

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Иванова Екатерина Николаевна

**Адсорбенты для получения кислорода методом
короткоцикловой безнагревной адсорбции**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Алехина М.Б.

Москва – 2016

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Адсорбционное разделение воздуха и пути совершенствования процесса.....	10
1.1. Способы разделения воздуха	10
1.2. Основы и принцип действия установок адсорбционного разделения воздуха	12
1.3. Цеолиты для разделения воздуха	14
1.4. Механизм адсорбции макрокомпонентов воздуха на цеолитах	17
1.5. Особенности адсорбции азота на цеолитах.....	19
1.6. Применение высокочистого кислорода	24
1.7. Адсорбенты для селективной сорбции аргона.....	25
1.8. Адсорбция N_2 , O_2 , Ar на модифицированных монтмориллонитовых глинах	36
1.8.1 Структура монтмориллонита.....	36
1.8.2. Модифицирование монтмориллонита	40
1.9. Выводы из литературного обзора.....	47
Глава 2. Характеристики адсорбентов и методики экспериментальных исследований	48
2.1. Характеристики адсорбентов.....	48
2.1.1. Цеолиты типа X.....	48
2.1.2. Цеолиты типа Y.....	49
2.1.3. Цеолиты типов BEA, ZSM-5, ZSM-12, ЦВМ.....	50
2.1.4. Мезопористый силикатный материал MCM-41	51
2.1.5. Монтмориллонитовая глина	53
2.1.6. Углеродные адсорбенты.....	53
2.1.7. Аэрогели на основе альгинатов и диоксида кремния	54
2.2. Газы.....	55
2.3. Методики проведения экспериментов.....	56
2.3.1. Методика активации цеолитов	56
2.3.2. Подготовка порошкообразных образцов к формованию	57

2.3.3. Таблетирование порошкообразных адсорбентов	58
2.3.4. Предварительная подготовка формованных адсорбентов перед снятием кинетических кривых адсорбции газов	59
2.3.5. Методика интеркалирования монтмориллонитовой глины	59
2.3.6. Методика модифицирования цеолитов наночастицами металлов	60
2.4. Методы исследования свойств материалов.....	63
2.4.1. Определение равновесных емкостей адсорбентов по компонентам воздуха	63
2.4.2. Определение остаточного влагосодержания в цеолитах после активации	65
2.4.3. Определение структурно-энергетических характеристик адсорбентов .	65
2.4.4. Термогравиметрический анализ (ТГА)	66
2.4.5. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА, EDX)	67
2.4.6. Масс-спектрометрия	67
2.4.7. Инфракрасная спектроскопия (ИК)	67
2.4.8. Рентгенофазовый анализ (РФА, XRD).....	68
2.4.9. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	68
Глава 3. Активация цеолитов типа X для адсорбционного разделения воздуха....	69
3.1. Оптимизация условий активации цеолитов с использованием функции желательности Харрингтона.....	70
3.2. Метод крутого восхождения по поверхности отклика для цеолита LiMgX.....	73
3.3. Влияния CO ₂ в продувочном газе на емкость цеолита NaX по азоту и кислороду при активации.....	75
3.4. Исследование поверхности цеолита с использованием метода Фурье-ИК-спектроскопии.....	83
Глава 4. Выбор пористого наноматериала, селективного к адсорбции аргона из его смеси с кислородом	87
4.1. Предварительный поиск адсорбента, селективного к аргону	88
4.2. Модифицирование монтмориллонита	96
4.2.1. Оптимизация условий модифицирования монтмориллонита.....	98
4.2.2. Влияние температуры прокаливания образцов Al-PILC на коэффициент разделения смеси аргон/кислород	106

4.3. Цеолиты, модифицированные наночастицами металлов	113
4.3.1. Цеолиты, модифицированные обратномцеллярным раствором наночастиц	118
4.3.2. Цеолиты, модифицированные ионным обменом с катионами металлов и последующим восстановлением ультразвуком	124
4.4. Углеродные сорбенты.....	135
4.4.1. Промышленные марки АУ и УМС	135
4.4.2. Композитные сорбенты - аэрогели, модифицированные углеродными нанотрубками	137
Глава 5. Первичный выбор адсорбента для второй ступени установки PSA разделения воздуха с получением чистого кислорода.....	145
Глава 6. Основные результаты работы и выводы	152
Список литературы	154
Приложения	167
Приложение 1. Математическая обработка результатов эксперимента к главе 3.....	167
Приложение 2. Уровни факторов для оптимальных значений критериев оптимизации	175

Введение

Актуальность темы

В адсорбционных методах очистки и разделения газов используются пористые наноматериалы различной природы: углеродные адсорбенты, пористые кремнеземы и оксиды алюминия, природные и синтетические цеолиты и др. Возможности контролируемого синтеза и модифицирования наноструктур позволяют получить материалы для селективного извлечения из газового потока целевого компонента и выделения его в концентрированном виде.

Принцип действия адсорбционных воздухоразделительных установок основан на селективном поглощении компонентов воздуха молекулярно-ситовыми адсорбентами (цеолитами или углеродными молекулярными ситами) в условиях короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА). Адсорбционный метод разделения воздуха на цеолитах, используемый в промышленности, не позволяет получить кислород с концентрацией более 95,7 об. % (4,3 об. % приходится на аргон).

Один из путей повышения эффективности работы кислородных генераторов – это определение оптимальных условий предварительной подготовки цеолитов (активации) перед загрузкой в адсорберы установок разделения воздуха. Эта процедура является очень важной операцией, обеспечивающей высокую степень разделения. Целью активации является приведение цеолита в состояние, при котором он проявляет достаточно высокую активность по азоту и минимальную активность по кислороду.

Однако в ряде технологических процессов, таких как лазерная резка конструкционных и низколегированных сталей, требования к чистоте кислорода возрастают. Кислород с концентрацией ниже 99,5 об. % не позволяет получать качественный рез без дефектов. Наиболее целесообразно и экономически оправдано применение при машинной кислородной резке концентрации кислорода не менее 99,2 об. %. Кроме того, с помощью кислорода высокой

чистоты возможно сваривать более тугоплавкие металлы, поскольку он создает повышенную температуру пламени.

Кислород высокой чистоты требуется для решения большого количества различных задач в медицине, фармацевтической промышленности, горнодобывающей промышленности и других отраслях.

Поскольку аргона в кислородобогащенном потоке всего 5 об. %, то для удаления этой примеси (и выделения аргона в концентрированном виде) актуальным является поиск высокоактивных в отношении аргона пористых наноструктурированных материалов, эффективных в разделении кислорода и аргона. Создание адсорбента, способного селективно сорбировать аргон из аргоно-кислородной смеси для получения кислорода с концентрацией 99 об. % и более, значительно увеличит возможности применения адсорбционных генераторов кислорода.

В перспективе создание и применение адсорбента, селективного к аргону, и, как следствие, другим благородным газам, позволит существенно улучшить показатели установок очистки технологических газов АЭС, которые предназначены для удаления радионуклидов благородных газов из газовых смесей, в основном криптона и ксенона, а также разделению благородных газов и азота.

Цель настоящей работы

Определение оптимальных условий предварительной подготовки цеолитов (активации перед загрузкой в адсорберы) для увеличения их адсорбционной способности по азоту.

Разработка адсорбентов на основе пористых наноструктурированных материалов различной природы с повышенной селективностью к аргону для адсорбционного извлечения аргона из его смеси с кислородом и получения кислорода чистотой 99 % и более.

Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие **задачи:**

- проведение оптимизации условий предварительной активации цеолитов типа X

для селективной сорбции азота;

- синтез и модифицирование микропористых адсорбентов для получения материалов с повышенной селективностью к аргону для разделения смеси аргон-кислород;

- отбор перспективных адсорбентов, селективных к аргону, для применения в кислородных генераторах и выдача рекомендаций для разработки технологии их получения.

Научная новизна работы сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. Установлено, что присутствие диоксида углерода в продувочном газе (азоте) в процессе предварительной активации цеолитов типа X различного катионного состава приводит к увеличению их адсорбционной емкости по азоту. Методом ИК-спектроскопии показано, что при содержании CO_2 в азоте в количестве 2 об. % в больших полостях цеолита X образуются бикарбонатные структуры, препятствующие миграции катионов (центров сорбции молекул азота) в недоступные для адсорбции малые полости и призмы.

2. Интеркалirованием природной монтмориллонитовой глины металлами III-IV групп Периодической системы синтезирован адсорбент Al-PILC с повышенной селективностью к аргону в системе аргон-кислород. Показано, что удаление катионов кальция и частично натрия из межпакетного пространства монтмориллонита при его модифицировании приводит к возрастанию адсорбции аргона по сравнению с кислородом.

3. Выявлено, что модифицирование цеолитов типов Y и ZSM-5 наночастицами (НЧ) серебра и кобальта приводит к увеличению коэффициента разделения смеси аргон-кислород за счет экранирования активных центров сорбции молекул O_2 .

4. Установлено, что аэрогель на основе альгината кальция, модифицированный многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ), обладает селективностью к аргону. Повышение сорбционных свойств аэрогеля к аргону, по-видимому,

связано с частичным экранированием углеродом ионогенных групп поверхности аэрогеля.

Практическая значимость

Разработана технология подготовки цеолитов типа X для разделения воздуха методом КБА с получением кислорода, заключающаяся в предварительной термической обработке цеолитов в азоте, содержащем 2 об. % диоксида углерода.

Разработана методика получения цеолитов, модифицированных наночастицами переходных металлов, обладающих повышенной селективностью в отношении аргона для его выделения из смеси с кислородом.

Для практического использования, с целью получения кислорода с чистотой не менее 99 %, рекомендованы цеолиты с высоким содержанием кремния (типов Y и ZSM-5), модифицированные наночастицами серебра.

Разработана методика первичного отбора адсорбентов для второй ступени установки КБА разделения воздуха с получением кислорода чистотой не менее 99 %. Показано, что лучшим адсорбентом для второй ступени установки КБА, предназначенной для выделения аргона из его смеси с кислородом, является цеолит NaY, модифицированный НЧ серебра (образец Ag/NaY(УЗ/ИПС).

Апробация работы. По материалам диссертационной работы были представлены доклады на VIII, IX, X и XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2012» (Москва, 2012), «МКХТ – 2013» (Москва, 2013), «МКХТ – 2014» (Москва, 2014) и «МКХТ-2015» (Москва, 2015), XV Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» с участием иностранных ученых (Клязьма, 2013), 17th International Zeolite Conference (17th IZC, Москва, 2013), V Всероссийской научной конференции "Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции" (Плес, 2014), II Всероссийской конференции с международным участием и симпозиума (Клязьма, 2015), 7-ой Всероссийской цеолитной конференции (Звенигород, 2015), Всероссийской

молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2015), III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции» (Москва-Клязьма, 17-21 октября 2016).

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 15 работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, и 12 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом секции сорбционных явлений Научного совета по физической химии РАН 2013-2016 г.г., в виде разделов «Подбор условий предварительной активации цеолитов типа X для разделения воздуха с применением методов планирования эксперимента» и «Поиск селективного по аргону адсорбента на основе цеолитов или цеолитоподобных структур для разделения воздуха адсорбционным методом» темы под номером 2.15.5 Ц, а также разделов «Исследование физико-химических свойств природных глинистых материалов, а также продуктов их модификации и возможности их практического применения» темы под номером 2.15.4.М.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0111. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0111.

Глава 1. Адсорбционное разделение воздуха и пути совершенствования процесса

1.1. Способы разделения воздуха

В промышленности существует три основных способа получения кислорода из воздуха: низкотемпературная ректификация, адсорбционное и мембранное разделение воздуха. Применение того или иного способа во многом определяется производительностью установок и требуемой чистотой получаемого кислорода. На рисунке 1 показана экономическая целесообразность различных способов производства кислорода и его доставки потребителю [1].

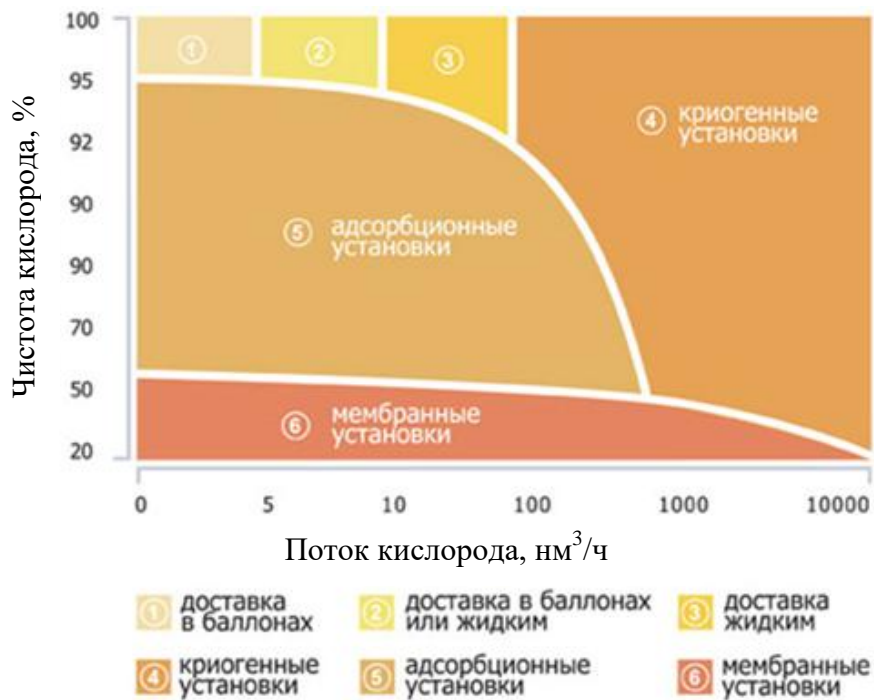


Рисунок 1. Экономическая целесообразность различных способов получения кислорода

Метод низкотемпературной ректификации воздуха основан на разности температур кипения компонентов воздуха и позволяет осуществлять многотоннажное производство чистых продуктов: кислорода, азота, аргона и др. [2; 3]. Установки данного типа обладают целым рядом преимуществ: получение продуктов с низким содержанием примесей (концентрации O_2 – 99,9 % об),

надежность оборудования, получение одновременно нескольких продуктов разделения в газообразном и в жидком виде, при этом затраты энергии на 1 м^3 кислорода составляют $\sim 0,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ и менее.

Однако ввиду сложности аппаратного исполнения, длительного пускового периода и потребности в специально обученном персонале, применение установок низкотемпературного разделения рентабельны только в случае крупных производств, производительность установок у которых может составлять до $70000 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Значительное развитие в последнее время получил способ разделения воздуха с помощью полупроницаемых мембран, основанный на селективной проницаемости мембран различными компонентами воздуха [4-8]. К основным достоинствам метода можно отнести малые габариты установок, простоту конструкции, быстрый пуск и остановку, экономическую эффективность [9]. Основными же недостатками являются ограниченная производительность и низкая чистота кислорода, возможность получения продукта только в газообразном виде.

