

И. Н. Павлова (к.х.н., доц.)^{1,2}, А. О. Котова (магистрант)¹,
С. Р. Хафизова (к.х.н., доц.)¹, Р. Р. Талипова (к.х.н., доц.)¹

СИНТЕЗ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ CaLi-ФОРМ ЦЕОЛИТА ТИПА LSX

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; e-mail: talipova.regina@inbox.ru

² Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,
лаборатория приготовления катализаторов
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

I. N. Pavlova^{1,2}, A. O. Kotova¹, S. R. Khafizova¹, R. R. Talipova¹

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF MIXED CaLi-FORMS OF LSX TYPE ZEOLITE

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: talipova.regina@inbox.ru

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UfRC of the RAS

141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

Синтезированы образцы смешанных CaLi-форм порошкообразных цеолитов LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности. Изучено влияние химической природы и содержания смешанных катионов на адсорбционные характеристики полученных обменных форм цеолита LSX: равновесная адсорбционная емкость по парам воды и бензола и динамическая адсорбционная емкость по CO₂. Показано, что адсорбционные характеристики смешанной CaLi-формы цеолита LSX, со степенью обмена катионов Ca²⁺ на катионы Li⁺ равной 20%, близки к значениям, полученным для цеолита LiLSX с предельной степенью обмена.

Ключевые слова: адсорбент; адсорбция CO₂; адсорбционная емкость; ионообменные формы; степень кристалличности; степень обмена; цеолит LSX.

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).

Адсорбция диоксида углерода из различных газовых сред осуществляется в процессах разделения воздуха, очистки изолированных атмосфер, а также представляет собой одну из важных проблем газохимии: углекислый газ в присутствии

Samples of mixed CaLi-forms of powdered LSX zeolites of high phase purity and close to 100% degree of crystallinity were synthesized. The influence of the chemical nature and content of mixed cations on the adsorption characteristics of the obtained exchange forms of LSX zeolite was studied: equilibrium adsorption capacity for water and benzene vapor and dynamic adsorption capacity for CO₂. It is shown that the adsorption characteristics of the mixed CaLi-form of LSX zeolite, with the degree of exchange of Ca²⁺ for Li⁺ equal to 20%, are close to the values obtained for LiLSX zeolite with a limiting degree of exchange.

Key words: adsorbent; adsorption CO₂; adsorption capacity; degree of crystallinity; degree of exchange; ion-exchange forms; zeolite LSX.

Structural studies were carried out at the Regional Center for Collective Use «Agidel» of the Federal Research Center of the RAS as part of the state assignment of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Federal Research Center of the RAS (topic no.FMRS-2022-0081).

влаги вызывает коррозию трубопроводов и оборудования, снижает теплотворную способность топлива. С другой стороны, диоксид углерода можно использовать в качестве источника углерода. Таким образом, разработка эффективных методов улавливания диоксида углерода имеет как приро-

Дата поступления 06.07.23

доохранное, так и экономическое значение. Одним из эффективных способов поглощения и регенерации диоксида углерода является процесс селективной адсорбции CO_2 с использованием цеолитов ¹⁻³.

В настоящее время для процесса одновременной осушки воздуха и очистки от CO_2 предлагаются новые адсорбенты на основе смешанных обменных форм низкомолекулярного цеолита LSX ($\text{Si}/\text{Al}=1.1$) ⁴⁻⁶.

В данной работе предлагается перспективный для практической реализации способ синтеза порошкообразного цеолита типа LSX в смешанных CaLi-формах с размером частиц от 1 до 10 мкм, высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности, а также показана его эффективность в качестве адсорбента для процессов осушки и очистки воздуха от диоксида углерода.

Материалы и методы исследования

Синтез высокодисперсного цеолита LSX и его ионообменных форм

Высокодисперсный цеолит NaKLSX кристаллизовали из реакционной смеси аморфного щелочного силикаалюмогидрогеля состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$ по методике, описанной ранее ⁷.

Образцы цеолита LSX в Na- и Ca-формах получали ионным обменом в растворах хлоридов соответствующих катионов при 80–90 °С, соотношении катионов в растворе и катионов в цеолите 1.5 г-экв/г-экв, pH 5.5–7.0 и продолжительности 1 ч. Далее образцы подвергали термической обработке сначала при 110–120 °С не менее 12 ч в атмосфере сухого воздуха, затем при 540 °С в течение 4 ч в той же атмосфере ⁸. Смешанные CaLi-формы синтезировали из исходной Ca-формы цеолита LSX со степенью обмена 0.85.

Методы исследования

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм).

