysis for Sustainable Energy*.– 2017.– V.4.– Pp.31-35.
10. Ишкильдина А. Х., Павлова И. Н., Галиева Г. Ф., Гарифуллина К. Р., Тукаева Э. И., Алехина И. Е. Влияние замены катионов Na⁺ на Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ на адсорбционные характеристики цеолита LSX // *Вестник БГУ*.– 2021.– Т.26, №2.– С.360-365.
11. Pavlova I.N., Travkina O. S., Garieva G. F. The Influence of Hydrogel Aging Conditions on the Crystal Size and Morphology of LSX Zeolite in the NaK-Form// *Petroleum Chemistry*.– 2020.– V.60, №8.– Pp.903-908.
12. Павлова И.Н., Травкина О.С., Галиаутдинова Л.С. Гранулированный цеолит типа LSX, синтез и исследование в адсорбции H₂O, n-C₇H₁₆ и C₆H₆ // *Баш. хим. ж.*– 2019.– Т.26, №1.– С.125-128.
13. Павлова И.Н., Галиева Г.Ф., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Фомкин А.А., Школин А.В. Синтез и исследование термической стабильности NaK-, K-, Na- и Li-форм цеолита LSX // *Физикохимия поверхности и защита материалов*.– 2015.– Т.51, №5.– С.767-772.
14. ОСТ 38.01176-79. Методы испытаний: Катализаторы крекинга шариковые.– М.: Стандартиформ, 1979.– 33 с.
15. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники.– М.: Химия, 1984.– 592 с.
7. Kulprathipanja S. [Zeolites in industrial separation and catalysis]. New Jersey, Wiley and sons Publ., 2010, 593 p.
8. Bulow M., Shen D. [Sorption kinetics of atmospheric gases on Li,RE (rare earth)-LSX zeolite beads as sorbents for oxygen PVSA processes]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, vol.105, is.1-2, pp.163-169.
9. Leonova A.A., Mel'gunov M.S. [Alteration of adsorption selectivity of LSX zeolite in Li⁺ and H⁺ forms towards CO₂ and N₂O]. *Catalysis for Sustainable Energy*, 2017, vol.4, pp.31-35.
10. Ishkil'dina A. KH., Pavlova I. N., Gariyeva G. F., Garifullina K. R., Tukayeva E. I., Alekhina I. Ye. *Vliyanie zameny kationov Na⁺ na Ca²⁺, Mg²⁺ i Zn²⁺ na adsorbtsionnyye kharakteristiki tseolita LSX* [Effect of replacement of Na⁺ cations by Ca²⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ on adsorption characteristics of LSX zeolite]. *Vestnik BGU* [Bulletin of BSU], 2021, vol.26, no.2, pp.360-365.
11. Pavlova I.N., Travkina O. S., Garieva G. F. [The Influence of Hydrogel Aging Conditions on the Crystal Size and Morphology of LSX Zeolite in the NaK-Form]. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol.60, no.8, pp.903-908.
12. Pavlova I.N., Travkina O.S., Galiautdinova L.S. *Granulirovannyi tseolit tipa LSX, sintez i issledovanie v adsorbtsii H₂O, n-C₇H₁₆ i C₆H₆* [Granular zeolite of LSX type, synthesis and research in the adsorption of H₂O, n-C₇H₁₆ and C₆H₆]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.125-128.
13. Pavlova I.N., Garieva G.F., Travkina O.S., Kutepov B.I., Fomkin A.A., Shkolin A.V. *Sintez i issledovanie termicheskoi stabil'nosti NaK-, K-, Na- i Li-form tseolita LSX* [Synthesis and studies of thermal stability of NaK-, K-, Na-, and Li-forms of LSX zeolite]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces], 2015, vol.51, no.5, pp.471-476.
14. ОСТ 38.01176-79. *Metody ispytaniy: Katalizatory krekinga sharikovye* [Test methods: Ball cracking catalysts]. Moscow, Standartinform Publ., 1979, 33 p.
15. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 592 p.