При одноступенчатом обогащении воздуха на полимерных мембранах до содержания кислорода 30-40 об. %, удельный расход электроэнергии составляет $0,4-0,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ [10], а в ряде вариантов - $0,07-0,14 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ [11]. Экономическая оценка показывает, что применение мембранных установок целесообразно при производительности по воздуху $500-1500 \text{ м}^3/\text{ч}$ [8].

Наиболее перспективным с точки зрения создания достаточно крупных автономных промышленных установок разделения воздуха является адсорбционный метод с безнагревной регенерацией адсорбента – короткоцикловая безнагревная адсорбция (КБА, PSA). Применение КБА экономически целесообразно при производительности установок по кислороду от 15 до $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$, а в некоторых случаях до $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$ [12; 13].

Энергетические показатели адсорбционных безнагревных воздухоразделительных установок близки к соответствующим показателям установок ректификационного типа. В зависимости от чистоты получаемого газа

и величины максимального давления удельные энергозатраты в них составляют 0,5 - 1,1 кВт·ч/м³ [14]. При оптимизации энергозатраты могут быть снижены до 0,3 - 0,6 кВт·ч/м³ [12].

К основным достоинствам установок PSA можно отнести полную автоматизацию, небольшие габариты, быстрый запуск и остановку, низкую стоимость оборудования относительно установок низкотемпературной ректификации, простоту эксплуатации и длительный период безостановочной работы.

1.2. Основы и принцип действия установок адсорбционного разделения воздуха

Методы адсорбционного разделения воздуха разделяют на два типа осуществления процесса, главное отличие которых состоит в получаемом продукте и применяемом адсорбенте. При адсорбции на цеолитах происходит преимущественно селективная сорбция азота с концентрированием кислорода на выходе, в случае применения углеродных молекулярных сит (УМС) происходит поглощение кислорода с продуцированием азота высокой чистоты. Вклад в адсорбируемость азота и кислорода на цеолитах помимо дисперсионного взаимодействия вносит специфическая составляющая за счет взаимодействия квадруполь молекул газов с катионами цеолита, при этом вклад специфической составляющей при адсорбции кислорода в несколько раз ниже [15; 16]. Повышенная адсорбция кислорода на поверхности УМС объясняется меньшим размером молекулы кислорода по сравнению с молекулой азота, то есть кинетическим эффектом [16].

Стандартная схема для получения кислорода по принципу PSA организована по типу установки Скарстрема [2; 17; 18]. Схема состоит из двух адсорберов, попеременно работающих в режиме адсорбции и регенерации (Рисунок 2). Воздух при повышенном давлении подается в адсорбер 1, при этом лобовой слой адсорбента насыщается азотом. Фронт адсорбции перемещается в направлении пропускания воздуха, пока не произойдет насыщение сорбируемым

компонентом (азотом). Часть кислорода, продуцируемого на выходе из аппарата, направляется на противоточную продувку адсорбера 2, работающего в режиме регенерации ($P_{атм}$). На второй стадии в аппарате 1 адсорбированный азот десорбируется при сбросе давления до атмосферного и удаляется из адсорбера, в то время как в адсорбере 2 набирается давление до давления адсорбции подачей воздуха. На третьей стадии аппарат 2 продуцирует кислород, при этом часть его поступает на противоточную продувку аппарата 1. На четвертой стадии давление в 2 сбрасывается, а в 1 поднимается, после чего цикл повторяется.

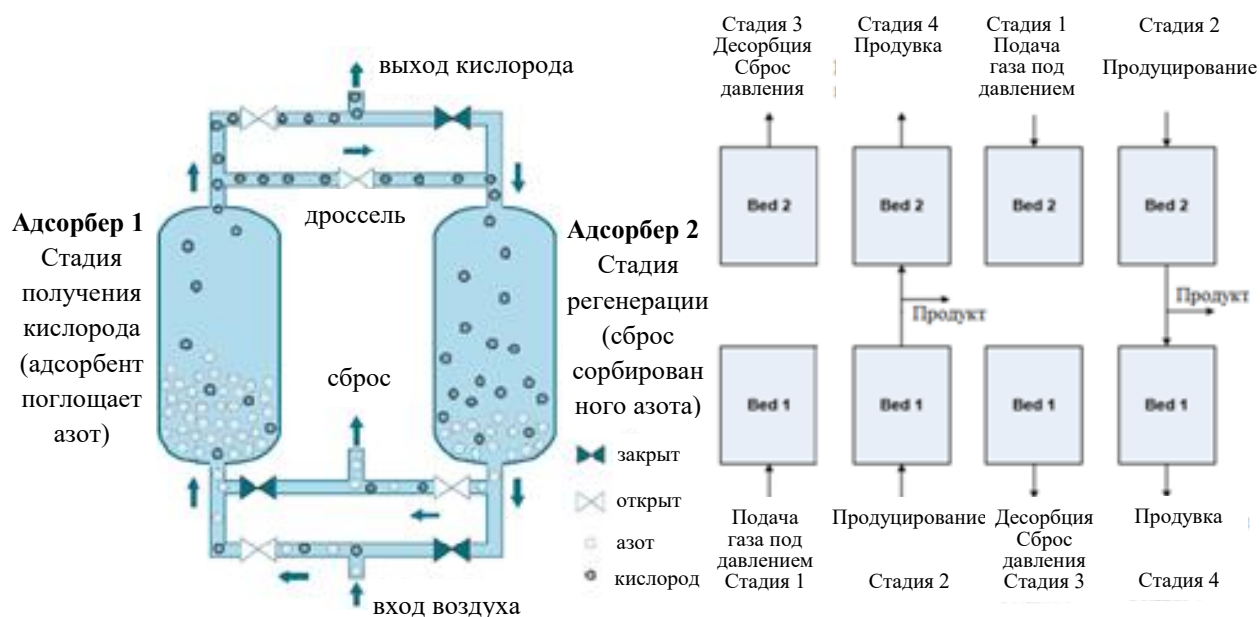


Рисунок 2. Схема 2-х адсорберного 4-стадийного процесса PSA

Одноступенчатая схема, приведенная на рисунке 2, позволяет получить обогащенный по кислороду продуктивный поток. В аппарате для поглощения влаги и диоксида углерода применяют слой дополнительного адсорбента, а поглощение азота происходит в основном слое. Длительность цикла при данной схеме организации процесса составляет от нескольких секунд до нескольких минут.

Распространены три метода организации адсорбционного получения кислорода: напорные - Pressure Swing Adsorption (PSA), вакуумные - Vacuum Swing Adsorption (VSA) и смешанные - Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA). В VSA кислород получают при атмосферном давлении, а

регенерацию проводят при пониженном давлении. Модифицирование и оптимизация организации адсорбционного цикла, а также получение более эффективных адсорбентов для азота позволило увеличить производство установок VSA. Для напорных схем производственный газ производят при давлении выше атмосферного (порядка 5-7 атм), стадия регенерации же осуществляется при сбросе до атмосферного давления. В смешанных схемах сочетается изменение давления от повышенного, относительно атмосферного, до пониженного [19-21].

Предельная концентрация кислорода, которую возможно получить на установках, работающих по схеме PSA, не превышает 95,5 % об. Это связано с близкими величинами сорбции O_2 и Ar.

Степень извлечения кислорода в настоящее время у мировых производителей равна 8,0-8,5 % для напорных схем и для схем с вакуумированием – 12 %. Степень извлечения кислорода равна отношению количества полученного производственного газа к количеству затраченного воздуха, выраженному в процентах, и зависит от концентрации продуктового кислорода [22]. Для получения кислорода применяются цеолиты разных типов, главным образом, типа X и LSX [23-29].

1.3. Цеолиты для разделения воздуха

Цеолиты — это кристаллические алюмосиликаты щелочных или щелочноземельных металлов каркасной структуры, из которых путем умеренного нагревания вода может быть обратимо удалена без разрушения кремнеалюмоокислородного каркаса; при этом в каркасе образуется система регулярных каналов и полостей, доступных для адсорбции молекул малых размеров [30]. В промышленности синтез цеолитов был реализован английским химиком Баррером в конце 40-х годов XX в. Синтетические цеолиты более пригодны для промышленных целей, чем природные аналоги за счет своей однородной структуры и чистоты [30].

Химический состав цеолитов в упрощенном виде может быть представлен формулой: $|M_{x/n}| \cdot [(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, где M – катионы с валентностью n (обычно это Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+}), z – число молекул адсорбированной воды, а отношение y/x – кремнеземный модуль адсорбента, который может изменяться в широких пределах от 1 (низкокремнистые цеолиты типа А и X) до ∞ (кристаллические силикалиты) [30]. В последнем случае концентрация катионов M в цеолите стремится к нулю [31].

Цеолиты обладают строго регулярной кристаллической структурой. Каркас кристалла цеолита состоит из структурных первичных тетраэдрических элементов SiO_4 и AlO_4 , соединенных между собой общими атомами кислорода. Каждый тетраэдр AlO_4 несет отрицательный заряд, компенсирующийся внекаркасными катионами [30]. Важно отметить, что, согласно Ловенштейну [31; 32], смежное расположение тетраэдров AlO_4 в каркасе цеолитов невозможно из-за электростатического отталкивания отрицательных зарядов этих тетраэдров. Поэтому, отношение числа атомов кремния в каркасе цеолита к числу атомов алюминия не может быть меньше единицы. Каркасная структура цеолита, таким образом, включает внутрикристаллитные каналы или связанные между собой пустоты, в которых локализуются компенсирующие внекаркасные катионы, а также адсорбированные молекулы воды. В большинстве цеолитных структур первичные структурные блоки AlO_4 и/или SiO_4 объединены во вторичные, являющиеся простыми многогранниками, такими как кубы, гексагональные призмы или кубооктаэдры [30; 31].

Порами в цеолитах называют n -членные кольца (n – число Т-атомов в кольце), образующие грани многогранников вторичных составных блоков. Размер пор цеолита может изменяться в диапазоне от 0,3 до 1,0 нм, а объем пор – от 0,1 до 0,35 см³/г. Можно классифицировать цеолиты относительно размеров пор на узкопористые цеолиты с порами в виде восьмичленных колец и диаметром 0,3 – 0,5 нм – это цеолит типа А; цеолиты со средним размером пор, образуемыми 10-членными кольцами размером 0,45 – 0,60 нм (ZSM-5) и

крупнопористые цеолиты с порами, составленными из 12-членных колец, размером 0,6 – 0,8 нм (цеолиты типа X и Y) [30; 31; 33].

Многогранники, грани которых состоят менее чем из 6 тетраэдров, называют ячейками, так как их грани слишком узки для проникновения молекул размером большим, чем молекулы воды. Поры, неограниченно распространяющиеся в одном направлении и имеющие размер, достаточный для проникновения посторонних молекул (т.е. больше, чем 6-членные кольца), называются каналами. Различные типы цеолитных каркасов имеют одно-, двух- или трехмерную систему каналов [30; 31].

Катионы в цеолитах типов X и Y находятся в 6 местах локализации (Рисунок 3).

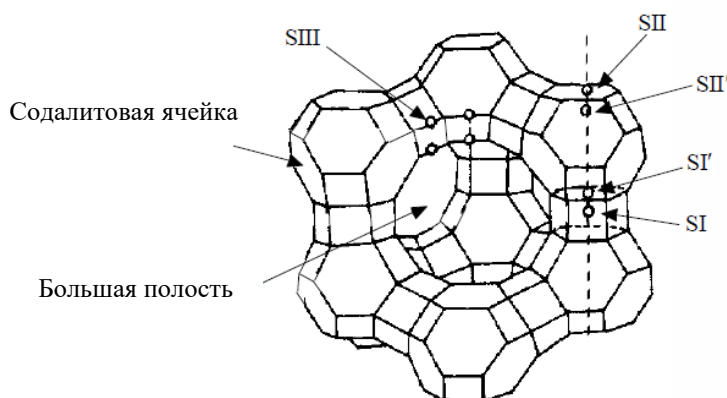


Рисунок 3. Обозначения мест локализации катионов в цеолитах типа X [34; 35]

Ионы Na^+ локализованы в местах S_I , S_I' , S_{II} , S_{II}' , S_{III} и S_{III}' кристаллической решетки цеолита NaX в гидратированном виде, остальные катионы и молекулы воды проявляют свойства сильного электролита и способны свободно перемещаться в полостях цеолита. При дегидратации цеолитов удаляются молекулы воды, окружающие катионы, и возможно смещение катионов из исходных положений в положения вблизи кислорода каркаса [34].

Поскольку в процессе адсорбционного разделения воздуха на цеолитах газовая фаза обогащается по кислороду, необходимым требованием к адсорбентам является высокая емкость по азоту. Первоначально в 70-80-е годы XX в. для этих целей применяли цеолиты типов CaA и NaX. В дальнейшем было обнаружено, что высокой активностью по азоту обладают литиевые [36;

37], кальциевые и стронциевые [38] формы этих адсорбентов. Характеристики низкокремнистых фожазитов с соотношением Si/Al, равным 1,0-1,1 и различные теоретические аспекты их сорбционных свойств приведены в [39; 40]. К 1990-м годам XX века использование Li^+ -содержащих цеолитов типа LiX, LiMe^{2+}X и LiMe^{3+}X [41-44] значительно способствовало сокращению капитальных и энергетических затрат, благодаря росту выхода O_2 .

1.4. Механизм адсорбции макрокомпонентов воздуха на цеолитах

К макрокомпонентам воздуха относят азот, кислород и аргон (Таблица 1).

Таблица 1. Основные характеристики молекул N_2 , O_2 , Ar [34; 45]

Газ	М, г/моль	Кинетический диаметр, Å	Квадрупольный момент, 10^{26} , e·см ²
Ar	39,948	3,542	0,0
O_2	31,999	3,467	0,39
N_2	28,014	3,640	1,52

В работе [46] сделан вывод, что основное взаимодействие молекул O_2 со структурой цеолита осуществляется с доступными внекаркасными катионами и кислородными атомами кристаллической решетки. Основанием к этому заключению могут служить значения теплот адсорбции при нулевом заполнении для N_2 , O_2 и Ar на Na- и H-морденитах (Si/Al=5,5), цеолитах A и X, как показано в таблице 2.

В Na-мордените (ZM-060) с молекулами адсорбата взаимодействуют катионы Na^+ за счет электростатических и поляризационных сил. Атомы кислорода решетки взаимодействуют с молекулами адсорбата за счет дисперсионных сил. Так как в цеолитах H-морденитах (ZM-210 и ZM-510) нет внекаркасных катионов Na^+ , то теплоты адсорбции отражают только дисперсионные взаимодействия между атомами кислорода цеолита и молекулами адсорбата.