Фазовый состав и модуль кристаллической решетки цеолитов определяли с помощью методов рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов на дифрактометре Rigaku Ultima IV в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов от 3 до 50 по 2θ с шагом 0.5 град/мин и време-

нем накопления в каждой точке 20 с. Фазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2. Относительную степень кристалличности (ОСК) рассчитывали по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к сумме суммарных интегральных интенсивностей от кристаллической и аморфной фаз.

Удельную поверхность по теории Брунауэра-Эммета-Теллера (BET), объем микро- и мезопор измеряли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e. Расчеты удельной поверхности проводили методом многоточечной BET. Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели Баррета-Джойнера-Халенды (BJH) по ветви десорбции.

Адсорбционные свойства полученных образцов характеризовали значениями равновесных адсорбционных емкостей по парам воды ($A_{\text{H}_2\text{O}}$) и бензола ($A_{\text{C}_6\text{H}_6}$) при 25 °С и $P/P_s = 0.8$ ⁹. Количество адсорбированного CO_2 (A_{CO_2}) определяли в проточном режиме из газовой смеси, содержащей 10.0% об. CO_2 , при 25 °С до постоянной массы.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные химического и фазового состава синтезированного цеолита NaKLSX.

Таблица 1
Химический, фазовый составы и ОСК высокодисперсного цеолита NaKLSX

Химический состав, % мас.				$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	ОСК, % отн.	Фазовый состав
Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2			
15.7	7.1	33.5	43.7	2.0	98	FAU ¹⁰

Из представленных данных видно, что в присутствии двух щелочных катионов Na^+ и K^+ формируется структура высокодисперсного цеолита NaKLSX (мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.0$), полученный цеолит NaKLSX характеризуется высокой степенью кристалличности, близкой к 100% (табл.1).

Ранее было установлено ¹¹, что при синтезе цеолита типа LSX с максимальным содержанием обменных катионов непосредственно из исходной формы, происходит частичная аморфизация его кристаллической решетки. Поэтому в дальнейшем обменные формы синтезировали в две стадии. Сначала из исходной NaK-формы получали устойчивую Na-форму со степенью обмена не ниже 0.98, а затем из нее получали Li- и Ca-формы

цеолита LSX, что позволяло получать обменные формы цеолита типа LSX высокой степени кристалличности и с максимальным содержанием обменных катионов.

Ранее было установлено, что для процессов адсорбционной осушки и очистки воздуха от CO_2 лучше использовать цеолит LSX в Li-форме: максимальные значения адсорбционных емкостей по парам воды и CO_2 получены на образцах цеолита LiNaLSX со степенью обмена 0.83 ¹¹.

Однако из-за высокого спроса на литий его стоимость постоянно растет и, согласно прогнозам, эта тенденция сохранится и в дальнейшем. Следовательно, было важным разработать эффективные цеолитсодержащие адсорбенты для осушки и очистки воздуха от CO_2 со значительно более низким содержанием катионов лития. Поэтому посредством постепенной замены катионов Ca^{2+} на катионы Li^+ в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$, были синтезированы образцы $\text{CaLi}_{(0.10)}\text{LSX}$, $\text{CaLi}_{(0.15)}\text{LSX}$ и $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$ со степенью обмена 0.10; 0.15 и 0.20, соответственно.

На рис. 1 приведены данные РФА исследованных бикатионных форм цеолита CaLiLSX.

Данные РФА подтверждают, что все образцы имеют высокую степень кристалличности и при замене катионов Ca^{2+} , содержащихся в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$, на катионы Li^+ фазовых изменений не происходит.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что величина удельной поверхности цеолита LSX, после частичной замены катионов Ca^{2+} на катионы Li^+ , увеличивается с 529 $\text{м}^2/\text{г}$ у $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$ до 592 $\text{м}^2/\text{г}$ у $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$. Величина общего объема пор возрастает на 7.8% при переходе от цеолита $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$ к $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$. Наблюдаемое увеличение объема микропор и снижение объема мезопор исследуемых образцов можно объяснить более плотным распределением в кристаллической структуре цеолита LSX меньших по размеру катионов Li^+ по сравнению с замещаемыми катионами Ca^{2+} .