Таблица 2. Теплоты адсорбции N_2 , O_2 и Ar на цеолитах [46]

Цеолит	ΔH , кДж/моль		
	N_2	O_2	Ar
Na-Морденит, (ZM-060)	25,6	17,0	15,7
H-морденит (ZM-210)	18,8	16,7	17,4
H-морденит (ZM-510)	18,9	16,8	17,7
NaX	18,5	12,0	11,2
NaA	19,6	13,8	11,9

Поэтому разница в теплотах адсорбции N_2 и Ar показывает значение вклада электростатической составляющей в общую энергию взаимодействия N_2 с цеолитом. Эта разница для N_2 при адсорбции на цеолите ZM-060 = 9,9 кДж/моль (Таблица 2), по сравнению с 1,4 и 1,2 кДж/моль для ZM-210 и ZM-510, соответственно. Более высокая энергия взаимодействия для ZM-060 – следствие электростатического взаимодействия ионов Na^+ с молекулами N_2 . Вклад энергии взаимодействия квадруполь N_2 с изолированным ионом Na^+ по теоретическим расчетам составляет 13,9 кДж/моль. Более низкое значение энергии, в случае, когда ионы Na^+ находятся внутри цеолитовой полости, обусловлено экранирующим влиянием атомов кислорода решетки на ионы Na^+ . Значения теплот адсорбции аргона и кислорода на ZM-210 и ZM-510 показывают, что дисперсионные взаимодействия для Ar на этих цеолитах значительно выше, чем для O_2 . При сравнении данных по теплотам адсорбции для Na-форм цеолитов (Таблица 2) наибольший вклад электростатической составляющей при адсорбции азота наблюдали на Na-мордените, дисперсионные и поляризационные взаимодействия для которого также высоки.

Таким образом, при адсорбции на цеолитах различия в адсорбируемости азота и кислорода обусловлены тем, что кроме дисперсионных и поляризационных сил проявляется дополнительный вклад специфического взаимодействия квадруполь азота и кислорода с внекаркасными катионами цеолита [16]. В отличие от азота молекула кислорода обладает существенно меньшим квадрупольным моментом [47], и поэтому вклад специфической

составляющей при адсорбции кислорода на цеолите в несколько раз ниже [34; 48]. Дисперсионные взаимодействия для Ar на цеолитах выше, чем для O₂, поскольку он имеет большую молекулярную массу. Однако кислород адсорбируется как за счет дисперсионных сил, так и за счет специфического взаимодействия, и по сумме сил адсорбция кислорода на цеолитах такая же, как и у аргона [22; 48].

1.5. Особенности адсорбции азота на цеолитах

Поскольку адсорбция азота обусловлена взаимодействием квадрупольной молекулы с катионами цеолита, то решающее значение имеет количество доступных катионов и их плотность заряда (e) в цеолите, то есть отношение заряда катиона $-Z$ к его радиусу $-r$: $e=Z/r^2$ [34; 49; 50]. 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. Вследствие чего значительным достижением в области синтеза адсорбентов для разделения воздуха является синтез низкокремнистого цеолита X (LSX), кремнеземный модуль (Si/Al) у которого равен 1, по сравнению с модулем обычного цеолита X, равного 1,25-1,50 [16].

В цеолите типа X литий преимущественно занимает места S_I и S_{II}. Li⁺-ион, благодаря своему малому размеру (0,68 Å), располагается почти в плоскости 6-ти членного кольца, в то время как более крупный катион Na⁺ (0,95 Å) держится выше плоскости кольца в тригонально-пирамидальной координации, состоящей из молекул O₂ [41; 51]. В результате, катионы Li⁺ в местах S_{II} менее доступны для адсорбатов, чем катионы Na⁺ в этих же местах и проявляют более слабые взаимодействия и более низкие значения теплот адсорбции. Только при полном замещении Na⁺-катионов в местах S_{II}, ионы Na⁺ в местах S_{III} или в нелокализованных позициях замещаются ионами Li⁺ и наблюдается резкий рост теплот адсорбции.

Катионы Li^+ в местах S_{III} локализованы на поверхности больших полостей цеолита X и находятся в свободном состоянии, поэтому могут формировать вокруг себя сильное электростатическое поле. Катионы в местах S_{III} являются предпочтительными центрами для адсорбции азота. Катионы Li^+ в местах S_{I} и S_{II} занимают термодинамически устойчивое состояние и практически не принимают участия в адсорбции. При степени обмена на Li^+ менее 80 % все катионы Li^+ располагаются в местах S_{I} и S_{II} , содержание Li^+ в местах S_{III} равно 0 и величина адсорбции низка. При степени обмена на Li^+ более 80 % катионы Li^+ начинают размещаться в местах S_{III} , и адсорбция азота резко возрастает.

В работе [52] измерены изотермы адсорбции N_2 и O_2 при температурах 25 и 50 °C на цеолитах LiX, AgX и LiAgX (20%). Цеолит AgX термостабилен, и изотермы адсорбции N_2 не изменяются после длительного прокалывания цеолита на воздухе при 350 °C. По мнению авторов, азот связан в цеолите AgX сильнее, чем в других ионообменных формах цеолита X. Высокая энергия адсорбции (8,4 ккал/моль) и низкая скорость десорбции N_2 из цеолита AgX свидетельствуют об образовании π -комплекса, что подтверждается расчетами для модельных систем. Высокая селективность, полученная для цеолита AgX при низких давлениях, объясняется затрудненной десорбцией N_2 , и поэтому цеолит AgX не пригоден для разделения воздуха. Для цеолита LiAgX коэффициент разделения в области высоких давлений выше, а в области низких давлений ниже, чем для цеолита LiX. Это свойство цеолита LiAgX, в сочетании с его более высокой адсорбционной емкостью по азоту, делает цеолит LiAgX перспективным адсорбентом для разделения воздуха.

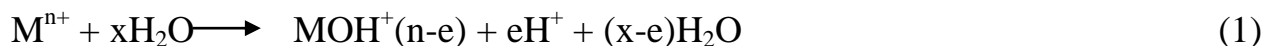
Работа [53] посвящена подготовке и определению адсорбционных характеристик цеолита LiLSX. На основе адсорбции азота при комнатной температуре и литературных данных по дифракции нейтронов авторами было сделано заключение об одновременной локализации катионов Li^+ в смежных позициях I и I' решетки цеолита [53]. Избыток катионов лития ($\text{Li}/\text{Al} > 1$) в цеолите не влияет на адсорбционные свойства образцов по кислороду при комнатной температуре.

Изучение адсорбционных характеристик на коммерческом образце цеолита типа LSX в работе [54] демонстрирует высокую селективность по отношению к азоту (Таблица 3).

Таблица 3. Константы Генри, теплоты адсорбции и K_p для N_2 , O_2 и Ar на LiLSX [54]

Т, К	К, моль/кг/атм			q^0 , ккал/моль			K_p O_2 -Ar	K_p N_2 - O_2
	Ar	O_2	N_2	Ar	O_2	N_2		
273,1	0,262	0,300	-	-	-	-	1,15	-
328,1	-	0,110	0,611	-	-	-	-	5,55
303,1	0,156	0,157	-	2,75	3,22	5,87	1,01	-
338,1	0,098	0,096	0,458	-	-	-	0,98	4,77

Слабо адсорбирующиеся вещества, такие как азот и кислород чувствительны к содержанию воды в цеолитах. Как показали ранее проведенные исследования [55-57], адсорбционные свойства цеолитов по азоту и кислороду определяются условиями подготовки и хранения адсорбентов. В работах было показано, что присутствие воды и CO_2 в воздухе, поступающем на разделение, отрицательно сказывается на адсорбционной емкости и селективности адсорбентов по азоту. Диоксид углерода может физически сорбироваться или хемосорбироваться на цеолитах, снижая их адсорбционные свойства по другим адсорбатам. Влияние предварительно адсорбированной воды авторы [58] объясняют гидроксигидратацией двухвалентных катионов. При этом протекает реакция гидратации:



где M – катион, n – его валентность (2 или 3), $x = 1-6$ и $e = 1-2$. Продукты реакции снижают адсорбционную ёмкость цеолита и его стабильность. Гидроксигидратированные многовалентные катионы, такие как $CaOH^+$, не являются местами селективной адсорбции N_2 . Кроме того, цеолитная решётка нестабильна по отношению к H^+ -ионам. Равновесие может быть сдвинуто влево путём

минимизирования количества воды, присутствующей в цеолите при каждой данной температуре, особенно выше 150 °С, во время активации.

Исследовано влияние температуры дегидратации [56; 59] на содержание остаточной воды в цеолитах различных типов и равновесную адсорбцию азота и кислорода, показало, что у всех цеолитов с ростом температуры содержание остаточной воды понижается, но темпы и предельные величины понижения выражены неодинаково. У цеолитов CaA, CaE, CaLSX содержание воды, например, при 400 °С значительно превышает содержание воды в цеолите NaX при 200 °С. Снижение содержания остаточной воды по-разному проявляется в разных цеолитах. Оно приводит к равновесному росту адсорбции азота и кислорода на цеолите CaE, к росту емкости по кислороду и снижению емкости по азоту для цеолита NaX и незначительному увеличению емкости по кислороду для цеолита CaX.

Поскольку адсорбция воды в цеолитах в первую очередь и с самыми высокими значениями теплоты адсорбции протекает именно на катионах, то вода является сильным конкурентом азоту при занятии активных центров сорбции. Присутствие воды в воздухе, поступающем на разделение, отрицательно сказывается на адсорбционной емкости и селективности адсорбентов по азоту. Однако, как считают авторы [60], молекулы воды, введенные извне в дегидратированный цеолит X, влияют на адсорбцию N₂ менее существенно, чем остаточные после дегидратации, из-за гетерогенности адсорбционных центров и диффузии воды в цеолите. Кроме того, во время дегидратации цеолита катионы могут смещаться из тех положений, в которых они были окружены молекулами воды, в положения вблизи кислорода решетки, недоступные для молекул азота.

Результаты экспериментов по дегидратации цеолита NaX в атмосфере осушенного ($C_{H_2O} < 0,12 \text{ г/м}^3$) и влажного воздуха ($C_{H_2O} \sim 14 \text{ г/м}^3$) при 100 -500 °С приведены на рисунке 4 [61].

Остаточное влагосодержание адсорбента монотонно зависит от температуры прокаливания и снижается с ее повышением. Равновесная емкость

по кислороду от температуры прокаливания имеет аналогичную зависимость. Характер зависимости равновесной емкости по азоту от температуры прокаливания цеолита NaX более сложный: экстремальная точка, при которой наблюдали наибольшее значение емкости по азоту, соответствует 400 °С.

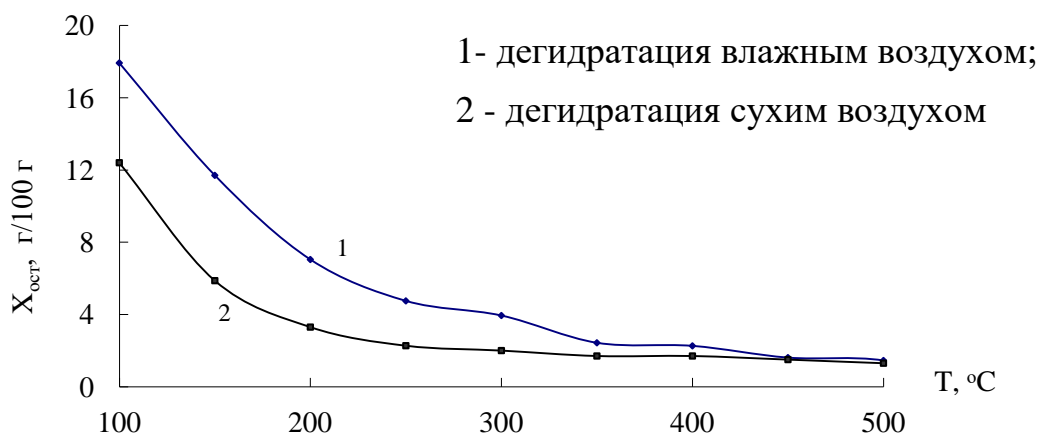


Рисунок 4. Зависимость остаточного влагосодержания цеолита NaX от температуры дегидратации и содержания воды в газовой фазе

При минимальном значении остаточного влагосодержания, которое было достигнуто при 550 °С, наблюдали снижение адсорбции азота и максимальный рост адсорбции кислорода. У цеолитов LiX и LiMgX с ростом температуры дегидратации и снижением $X_{ост}$ наблюдали постепенное увеличение равновесной адсорбции азота, сопровождающееся ростом адсорбции кислорода [61; 62].

Результаты опытов [62] говорят о том, что содержание воды в структуре цеолита является важным фактором, определяющим его емкость по тому или другому газу. Также значение имеет перемещение катионов в структуре цеолита, в частности, их миграция в содалитовые ячейки и гексагональные призмы при высоких температурах и высоких степенях дегидратации [57].

В работе [35] определено влияние остаточного влагосодержания на адсорбцию компонентов воздуха в цеолитах LiX, LiAgX и AgX. Даже небольшое количество воды в цеолите LiLSX существенно снижает величину адсорбции азота.

Для сохранения адсорбционных свойств цеолитов необходима дегидратация непосредственно после их получения, а также хранение в безводной атмосфере [61].

Таким образом, предварительная подготовка адсорбентов перед загрузкой в адсорберы установок разделения газов является очень важной операцией, обеспечивающей высокую степень разделения и высокую чистоту продукта. В силу высокой активности цеолитов по парам воды их дегидратация проводится при высоких температурах, тем не менее, остаточное влагосодержание в твердой фазе может быть достаточно большим и влиять на адсорбцию слабо сорбирующихся газов: азота и кислорода.

1.6. Применение высокочистого кислорода

Поскольку практически на всех типах цеолитов адсорбционные емкости по кислороду и аргону одинаковы, поэтому при обогащении воздуха кислородом чистотой до 95 % одновременно происходит его обогащение аргонном практически до 4,6 %, что ограничивает применение адсорбционных методов. Вместе с тем высокочистый кислород (более 99 %) требуется в различных областях промышленности [63].

Например, при газовой резке стали снижение концентрации кислорода на один процент приводит к снижению скорости реза в 2 раза, а при концентрации кислорода ниже 90 об. % рез практически невозможен вследствие образования большого количества грата. Кроме того, при снижении концентрации кислорода приходится увеличивать его давление для выдувания расплава и продуктов окисления. При этом увеличивается расход кислорода, а резка стали толщиной свыше 300 мм может производиться лишь кислородом с концентрацией не менее 99 об. % [63].

При лазерной резке конструкционных и низколегированных сталей требования к чистоте кислорода возрастают, так как кислород с концентрацией ниже 99,5 об. % не позволяет получать качественный рез без грата. Чистота кислорода имеет ключевое значение, и дополнительное увеличение скорости

реза возможно исключительно за счет использования более чистого кислорода с чистотой не ниже 99,9 %. Применение кислорода чистотой 99,95 % по сравнению с обычным (99,5 %) позволяет увеличить скорость лазерной резки на 25 %. Наиболее целесообразно и экономически оправдано применение при машинной кислородной резке кислорода чистотой не менее 99,2% [64]. Присутствие в дутье балластного инертного газа приводит к понижению скорости окислительных и восстановительных процессов и непроизводительному увеличению мощности воздуходувных средств, а следовательно, к увеличению капитальных затрат и эксплуатационных расходов.

Таким образом, разработка адсорбционных процессов, позволяющих получать кислород с концентрацией 99 об. % и выше, является насущной задачей. Поэтому синтез адсорбента, эффективного в разделении кислорода и аргона является очень перспективной целью. Создание такого адсорбента значительно увеличит возможности адсорбционных процессов получения кислорода высокой чистоты.

1.7. Адсорбенты для селективной сорбции аргона

В 2002 году компании «Air Products and Chemicals Inc.» запатентовали цеолит AgLiLSX, селективный к аргону, для установки PSA/VPSA ($P_{\text{раб}} - 0,34 - 1,4$ бар при 38 °C) по производству кислорода высокой чистоты из воздуха [65]. По данным работы, получение цеолита, селективного к аргону, возможно путем поочередного ионного обмена сначала с катионами лития, затем катионами серебра, при этом содержание серебра в цеолите должно быть от 30 до 60 мас.%. В соответствии с результатами, согласно патенту, AgLiLSX позволяет получать кислород чистотой выше 97%.

Более сложное технологическое решение для производства кислорода высокой чистоты из воздуха [66] предполагает двухстадийный процесс, где на первой стадии получают 95%-ный кислород (PSA), а на второй происходит доочистка от аргона либо на мембранных модулях, либо на углеродных

молекулярных ситах. Согласно результатам моделирования, мембранный модуль способен производить кислород концентрацией 99,5 об. %.

По данным работ [67-69] при использовании УМС для дополнительной очистки от примеси аргона возможно получение кислорода с концентрацией не менее 99 об. %. Разделение смеси кислород-аргон на УМС основано на различиях в скорости адсорбции кислорода и аргона: скорость адсорбции кислорода значительно выше, чем аргона, поэтому кислород задерживается в порах адсорбента, а газовая фаза обогащается аргоном. Как было показано в работах [67; 70] на УМС марки Bergbau-Forschung MSC (BF-MSС), адсорбция O_2 происходит почти в 30 раз быстрее, чем Ar.

В работе [71] проведен сравнительный анализ изотерм разных типов адсорбентов (Рисунок 5), включая углеродные молекулярные сита, активированные угли, цеолиты типов А и Х и титаносиликаты. Наибольшую активность практически все исследованные адсорбенты проявили по отношению к кислороду и были рекомендованы авторами для его выделения.

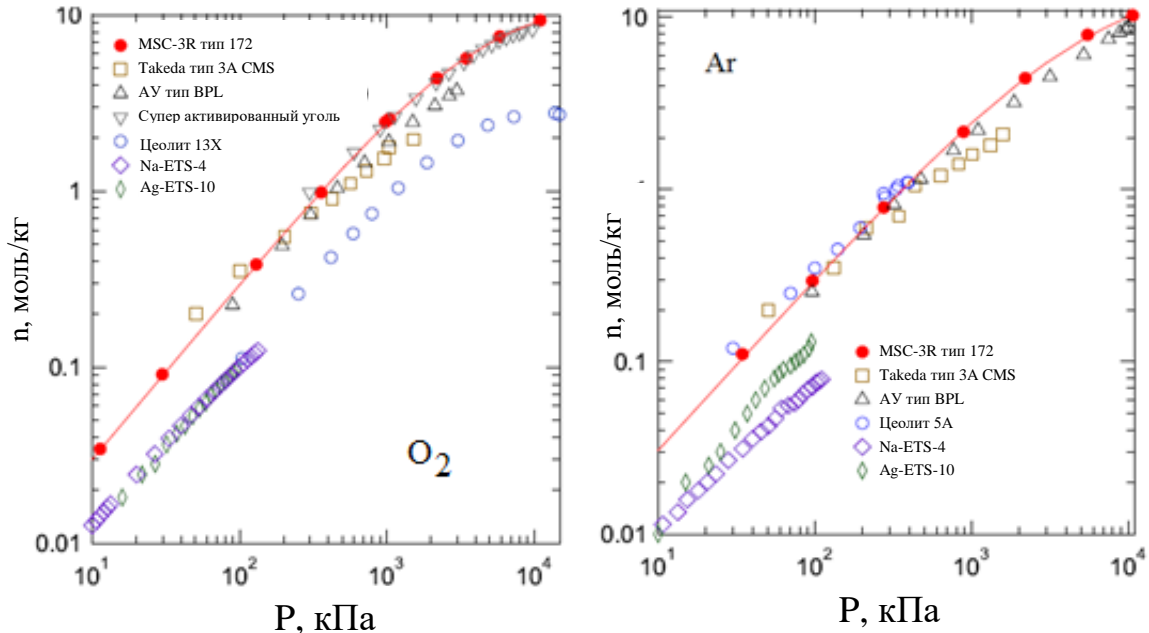


Рисунок 5. Изотермы адсорбции O_2 и Ar на изученных сорбентах

Однако, поскольку аргона в кислородообогащенном потоке до 5 об. %, то для удаления этой примеси (и выделения аргона в концентрированном виде) более актуален поиск высокоактивных адсорбентов в отношении аргона.

Основные успехи в получении адсорбентов, селективных к аргону, так или иначе, связаны с серебрясодержащими цеолитами.

В патенте [72] для разделения смеси кислорода и аргона методом PSA в качестве замыкающего слоя адсорбента предложено использовать Ag-морденит, содержащий от 5,5 до 12 мас. % серебра. Лучший результат по концентрации кислорода в продукте получен при температуре не ниже 60 °С и давлении адсорбции 10,7 атм. Основной слой представлен цеолитами NaX или CaA, концентрация кислорода в этой схеме достигает 99,7 %.

Об исследованиях свойств природных цеолитов, в частности морденитов Армении и их модификаций, сообщается в [73; 74]. Показано, что природный морденит может быть с успехом применен для разделения воздуха и получения O₂, N₂ и Ar. На Ag-мордените, полученном из природного морденита, кислород адсорбируется лучше, чем аргон, что, по мнению авторов, связано с уменьшением размера пор у модифицированного образца.

Авторами [16] проводились исследования адсорбционной активности газов на синтетическом мордените NaM (Si/Al – 5,9; а Na/Al – 1,1), модифицированном путем деалюминирования и катионного обмена. Среди образцов Li-, Ag-, Ca-, Sr- и BaNaM селективность к аргону проявил лишь образец AgNaM со степенью ионного обмена 93,5% (Таблица 4).

Таблица 4. Зависимость равновесной емкости по газам от степени ионного обмена ионов натрия на ионы серебра в цеолите AgNaM

Степень обмена, %	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		
	азота	кислорода	аргона
0	7,5	3,6	3,6
27,1	10,1	7,0	5,1
52,0	8,3	6,4	5,1
86,0	8,9	5,4	4,5
93,5	2,7	3,2	4,4

Помимо морденита появились сведения о других серебросодержащих типах цеолитов, имеющих некоторую селективность в отношении аргона [75; 76]. Для получения 97 % об. кислорода в патенте [65] предлагается использовать цеолит AgX со степенью обмена 20-70%.

В работе [75] приведен обзор по серебросодержащим типам цеолитов: А, Х, Y, BEA, L, морденит, ZSM-5 при 30 °С. Несмотря на то, что Na- и Ag-формы цеолита содержат одинаковое количество катионов, значение коэффициента разделения (α) смеси N₂/O₂ намного выше для Ag-формы цеолита в области низкого давления (Таблица 5).

Таблица 5. Адсорбционная селективность цеолитов разных типов при P=1 бар

Цеолит	Натриевая форма			Серебросодержащая форма		
	α (N ₂ /O ₂)	α (N ₂ /Ar)	α (Ar/O ₂)	α (N ₂ /O ₂)	α (N ₂ /Ar)	α (Ar/O ₂)
Тип А	3,0	3,2	0,93	5,1	3,9	1,63
Тип Х	3,1	3,3	0,93	3,2	2,9	1,11
Тип Y (5,5)	3,4	3,7	0,91	3,0	2,7	1,12
Тип L	1,7	1,7	1,00	2,2	2,1	1,04
BEA	1,3	1,3	0,98	1,8	1,7	1,07
Морденит 060	2,9	2,8	1,02	3,5	2,8	1,22
Морденит 510	1,1	1,0	1,07	1,6	1,4	1,13
ZSM-5(25)*	1,9	1,8	1,02	1,9	1,6	1,65
ZSM-5(40)	1,7	1,6	1,05	1,6	1,5	1,25
ZSM-5 (100)	1,6	1,5	1,04	1,6	1,4	1,23
ZSM-5 (400)	1,3	1,3	1,05	1,2	1,2	1,15
ZSM-5 (900)	1,2	1,2	1,03	1,1	1,1	1,05

* в скобках указан кремнеземный модуль цеолита

Серебросодержащие цеолиты вне зависимости от типа также показывают увеличение в селективности по отношению к аргону, особенно в области низкого давления. AgZSM-5 [75] и образцы AgA показывают высокие значения 1,65 и 1,63, соответственно. При одинаковом значении заряда, большем размере иона (1,26 Å) и более низкой плотности заряда катионов серебра по сравнению с

катионами натрия (0,97 Å), серебросодержащие цеолиты показывают более сильные взаимодействия с молекулами азота. Например, селективность азота и величины теплоты адсорбции у всех серебросодержащих цеолитов выше по сравнению с Na^+ или Ca^{2+} формами. Это наблюдение противоречит расчетным значениям электростатических взаимодействий между изолированными Na^+ , Ag^+ и Ca^{2+} и индуцированным диполем молекулы азота, в соответствии с рядом: Ca^{2+} (118,0 кДж/моль) > Na^+ (31,5 кДж/моль) > Ag^+ (19,7 кДж/моль). Более высокие теплоты адсорбции для N_2 , которые наблюдали для всех серебряных форм цеолитов, могут быть объяснены с точки зрения π -комплексобразования молекул азота с ионами серебра, присутствующими внутри полостей цеолита. Согласно электронной формуле молекулы N_2 :

$[\text{KK} (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}^2)^2 (\pi_{2pz}^2)^2 (\pi_{2py}^*)^0 (\pi_{2pz}^*)^0]$ и $\text{Ag}^+ [\text{Kr} 4d^{10} 5s^0]$ показано, что существуют высшая занятая (ВЗМО) и низшая свободная (НСМО) молекулярные орбитали π_{2p} и π_{2p}^* , соответственно. Для ионов серебра в составе цеолита полностью занята 4d орбиталь и свободна 5s орбиталь. Таким образом, разница в энергиях между НСМО и ВЗМО азота составляет около 8 эВ, что позволяет облегчить перенос электронов с π_{2p} орбитали N_2 на орбиталь 5s Ag^+ и обратный перенос с 4d орбитали катиона серебра на свободную орбиталь π_{2p}^* молекулы азота и способствует образованию π -комплекса. Это, в свою очередь, приводит к более сильному взаимодействию между серебросодержащим цеолитом и молекулой азота. Электронная формула молекулы O_2 : $[\text{KK} (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}^2)^2 (\pi_{2pz}^2)^2 (\pi_{2py}^*)^1 (\pi_{2pz}^*)^1]$ содержит 2 разрыхляющих электрона, что затрудняет образование π -комплекса. Наблюдаемую селективность к аргону для серебросодержащих цеолитов можно объяснить специфическими взаимодействиями за счет перекрытия орбиталей Ar (p σ) - Ag (d σ) [75].

Авторы [76; 75] особые адсорбционные свойства серебряных форм цеолитов по отношению к аргону (и другим инертным газам) связывают с образованием кластеров серебра внутри полостей цеолитов. В Ag-формах цеолитов при нагревании ионы серебра взаимодействуют друг с другом, образуя кластеры и группировки, состоящие из атомов серебра и Ag-ионов. Кластеры

могут занимать разнообразные места в цеолитной структуре. Эта изменчивость в составе и расположении кластеров приводит к модификациям цеолитов, обладающих различающимися адсорбционными свойствами.

В литературе [77; 78] сообщается о синтезе новых цеолитоподобных адсорбентов для разделения кислорода и аргона, например, молекулярном сите из силиката титана и его ионообменных модификациях. В [77] изучена адсорбция аргона, кислорода и азота на титаносиликатном молекулярном сите ETS-10 с обменными ионами серебра и на Ag-мордените. Коэффициент разделения смеси аргон-кислород, рассчитанный по изотермам адсорбции аргона и кислорода, как соотношение констант Генри, составил для Ag-морденита 1,25; а для ETS-10 с обменными ионами серебра – 1,5, при этом коэффициент разделения N_2-O_2 был равен 2,8. Концентрация продуктового кислорода, полученного в этой работе, составляет 99,7 об %.

Помимо серебросодержащих цеолитов, разделение кислорода и аргона при комнатной температуре изучали на титаносиликате Ba-RPZ (Reduced Pore Zorite), подобный зориту [79]. При комнатной температуре изотермы адсорбции и изостерические теплоты адсорбции для кислорода и аргона на Ba-RPZ были практически идентичны, но наблюдалась небольшая термодинамическая селективность адсорбции в отношении кислорода (~ 1,1 – 1,2) (Рисунок 6).

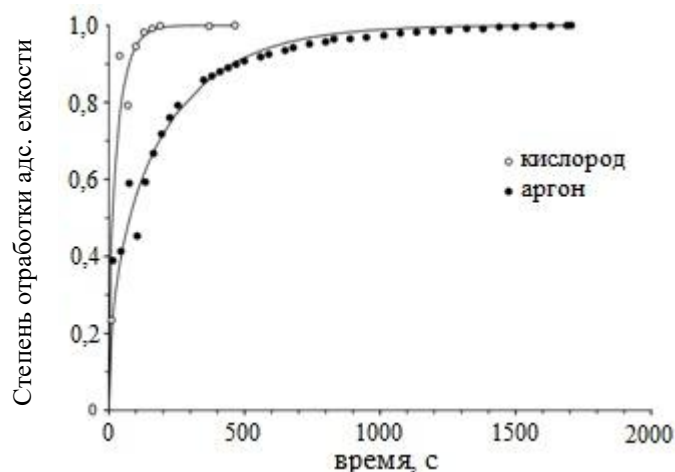


Рисунок 6. Кинетические кривые адсорбции для кислорода и аргона на Ba-RPZ при 30°C и давлении 70-100 кПа [79]

Как следует из кинетических кривых, скорость сорбции кислорода была выше, чем аргона. Это указывает на возможность разделения смеси аргон-кислород, основываясь на ситовых свойствах адсорбента и отличиях в размерах молекул O_2 и Ar. Определенным образом ориентированная молекула кислорода имеет меньший критический (кинетический) диаметр, чем диаметр молекулы аргона, несмотря на множество работ, в которых приведены другие данные (Таблица 6).

Большинство литературных источников приводят значения кинетических диаметров для O_2 и Ar, из которых следует, что разница в размерах между кислородом и аргоном она слишком мала, чтобы объяснить молекулярно-ситовой эффект [79].