Таблица 2
Характеристики пористой структуры образцов цеолита типа LSX в смешанных CaLi-обменных формах по данным низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота

Образец	S_{BET}^a , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}^b$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}^c$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ}}^d$, $\text{см}^3/\text{г}$
$\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$	529	0.23	0.06	0.29
$\text{CaLi}_{(0.10)}\text{LSX}$	543	0.24	0.05	0.29
$\text{CaLi}_{(0.15)}\text{LSX}$	579	0.26	0.04	0.30
$\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$	592	0.27	0.04	0.31

Примечание: а – удельная поверхность по теории BET; б – объем микропор; в – объем мезопор методом ВЈН; д – общий объем пор в расчете на единицу массы адсорбента

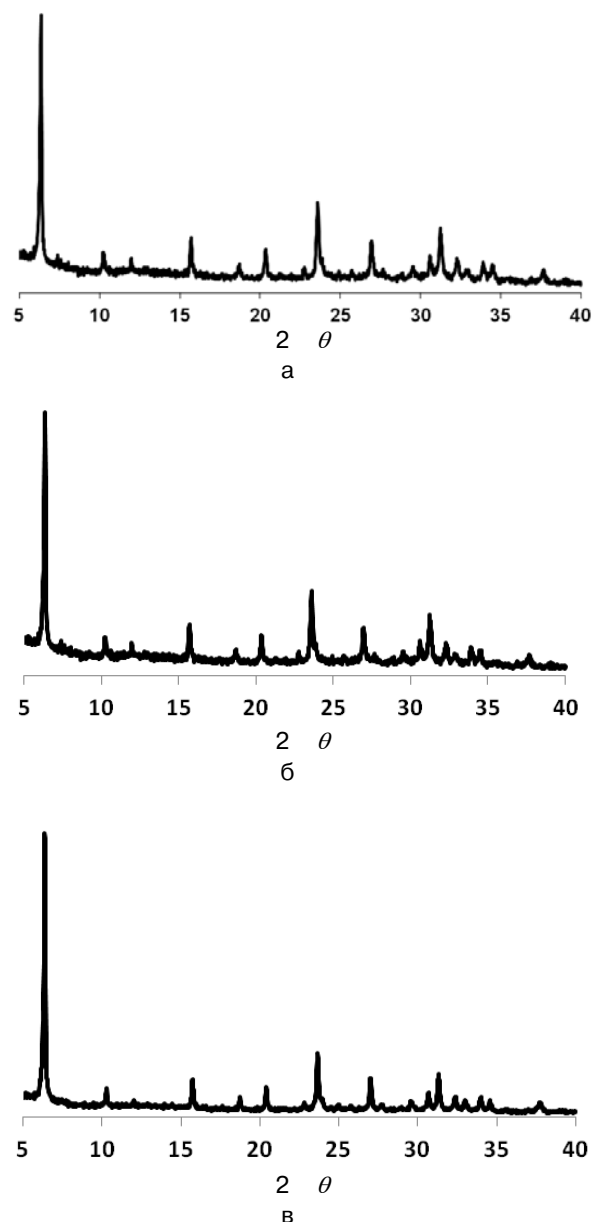


Рис. 1. Спектры РФА образцов смешанных форм цеолита LSX: а – $\text{CaLi}_{(0.10)}\text{LSX}$; б – $\text{CaLi}_{(0.15)}\text{LSX}$; в – $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$

Результаты изучения влияния природы и количества катионов Li^+ и Ca^{2+} в высокодисперсном цеолите LSX на значения адсорбционных емкостей по парам воды и бензола в равновесном режиме и по CO_2 в проточном режиме приведены в табл. 3.

Таблица 3
Адсорбционные характеристики смешанных обменных форм высокодисперсного цеолита LSX

Катионная форма цеолита	$A_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{мг}/\text{г}$	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$, $\text{мг}/\text{г}$	A_{CO_2} , $\text{мг}/\text{г}$
$\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$	229	277	120
$\text{CaLi}_{(0.10)}\text{LSX}$	241	278	121
$\text{CaLi}_{(0.15)}\text{LSX}$	265	288	130
$\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$	286	290	145

Из табл. 3 следует, что замена катионов Ca^{2+} в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$ на катионы Li^+ приводит к увеличению значений адсорбционной емкости по воде с 229 до 286 мг/г, по бензолу с 277 до 290 мг/г и по углекислому газу с 120 до 145 мг/г. Эти данные показывают, что в цеолите $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$ достигаются значения $A_{\text{H}_2\text{O}}$, $A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ и A_{CO_2} , близкие к значениям, полученным нами ранее для цеолита LiLSX с предельной степенью обмена ¹¹.