В работе [79; 80] предложен подход, который учитывает не только размер молекул и размер пор, но и их форму. Набор параметров для каждого адсорбата рассматривается на основе квантово-химических расчетов. Размер молекул характеризуется величиной эффективного кинетического диаметра (Таблица 6).

Таблица 6. Размеры молекул N_2 , O_2 и Ar [45; 80; 81]

Газ	Эффективный кинетический диаметр, Å Д.В.Брек [81]	Эффективный кинетический диаметр, Å С.Сиркар [45]	MIN-1*, Å Вебстер [80]	MIN-2*, Å Вебстер [80]	MAX-1**, Å Вебстер [80]
Ar	3,400	3,542	-	3,630	-
N_2	3,640	3,640	2,991	3,054	4,046
O_2	3,460	3,467	2,930	2,985	4,052

*MIN-1, MIN-2 – линейные размеры наименьшего сечения молекулы
MAX-1 - линейные размеры наибольшего сечения молекулы

Из данных таблицы 6 видно, что эффективный кинетический диаметр молекулы не является абсолютной размерной характеристикой и требуется учитывать геометрию молекулы. Рассчитанные значения MIN-2 для O_2 и N_2 гораздо меньше, чем их эффективные кинетические диаметры.

Согласно этой модели, наблюдаемое поглощение O_2 цеолитом Ва-RPZ

объясняется ориентированным взаимодействием между окном цеолита и молекулой O_2 . Ориентация аргона, напротив, не имеет значения. Вследствие определенной ориентации O_2 кинетически предпочтительна адсорбция кислорода.

Введение катионов церия и стронция в цеолит типа X приводит к повышению их селективности по отношению к кислороду из его смеси с аргоном и/или азотом. Так, в работах [82] путем ионного обмена с раствором хлорида церия (III) получали образцы адсорбента и активировали их в токе водорода при $400\text{ }^\circ\text{C}$, 12 ч. В таблице 7 приведены состав адсорбентов и коэффициенты разделения по макрокомпонентам воздуха, рассчитанные по величинам адсорбций чистых компонентов.

Таблица 7. Данные газовой хроматографии по адсорбции $N_2/O_2/Ar$ на NaCeX

Адсорбент	Ce^{3+}/Na^+	K, рассчитан по соотношениям констант Генри		
		O_2/Ar	O_2/N_2	N_2/Ar
NaX	0	1,1	0,3	3,2
NaCeX-1	3,3	4,1	1,5	2,8
NaCeX-3	8,0	2,1	0,6	3,6
NaCeX-4	16,5	3,8	1,0	3,7

Цифры в названии образцов связаны с количеством стадий ионного обмена при их приготовлении.

Большую активность к кислороду проявил цеолит NaCeX, изотермы адсорбции газов для которого приведены на рисунке 7 [82].

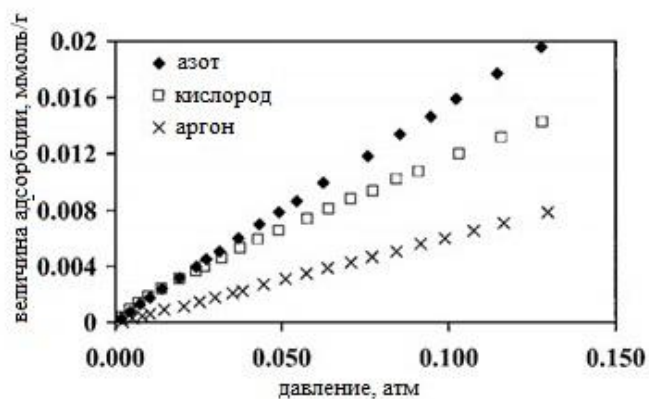


Рисунок 7. Изотермы адсорбции азота, кислорода и аргона на цеолите NaCeX-1 ($Ce^{3+}/Na^+ = 3,3$) при $30\text{ }^\circ\text{C}$ после дегазации при $300\text{ }^\circ\text{C}$

В патенте [83; 84] приведены данные по адсорбции компонентов воздуха при атмосферном давлении и температуре 30 °С на цеолитах типа X, модифицированных ионами щелочноземельных металлов (Таблица 8).

Таблица 8. Результаты адсорбционных измерений на цеолитах NaX, модифицированных щелочноземельными металлами

Образец	А равн, см ³ /г		К (O ₂ /Ar)		
			Давление, мм Hg		
	O ₂	Ar	25	100	760
NaX	2,96	2,75	1,09	1,03	1,08
SrX	6,86	3,8	2,23	1,96	1,81
BaX	5,2	3,35	2,13	1,59	1,55
CaX	7,61	4,96	1,48	1,53	1,53

Наибольшую селективность к кислороду среди модифицированных адсорбентов показал цеолит SrX.

В работе [85] также получали цеолит SrX ионным обменом катионов натрия на двухвалентные катионы стронция. На рисунке 8 и в таблице 9 приведены сравнительные данные значений констант Генри (Г) и коэффициента селективности (α) разделение смеси O₂-Ar. Наименьшим значением (α) обладал образец SrX.

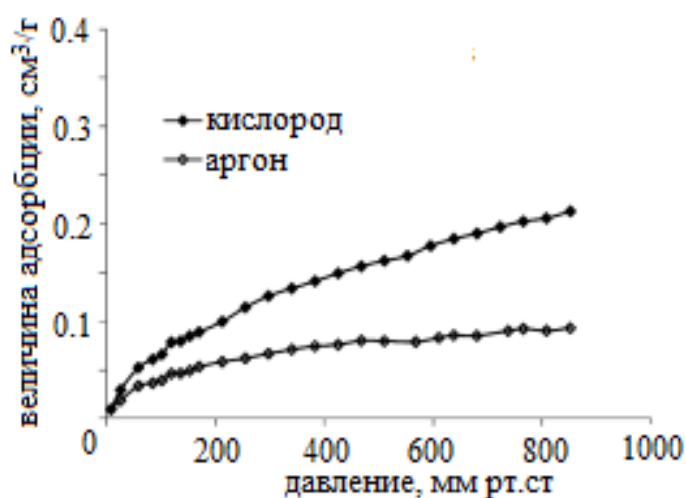


Таблица 9. Константы Генри и коэффициент разделения O₂/Ar

Адсорбент	Константы Генри, моль/г/атм		α O ₂ /Ar
	O ₂	Ar	
NaX	0,136	0,126	1,08
SrX	0,330	0,163	2,02
CoX	0,100	0,076	1,31
SrMOR	0,478	0,387	1,24

Рисунок 8. Изотермы адсорбции газов на SrX

В патенте [86] приводятся результаты по разделению воздуха на образцах цеолита NaX, модифицированных ионами металлов группы лантаноидов (Ce, Eu и Gd) с помощью ионного обмена и последующим активированием в вакууме. Увеличение содержания церия в цеолите позволило получить максимальный коэффициент селективности O_2/Ar , равный 8 для CeNaX84. В таблице 10 приведены адсорбционные емкости образцов по кислороду и коэффициенты разделения по макрокомпонентам воздуха.

Таблица 10. Результаты адсорбционных измерений на цеолитах NaX, модифицированных металлами группы лантаноидов

№	Образец	А равн O_2 , см ³ /г	Коэффициент селективности		
			O_2/Ar	N_2/O_2	N_2/Ar
1	NaX	3,31	1,0	2,9	2,96
2	CeNaX 20	2,2	1,5	2,2	3,2
3	CeNaX 25*	2,4	1,0	3,3	3,3
4	CeNaX 28	-	3,0	1,3	4,0
5	CeNaX 30	3,2	2,0	2,4	3,8
6	CeNaX 74	4,5	4,0	1,1	4,2
7	CeNaX 84	3,7	8,0	0,4	3,5
8	CeNaX 93	3,1	3,5	1,4	5,0
9	EuNaX 52	2,3	1,7	1,1	2,7
10	EuNaX 67	2,6	2,3	1,3	3,1
11	GdNaX 82	3,2	4,0	1,3	5,0
12	GdNaX 88	2,8	2,0	3,3	6,0

*Здесь и далее степень замещения (в %) ионов натрия на лантаноид

На рисунке 9 представлены изотермы адсорбции по азоту, кислороду и аргону для образца CeNaX 84 в диапазоне давлений от 0 до 850 мм Hg. В области низких давлений (до 400 мм Hg) адсорбция кислорода превышает величину адсорбции N_2 .

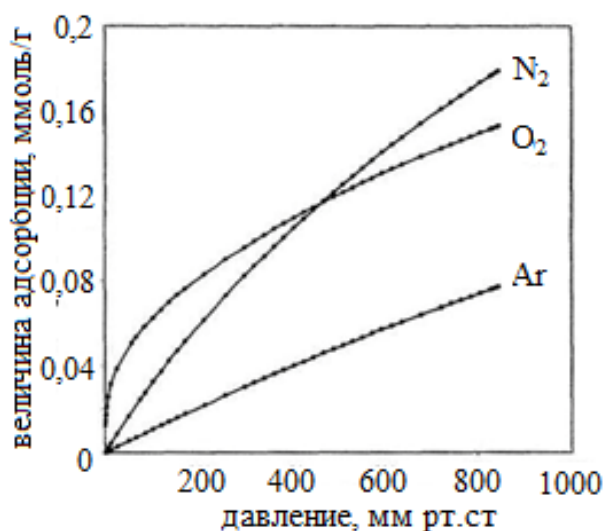


Рисунок 9. Изотермы адсорбции по N₂, O₂ и Ar для образца CeNaX 84 [86]

В промышленности аргон высокой чистоты получают с помощью низкотемпературных адсорбционных процессов (cryogenic temperature swing adsorption – CTSA). Неочищенный сырой аргон подается в адсорбционные колонны, заполненные различными комбинациями адсорбентов, селективных к азоту и кислороду. Процесс проводится при температуре, лежащей в интервале между точкой кипения смеси и точкой росы для этой смеси. В качестве адсорбента, селективного к азоту, использовались цеолиты типа X или мордениты, а для сорбции кислорода применялся слой из УМС или цеолит типа 4A. После адсорбции дальнейшая очистка аргона проводится каталитическим гидрированием остатков кислорода [87-89].

В работе [90] был синтезирован шабазит с соотношением Si/Al=2,4, а также проведен ионный обмен с введением ионов K⁺, Li⁺ и Ca²⁺. К-шабазит показал лучшую селективность O₂/Ar, чем Ca-шабазит. Высокая избирательность O₂/Ar, возможно, возникает из-за частичного блокирования пор в результате большого размера катиона калия, расположенного рядом с 8-ми членным кольцом, ведущим к 20-гранной ячейке. К-шабазит может быть использован для производства кислорода высокой чистоты в простой двухступенчатой системе PSA (Рисунок 10). На первом этапе получают смесь из 95 % об. O₂, 5 % об. Ar при использовании CaX. На втором этапе, где

адсорбентом является К-шабазит, предполагается получать кислород концентрации более 99 % об. на стадии вакуумной регенерации.

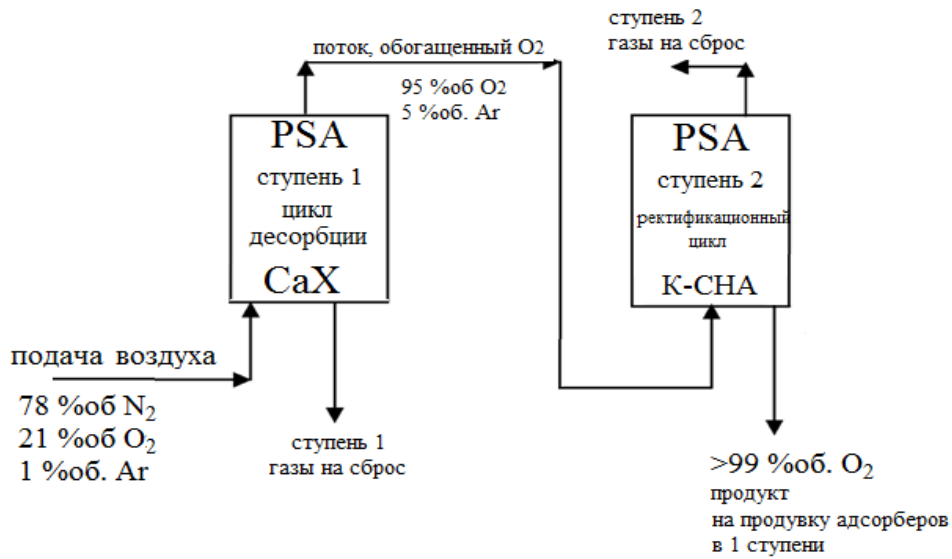


Рисунок 10. Схема двухстадийного PSA процесса для получения кислорода высокой чистоты

1.8. Адсорбция N₂, O₂, Ar на модифицированных монтмориллонитовых глинах

Большой интерес в качестве адсорбента приобретают пилларированные монтмориллонитовые глины. Адсорбция компонентов воздуха на пилларированных глинах в качестве сорбента была впервые изучена Янгом и Бакшем [91]. Они обнаружили, что коэффициент разделения азот – кислород на этом сорбенте составляет около 2.

1.8.1 Структура монтмориллонита

Монтмориллонит – это основной глинистый минерал в группе бентонитов со структурой 2:1 [91-96]. Структура представляет собой отдельные пакеты, связанные между собой. Пакет кристаллической решетки состоит из двух тетраэдрических кремнекислородных SiO₄ (Т-сетка) между которыми одна октаэдрическая Al или Mg кислородно-гидроксильная сетка (O-сетка) все сетки пакета имеют примерно равные размеры и образуют связанные слои

(Рисунок 11). Элементарная ячейка монтмориллонита включает 20 атомов кислорода и четыре гидроксильные группы и состоит из восьми кремнийкислородных тетраэдров и четырех алюминийсодержащих октаэдров.

Межплоскостное (межпакетное) расстояние в монтмориллоните не является жестким и в зависимости от содержания воды в глине и состава обменных катионов может варьировать от 0,96 нм в сухом состоянии до 14 нм во влажном [97].

Монтмориллонит характеризуется бидисперсной структурой (Рисунок 12). Структура пор монтмориллонита образована первичными щелевидными порами переменной ширины в пластинчатых частицах и вторичными, представляющими собой пространство между ними [93-95].

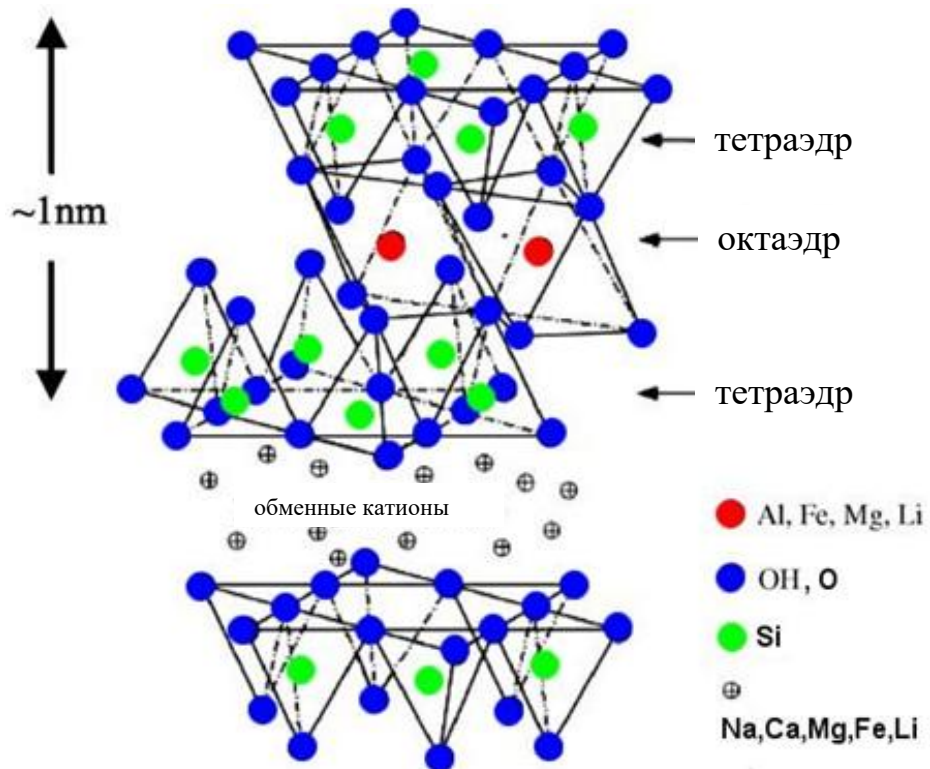


Рисунок 11. Изображение структуры монтмориллонита

В межпакетном пространстве располагаются обменные катионы (Na^+ , K^+ или Ca^{2+}), а также молекулы воды, которые предотвращают слипание слоев [96].

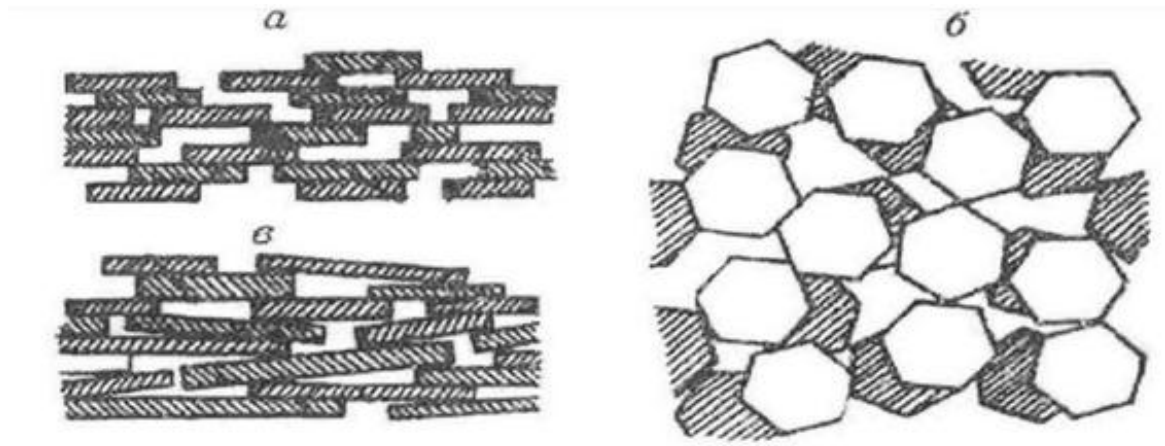


Рисунок 12. Образование пор в системах, состоящих из пластинчатых частиц одинаковой (а) и разной (в) толщины; вид сверху (б)

Высокая емкость обмена катионами у монтмориллонита связана с двумя основными факторами. Кристаллическая решетка монтмориллонита изначально электрически неуравновешенна, кроме того, в ней всегда происходят изоморфные замещения: в тетраэдрической сетке Si замещается на Al; в октаэдрической сетке Al на Mg, Fe, Zn, Ni, Li [98; 99]. Способность вытеснять противоионы уменьшается в соответствии с рядом Гедройца: $Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH^+ > Na^+ > Li^+$. То есть, адсорбционная способность увеличивается с возрастанием заряда иона, в случае равнозарядных ионов с уменьшением заряда гидратированного иона [98]. Изоморфные замещения, в свою очередь, приводят к возникновению избыточного отрицательного заряда, сосредоточенного в октаэдрических слоях, распределенного по всем атомам кислорода [92; 100].

Между пакетами может свободно проникать вода и раздвигать их. На расстояние между отдельными пакетами влияют количество ОН-групп на базальной поверхности слоев, тип и количества обменных катионов, размер вклинивающихся молекул веществ.

Расчетным путем было получено [101], что при отсутствии обменных ионов введение воды в межпакетное пространство способствует возрастанию «набухаемости» монтмориллонитовой глины при увлажнении. При наличии обменных катионов их тип является определяющим фактором, влияющим на

«набухаемость», так, катионы Na^+ и K^+ обеспечивают переход глины в состояние неограниченного разбухания, катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} ограничивают способность монтмориллонита к поглощению влаги. Обменные катионы щелочных и щелочноземельных металлов способны эквивалентно и обратимо замещаться на катионы из модифицирующих растворов. Другим источником обменных центров являются слабокислые гидроксильные группы (Si-OH) и основные (Al-OH) на боковых гранях и ребрах, которые в зависимости от pH участвуют в ионном обмене. Обменные катионы в межпакетном пространстве, гидроксильные группы и сорбированные молекулы воды выступают в роли активных центров, что способствует применению монтмориллонитовых глин в качестве адсорбентов.

Процесс введения дополнительных групп и элементов называется интеркалированием [102]. Этот метод эффективно используется для модифицирования текстурных характеристик глин, создания в них развитой сети микропор, придания им термостабильности. Результатом интеркалирования является возникновение новых структур, содержащих помимо слоев исходной глины, слои, состоящие из введенных катионов или веществ [102]. Большая часть обменных катионов локализованы в межпакетном пространстве, а некоторое их количество, приблизительно 20%, располагаются на дефектах кристалла монтмориллонита [103].

В [104] исследование морфологии частиц природных Таганских монтмориллонитов методом ПЭМ высокого разрешения показало, что кальциевая форма монтмориллонита (CaMM) представляет собой скопление агрегатов из равномерных тонкодисперсных чешуйчатых частиц, частицы натриевой формы (NaM) имеют удлиненную брусковидную форму (Рисунок 13). Различие морфологических форм обусловлено строением октаэдрического слоя и содержанием в нем катионов Fe^{3+} и Mg^{2+} .

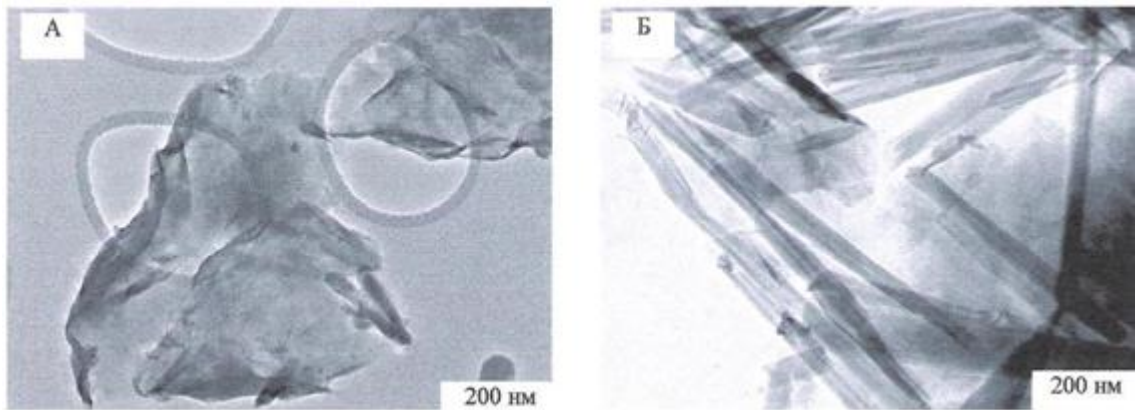


Рисунок 13. Электронно-микроскопические снимки монтмориллонитов Таганского месторождения: А – CaMM; Б – NaMM [104]

1.8.2. Модифицирование монтмориллонита

Частным случаем интеркалирования является метод пилларирования. В результате обмена межслоевых катионов глины на полигидроксокатионы различной природы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} и др) значительно улучшается пористая структура материала и увеличивается его удельная поверхность. После термообработки комплексные катионы переходят в наноразмерные оксидные столбики металлов, которые действуют как опоры между силикатными слоями, фиксируя их на определенном расстоянии друг от друга. Глины, модифицированные таким образом, называются пилларированными (столбчатыми). Схема процесса пилларирования показана на рисунке 14. Его можно свести к трём основным стадиям:

1. Приготовление модифицирующего раствора;
2. Ионный обмен;
3. Термообработка материала.

Единой точки зрения об оптимальных условиях проведения процесса модифицирования не существует, но во многих источниках литературы обсуждается влияние природы обменного катиона и температуры на стадиях получения на эффективность процесса и конечный результат.

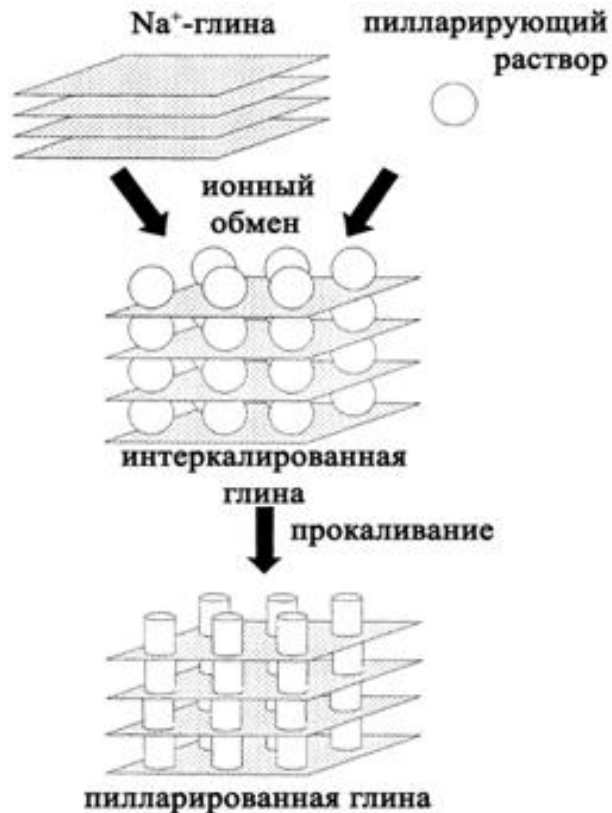


Рисунок 14. Схема процесса пилларирования глины

Вариации условий процесса, а также природы и формы используемых реактивов позволяют достичь разнообразных конечных результатов.

На рисунке 15 по данным [105] показано схематическое изображение реакции обмена межслоевых катионов глины на поликатионы алюминия и превращение их в пиллары после прокаливания. Во время прокаливания при повышенных температурах полигидроксокатионы преобразуются в твердые оксидные столбцы, при этом высвобождаются протоны, которые мигрируют в силикатных слоях, становясь недоступными для ионного обмена. Это приводит к снижению ионообменной емкости пилларированных глин по сравнению с исходными.

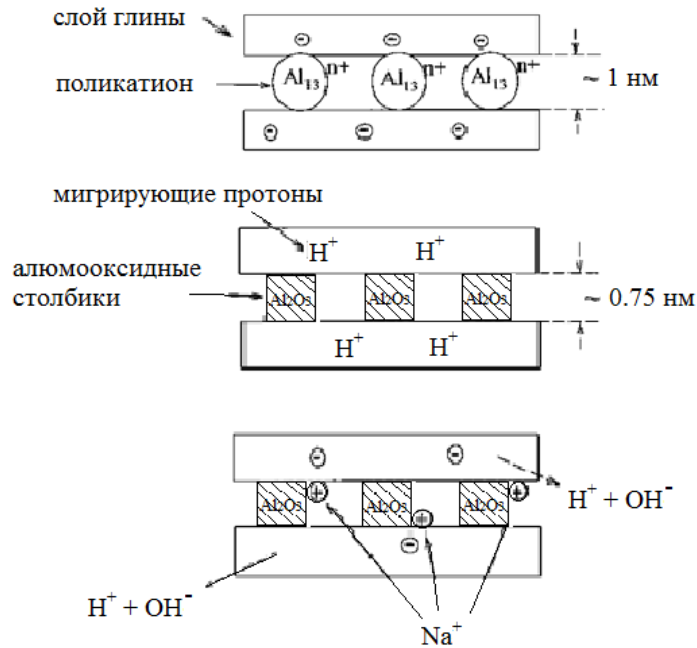


Рисунок 15. Схема механизма восстановления катионообменной емкости Al-пилларированной глины с помощью основания

Статическая обменная емкость (СОЕ) пилларированной глины может быть частично восстановлена до значения СОЕ исходной глины путем обработки основаниями, например K_2CO_3 , $NaOH$, KOH или раствором аммиака. Катионы металла располагаются в межслоевом пространстве глины, сохраняя баланс зарядов в пилларированной глине [105].

Существует 4 основных метода получения модифицирующих растворов:

1. гидролиз Al^{3+} солей с $NaOH$,
2. гидролиз Al^{3+} солей с Na_2CO_3 ,
3. электролиз $AlCl_3$,
4. растворение металлического алюминия в HCl .

Наиболее часто в литературе встречается первый способ [106; 107]. При данном способе обработки интеркалирование глины проходит с участием полигидроксокатионов алюминия $[Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7-x)+}$ (для простоты Al_{13}), так называемого иона Кеггина (Рисунок 16). Он представляет собой вытянутую сферу, состоящую из тетраэдра AlO_4 в центре, окруженного двенадцатью октаэдрами гидроксида алюминия. Три октаэдра с общими гранями имеют свободные вершины, которые заняты кислородом, связывающим

гидроксильные группы или молекулы воды. Каждый октаэдр Al^{3+} иона находится на одинаковом расстоянии от соседнего.