Таким образом, в работе синтезированы смешанные CaLi -формы высокодисперсного цеолита LSX высокой степени кристалличности со степенью обмена катионов Ca^{2+} на катионы Li^+ до 20%. Установлено, что с увеличением содержания ка-

тионов Li^+ в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$, значения удельной поверхности и общего объема пор цеолитов возрастают на 12.0 и 7.8 %, соответственно. Постепенная замена катионов Ca^{2+} в цеолите $\text{Ca}_{(0.85)}\text{LSX}$ на катионы Li^+ приводит к увеличению значений адсорбционных емкостей по воде и CO_2 на 25 и 21 %, соответственно. Полученный результат позволяет предположить, что цеолит $\text{CaLi}_{(0.20)}\text{LSX}$ (смешанная CaLi -форма цеолита LSX со степенью обмена катионов Ca^{2+} на катионы Li^+ , равной 20%) может использоваться в качестве эффективного адсорбента для процессов осушки воздуха и очистки его от диоксида углерода.

Литература

1. Baena-Moreno F.M., Rodriguez-Galan M., Alonso-Farinas B., Vilches Arenas L.F., Navarrete B. Carbon Capture and Utilization Technologies: A Literature Review and Recent Advances // *Util. Environ. Eff.* – 2019. – V.41, №12. – Pp.1403-1433.
2. Boer D.G., Langerak J., Pescarmona P.P. Zeolites as Selective Adsorbents for CO_2 Separation // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2023. – V.6, №5. – Pp.2634-2656.
3. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P., Losch J. Adsorption of CO_2 on Zeolites at Moderate Temperatures // *Energy Fuels*. – 2005. – V.19, №3. – Pp.1153-1159.
4. Kodasma R., Feroso J., Sanna A. Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO_2 capture // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V.358, №15. – Pp.1351-1362.
5. Xue C., Wei X., Zhang Z., Bai Y., Li M., Chen Y. Synthesis and Characterization of LSX Zeolite/AC Composite from Elutrilite // *Materials*. – 2020. – V.13, №16. – Pp.3469-3481.
6. Leonova A.A., Mel'gunov M.S. Alteration of Adsorption Selectivity of LSX Zeolite in Li^+ and H^+ forms towards CO_2 and N_2O // *Catal. Sustain. Energy*. – 2017. – V.4. – Pp.31-35.
7. 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.
8. Franklin E.E., Yang R.T., Xiong L. J., Yingshu L. Mixed-Cation LiCa-LSX Zeolite with Minimum Lithium for Air Separation // *AIChE Journal*. – 2018. – V.64, №2. – Pp.406-415.
9. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
10. Treacy M.J., Higgins, J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 152 p.
11. Pavlova I.N., Travkina O.S., Garieva G.F., Kutepov B.I. Activity of Various Cation-Exchange Forms of LSX and X Zeolites in CO_2 Adsorption // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – V.61, №8. – Pp.925-931.

References

1. Baena-Moreno F.M., Rodriguez-Galan M., Alonso-Farinas B., Vilches Arenas L.F., Navarrete B. [Carbon Capture and Utilization Technologies: A Literature Review and Recent Advances]. *Util. Environ. Eff.*, 2019, vol.41, no.12, pp.1403-1433.
2. Boer D.G., Langerak J., Pescarmona P.P. [Zeolites as Selective Adsorbents for CO_2 Separation]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2023, vol.6, no.5, pp.2634-2656.
3. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P., Losch J. [Adsorption of CO_2 on Zeolites at Moderate Temperatures]. *Energy Fuels*, 2005, vol.19, no.3, pp.1153-1159.
4. Kodasma R., Feroso J., Sanna A. [Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO_2 capture]. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol.358, no.15, pp.1351-1362.
5. Xue C., Wei X., Zhang Z., Bai Y., Li M., Chen Y. [Synthesis and Characterization of LSX Zeolite/AC Composite from Elutrilite]. *Materials*, 2020, vol.13, no.16, pp.3469-3481.
6. Leonova A.A., Mel'gunov M.S. [Alteration of Adsorption Selectivity of LSX Zeolite in Li^+ and H^+ forms towards CO_2 and N_2O]. *Catal. Sustain. Energy*, 2017, vol.4, pp.31-35.
7. 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.
8. Franklin E.E., Yang R.T., Xiong L.J., Yingshu L. [Mixed-Cation LiCa-LSX Zeolite with Minimum Lithium for Air Separation]. *AIChE Journal*, 2018, vol.64, no.2, pp.406-415.
9. Kel'cev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 592 p.
10. Treacy M.J., Higgins, J.B. [Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites]. Amsterdam, Elsevier Publ., 2001, 152 p.
11. Pavlova I.N., Travkina O.S., Garieva G.F., Kutepov B.I. [Activity of Various Cation-Exchange Forms of LSX and X Zeolites in CO_2 Adsorption]. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol.61, no.8, pp.925-931.