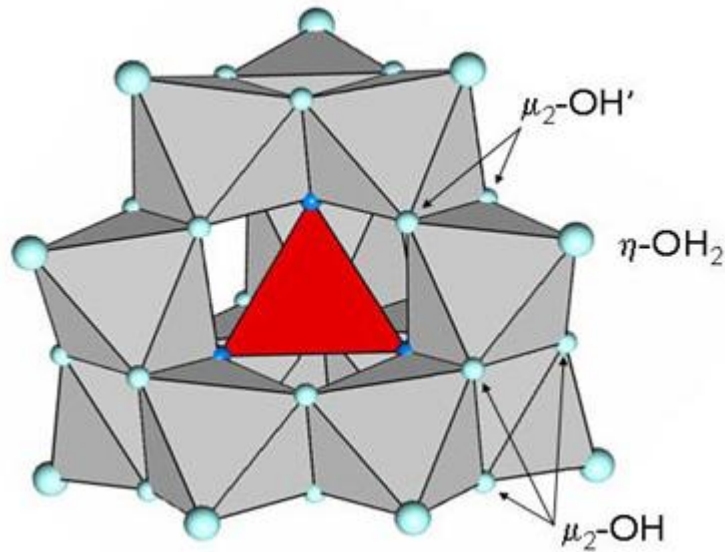


Рисунок 16. Ион Кеггина

Образование полиядерных гидроксокомплексов алюминия в модифицирующем растворе является наиболее предпочтительным результатом гидролиза. Однако такая сложная система как $[Al_{13}O_4(OH)_{24+x}(H_2O)_{12-x}]^{(7-x)+}$, способна существовать лишь в определённом интервале концентраций исходной соли алюминия, а также в сравнительно узком интервале pH. В зависимости от условий приготовления раствора, он может содержать: $[Al(OH)_x(H_2O)_{6-x}]^{(3-x)+}$ мономеры; $[Al_2(OH)_x(H_2O)_{10-x}]^{(6-x)+}$ димеры, а также полимерные формы (Al_{poly}). При $OH/Al < 1$ превалирует форма мономера, в то время как при $1,5 < OH/Al^{3+} < 2,3$ Al_{13} становится основной формой в растворе. Дальнейшее увеличение степени гидролиза приводит к образованию полимера (Рисунок 17) [107].

От природы гидроксокомплексов зависят текстурные характеристики получаемого материала [108]. В изложенных ранее работах показано, что рациональным значением соотношения OH/Al^{3+} при приготовлении модифицирующего раствора является величина порядка 2-2,4.

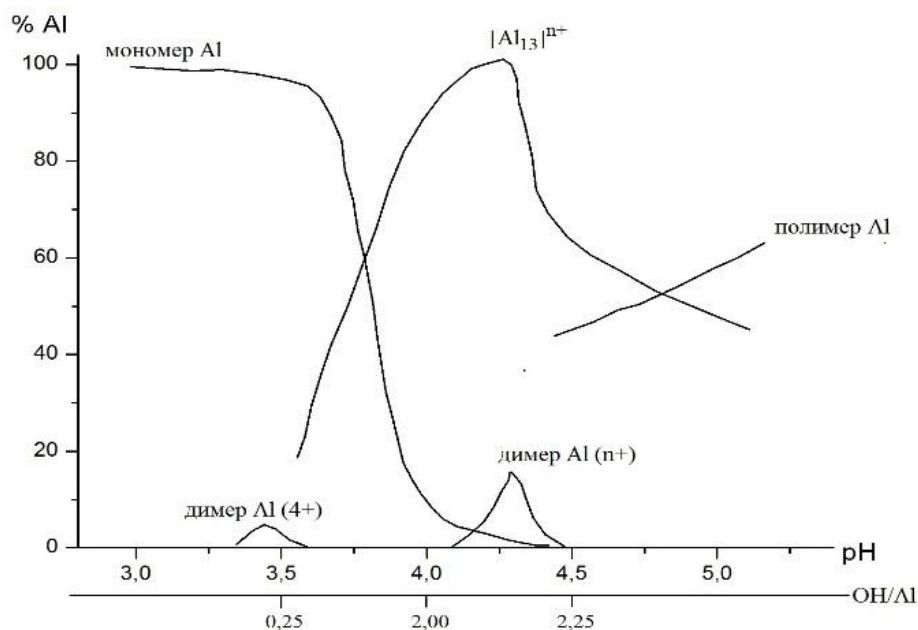


Рисунок 17. Кривая распределения различных молекул Al^{3+} , представленных в процессе гидролиза $Al(NO_3)_3$ раствором NaOH

Во время следующей стадии – ионного обмена, ионы, содержащиеся в межслоевом пространстве, заменяются на гидроксокатионы алюминия. Далее глина подвергается сушке. В [109] показано, что медленная сушка на воздухе способствует формированию параллельных слоев, тогда как сушка при помощи вымораживания ведет к беспорядочной ориентации слоев (Рисунок 18).

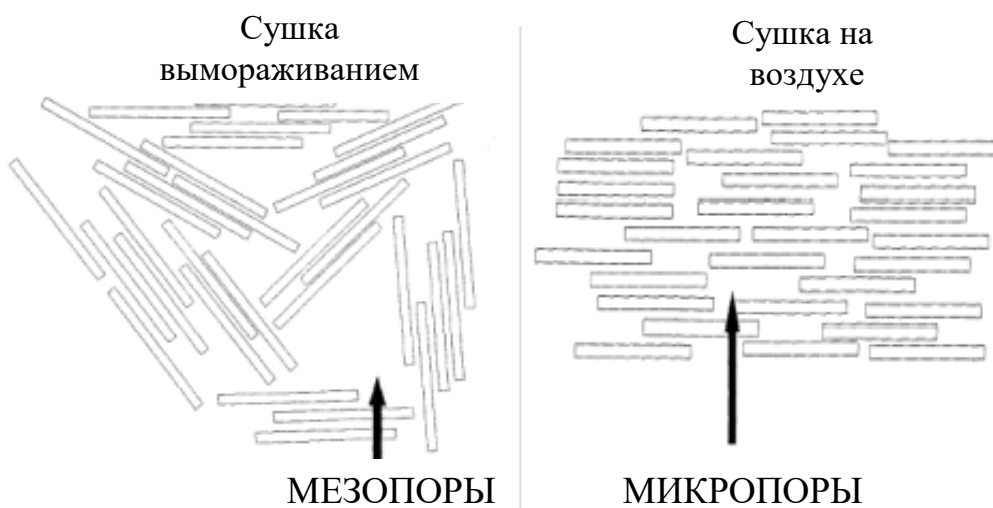
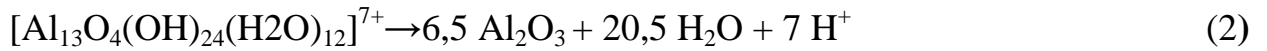


Рисунок 18. Различие между глиной, высушенной на воздухе и глиной, высушенной замораживанием

Заключительной стадией синтеза пилларированных глин является термообработка. При температуре 573-773К гидроксокатионы алюминия переходят в оксид алюминия, образуя прочные столбцы.



Таким образом, получается регулярная микропористая структура, которая позволяет использовать пилларированные глины в качестве адсорбентов.

Предполагается, что адсорбционные свойства пилларированных глин сильно зависят от размеров и качества наноразмерных оксидных столбиков: высота столба влияет на объем пор, расстояние между слоями и на адсорбционную емкость; распределение и плотность столбов между слоями глины влияет на стабильность, а так же на объем пор; природа пилларирующих материалов оказывает влияние на адсорбционное поле в порах [105; 109].

Ввод дополнительного элемента (Fe, Al, Ti, Zr, La) положительно влияет на адсорбционную емкость интеркалированных глин по компонентам воздуха, а в зависимости от типа столбцов меняются размеры пор и их объем [109] (Таблица 11).

Таблица 11. Адсорбционная емкость (ммоль/г) при 77 К и 0,45 атм на глинах

Газ	Al-PILC	Zr -PILC	Ti-PILC
N ₂	2,50	3,50	2,80
O ₂	3,38	5,00	5,90
Ar	3,04	4,40	5,20

Расстояние между слоями образцов Ti-PILC глин, составляет 16-20 Å, а для Zr -PILC – только 4 Å. Заметно, что Ti-PILC и Zr-PILC проявляют более высокую адсорбционную активность по газам, чем Al-PILC. Элементный анализ и текстурные характеристики глин, содержащих катионы Fe³⁺ и смешанных железосодержащих пилларированных глин, представлены в таблице 12 [109].

Таблица 12. Текстуальные характеристики и адсорбционная емкость по CO₂ и N₂ глин

	T _{адс.} , К	Fe-PILC	Fe/Zr-PILC	Fe/Cr-PILC
S _{уд.} , м ² /Г		198	287	190
V _{микропор} , см ³ /Г		0,082	0,092	0,051
Межпакетное расстояние d*, Å		25,6	17,3	26,8
Содержание, вес.% по РФЛА		33,1 (Fe ^{2+/3+})	16,2 (Fe ^{2+/3+})	20,5 (Fe ^{2+/3+})
		-	16,1 (Zr ⁴⁺)	14,8 (Cr ³⁺)
a (CO ₂), ммоль/Г	273	0,29	0,32	0,40
a (N ₂) ммоль/Г	194	0,03	0,12	0,25
* - Для исходного монтмориллонита 9,6 Å;				

Добавление ионов хрома и циркония, по мнению авторов, вызывает появление дополнительных активных центров сорбции газов. Авторы объясняют этот факт различным состоянием металлов в глине: железо находится в связанной форме в виде оксидных столбиков, а хром присутствует в виде столбиков и катионов (Cr³⁺), что вносит дополнительный вклад в электрическое поле в микропорах. В результате модификации Al-пилларированной глины ионами Sr²⁺ авторы получили субстрат (Sr-Al-PILC) с высокой адсорбционной емкостью и селективностью по газам, обладающим квадрупольным моментом: N₂, O₂, CO₂ (Таблица 13).

Таблица 13. Адсорбционная емкость (ммоль/Г) образцов пилларированных глин при 0,45 атм и 273К.

T _{адс.} , К	194			273		
	N ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
Al-PILC	0,14	0,10	2,36	0,02	0,01	0,36
Sr-Al-PILC	0,28	0,20	2,24	0,04	0,01	0,46

Включение катионов Sr^{2+} в структуру глины оказывает положительное влияние на адсорбционные способности по газам.

1.9. Выводы из литературного обзора

Основным ограничением применимости адсорбционных генераторов кислорода является недостаточная чистота продуктового кислорода (не выше 95 об.%, с основной примесью аргона). В то время как для ряда промышленных процессов, таких как автоматическая, дуговая сварка, лазерная, плазменная резка и медицина, требуются источники чистого кислорода непосредственно в точке его потребления. Таким образом, усовершенствование кислородных адсорбционных установок с целью получения более чистого продукта является актуальной задачей.

Конструктивные и технологические решения проблемы, как правило, увеличивают себестоимость получаемого кислорода и габариты оборудования. Адсорбенты, селективные по кислороду, уже успешно применяются в реальных технологических схемах получения чистого кислорода и сконцентрированного аргона. Однако, поскольку аргона в потоке, обогащенном кислородом, всего 5 об. %, то для удаления этой примеси, а также выделения аргона в концентрированном виде более рациональным будет использовать адсорбент, селективный к аргону. Для получения кислорода высокой чистоты из атмосферного воздуха необходимо иметь адсорбент, способный поглотить все компоненты воздуха, кроме кислорода, или возможно также использовать комбинированный слой из двух адсорбентов: один из которых будет поглощать из воздуха азот, а другой – аргон. Анализ литературных данных свидетельствует об активной работе, которая ведется в мире по созданию таких адсорбентов, таким образом разработка и производство адсорбентов с высокой селективностью по аргону является перспективным направлением.

Глава 2. Характеристики адсорбентов и методики экспериментальных исследований

2.1. Характеристики адсорбентов

2.1.1. Цеолиты типа X

Эксперименты были проведены с использованием промышленных цеолитов типа X, гранулированных со связующим, производства России и ряда зарубежных фирм. Гранулы имели сферическую форму, размер гранул составлял 1–2,5 мм. Насыпную плотность определяли после дегидратации цеолитов при 350-400 °С в токе азота. Для образцов LiMgX значение насыпной плотности - 0,61 г/см³, для NaX – 0,63 г/см³.

Содержание основных элементов в цеолитах по данным масс-спектрометрического анализа приведено в таблице 14.

Таблица 14. Результаты масс-спектрометрического анализа образцов

Элемент	LiMgX (образец 1)	LiMgX (образец 2)	NaX (образец 1)	NaX (образец 2)
	мас. %			
Li	2,1776	2,0884	-	-
C	0,3542	0,6404	0,0491	0,2097
O	48,4391	48,8373	47,0153	45,1267
F	0,1010	0,0448	0,0046	0,0050
Na	0,9522	1,2591	7,7255	13,0452
Mg	6,0780	1,5465	1,8593	0,4097
Al	13,7949	16,8382	14,7591	14,7595
Si	25,9975	27,2902	26,4795	22,7950
K	0,7511	0,5875	0,5625	0,2148
Ca	0,6586	0,0657	0,6324	1,9898
Ti	0,1119	0,0657	0,1031	0,3027
Fe	0,4508	0,4532	0,5918	0,9446

2.1.2. Цеолиты типа Y

Промышленные гранулированные цеолиты типа Y без связующего (NaY-BC) представляли собой черенки диаметром 1,7 мм. Свойства цеолитов типа Y¹ без связующего по данным производителя представлены в таблицах 15-17.

Таблица 15. Химический состав и адсорбционные емкости

№	Образец	Концентрации, мас. %			Адсорбционные емкости при T=25 °C, P/P _S =0,5; см ³ /г		
		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	C ₆ H ₆	C ₇ H ₁₆
1	NaY-BC (исходный)	12,03	-	-	0,21	0,23	0,29
2	HY-BC α*=0,97	0,41	24,8	74,7	0,19	0,22	0,29

*- степень обмена Na⁺ на NH₄⁺

Цеолит HY-BC был получен замещением катионов Na⁺ на катионы NH₄⁺ с последующим термическим разложением NH₄-форм в интервале температур 500-600 °C.

Таблица 16. Данные рентгеноструктурного анализа

№	Образец	Параметр ячейки, Å	Диаметр блока
1	NaY-BC (исходный)	24,62790	537,2
2	HY-BC (α=0,97)	24,56761	502,7

Насыпная плотность после дегидратации цеолита при 350 °C в токе азота – 0,61 г/см³. Цеолит типа Y обладает развитой транспортной пористостью. В таблице 17 приведены данные ртутной порометрии для этих цеолитов.

¹ Автор благодарит за предоставленные материалы д.х.н., проф. Кутепова Б.И. (Институт нефтехимии и катализа РАН)

Таблица 17. Характеристики пористой структуры

№	Образец	$S_{уд}$ по азоту (БЭТ), м ² /г	Данные ртутной порометрии		
			$V_{макро-}$ и мезопор, см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	$R_{ср}$, Å
1	NaY-BC (исходный)	530	0,28	8,1	736
2	HY-BC ($\alpha=0,97$)	510	0,29	11,0	990

2.1.3. Цеолиты типов BEA, ZSM-5, ZSM-12, ЦВМ²

Цеолиты типов BEA, ZSM-5 и ZSM-12 представляли собой порошки белого цвета. Образец цеолита ЦВМ – отечественный аналог цеолита структурного типа ZSM-5, сформованный со связующим. Для приготовления образца использовали NH₄-форму цеолита ЦВМ. Для повышения механической прочности образца в него при замесе (перед формованием) вводили борную кислоту в количестве 3 мас.%. В качестве исходного компонента для получения оксида алюминия использовали лепешку гидроксида алюминия (бемит). Состав сформованного образца ЦВМ со связующим: 90 мас. % ЦВМ, 3 мас. % В₂О₃, остальное - Al₂O₃.

Также в работе был использован образец гранулированного цеолита типа ZSM-5³, характеристики которого по данным производителя приведены в таблице 18.

Таблица 18. Характеристики ZSM-5

Характеристика	Значение
Содержание цеолита ZSM-5 в H-форме с модулем ~ 30 , мас.%	70
Остаточное содержание Na в пересчете на Na ₂ O, мас.%	0,04-0,06
Удельная поверхность, м ² /г	280
Объем микропор, см ³ /г	0,13
Объем мезопор, см ³ /г	0,38

² Автор благодарит за предоставленные материалы доцента, к.х.н. Скорникову С.А (Иркутский государственный технический университет)

³ Автор благодарит за предоставленный материал д.х.н., проф. Кутепова Б.И. (Институт нефтехимии и катализа РАН)

2.1.4. Мезопористый силикатный материал MCM-41⁴

Материал типа MCM-41 был получен из спиртово-аммиачной реакционной среды. Параметр ячейки – 42,9Å.

Гидротермальная обработка материала (ГТО) проведена в автоклавных условиях при перемешивании при 120 °С в течение 2ч. Параметр ячейки – 44,3Å. Затем материал был прокален на воздухе при 550 °С (Рисунок 19). Параметр ячейки – 40,7Å.

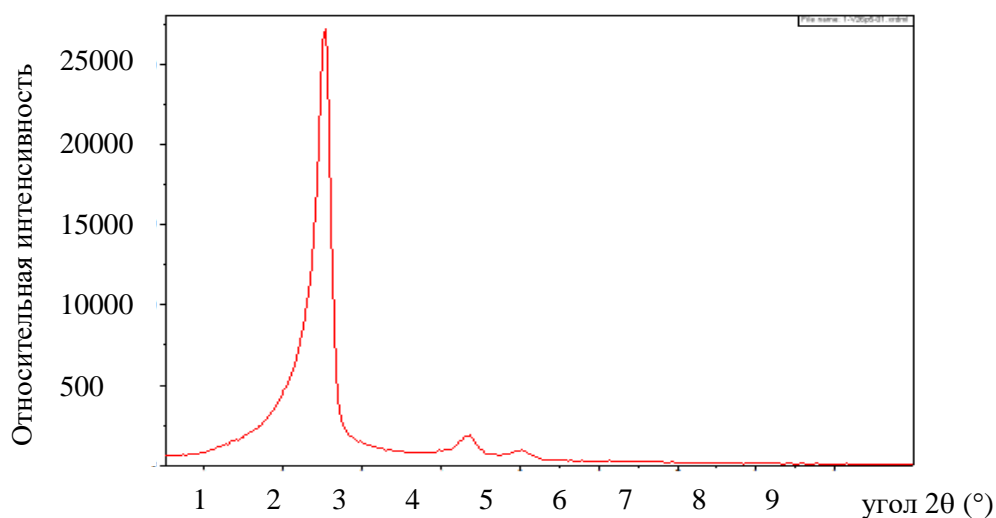


Рисунок 19. Рентгенограмма MCM-41 после прокалки

Аттестация материала сделана на небольшой порции, подвергшейся прокалке (удалению ПАВ). Дегазацию при измерении текстурных характеристик проводили при 250 °С. Изотерма приведена на рисунке 20. Материал сохраняет мезоструктуру до $T \sim 950$ °С, далее превращается в кристобалит.

Таблица 19. Текстурные характеристики образца

Характеристика	Значение
Удельная поверхность (ВЕТ), м ² /г	1170
Общий объем сорбирующих пор ($P/P_0 = 0,984$), см ³ /г	0,77
Объем пор по изотерме адсорбции (ВЛН), см ³ /г	0,89
Объем пор по изотерме десорбции (ВЛН), см ³ /г	0,88

⁴ Автор благодарит за предоставленный материал профессора, д.х.н. Кирика С.Д. (Институт цветных металлов и материаловедения)

Согласно рентгенографическим представлениям диаметр пор составляет 31-33Å.

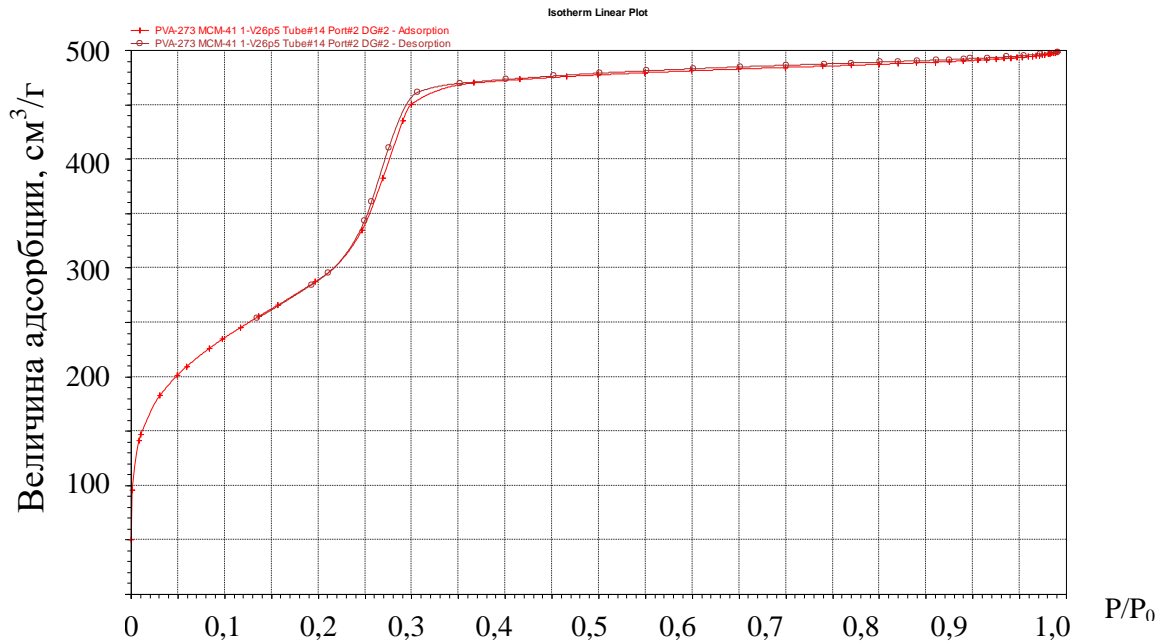


Рисунок 20. Изотерма адсорбции/десорбции азота при 77 К на МСМ-41

Адсорбционное и десорбционное распределение пор по размерам для МСМ-41 представлены на рисунках 21 – 22.

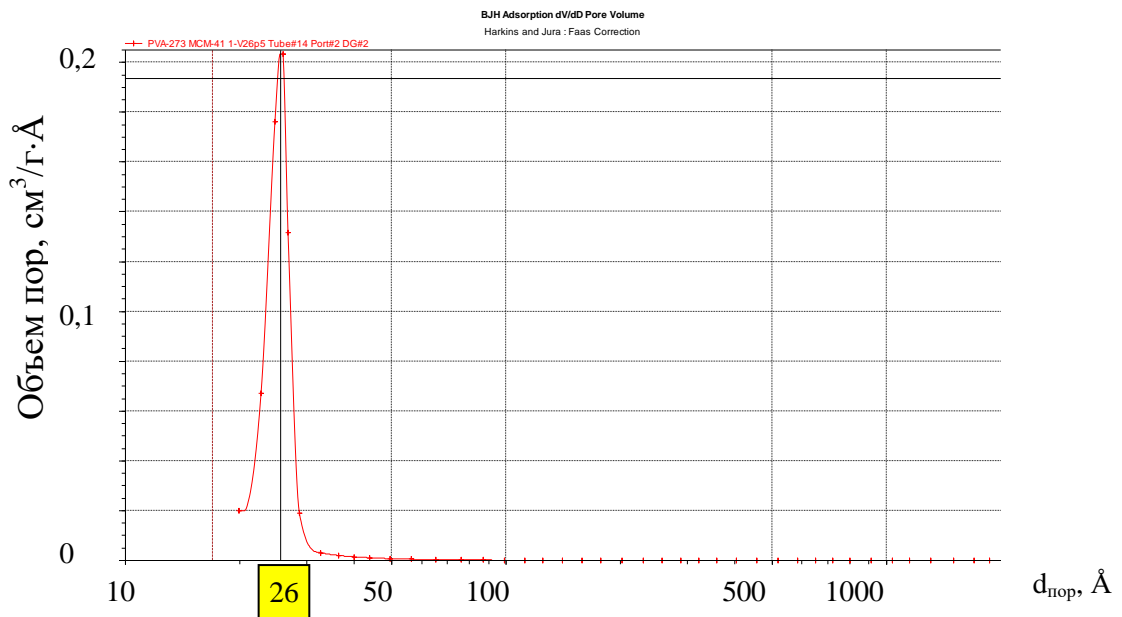


Рисунок 21. Адсорбционное распределение пор по размерам для МСМ-41.

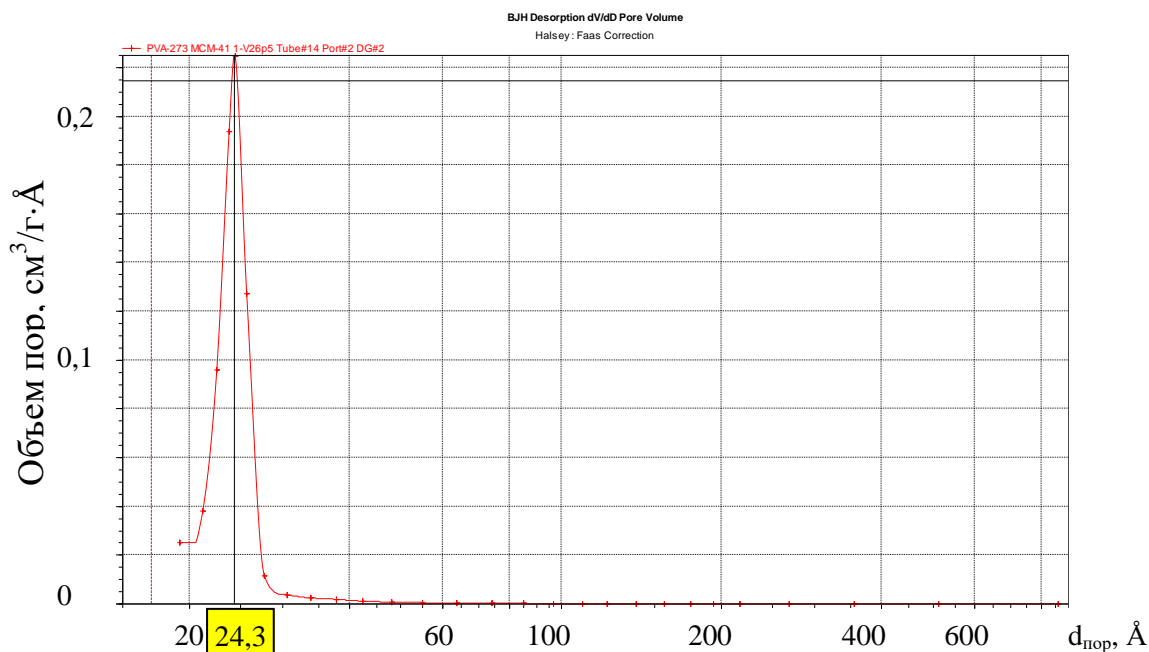


Рисунок 22. Десорбционное распределение пор по размерам для МСМ-41.

2.1.5. Монтмориллонитовая глина⁵

Также для исследований была использована монтмориллонитовая глина Таганского месторождения (Республика Казахстан), горизонт № 3, содержащий 90-98 мас. % монтмориллонита. Перед экспериментами исходную глину дробили и отсеивали фракция 1-2 мм.

2.1.6. Углеродные адсорбенты

Эксперименты были проведены с использованием промышленных активных углей (АУ) марки ФАС и СКТ производства России и углеродного молекулярного сита (УМС) производства Японии. Гранулы АУ марки ФАС имели сферическую форму, размер гранул составлял 2–2,5 мм, АУ марки СКТ – размер гранул длина/диаметр = 3,5/1,7.

⁵ Автор благодарит за предоставленный образец заместителя директора Маслова А.В. (ООО «Алтайская сырьевая компания»)

2.1.7. Аэрогели на основе альгинатов и диоксида кремния

Образцы получены в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и био-технологий (МУНЦ фармацевтических и биотехнологий) при РХТУ им. Д.И. Менделеева [110; 111].

Образцы аэрогелей были получены по золь-гель технологии с последующей сушкой в среде сверхкритического диоксида углерода. В качестве прекурсора для аэрогеля на основе диоксида кремния был использован тетрээтоксисилан, для аэрогеля на основе альгината кальция – альгинат натрия.

Для получения композитов «аэрогель на основе альгината кальция – МУНТ», где МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки, первоначально получали нанодисперсию МУНТ в дистиллированной воде. При этом для лучшего распределения МУНТ в нанодисперсию добавляли поверхностно-активные вещества (ПАВ): Тритон X-100. Далее к нанодисперсии добавляли альгинат натрия и подвергали ультразвуковой обработке. Гелеобразование альгината осуществляли путём сшивки цепочек альгинатных полимеров с помощью бивалентных катионов (Ca^{2+}). Затем проводили ступенчатую стадию замены растворителя на изопропиловый спирт (ИПС), который удаляли сушкой в среде сверхкритического CO_2 (40 °С, 140 атм). Маркировка образцов Alg-Ca + МУНТ.

Для получения композита «аэрогель на основе диоксида кремния – МУНТ» первоначально получали золь на основе тетрээтоксисилана, в который на следующем этапе вводили нанодисперсию МУНТ с последующим ультразвуковым диспергированием. Для лучшего распределения МУНТ использовали поверхностно-активные вещества (Тритон X-100), которые добавляли на стадии получения нанодисперсии. Для гелеобразования в систему вводили NH_3 , далее проводили стадию замены растворителя на изопропиловый спирт (ИПС), который удаляли сушкой в среде сверхкритического CO_2 (40 °С, 140 атм). Маркировка образцов SiO_2 + МУНТ.

Внешне композит «аэрогель диоксида кремния – МУНТ» представлял собой микросферы, образец с 4,5% содержанием МУНТ был получен в форме монолитного цилиндра, который впоследствии подвергли помолу и отсеиванию фракции 0,25-0,5 мм (Рисунок 23).



Рисунок 23. Внешний вид SiO_2 +МУНТ: слева направо: 4,5 %; 0,92 %; 0,23 %

Композит «аэрогель на основе альгината кальция – МУНТ» представлял собой сферические частицы (Рисунок 24).



Рисунок 24. Внешний вид Alg-Ca+МУНТ слева направо: 30%; 10 %; 0%

2.2. Газы

В качестве адсорбатов использовали кислород, азот и аргон из баллонов. В качестве калибровочного газа применяли гелий. Кислород, азот и гелий произведены в РНЦ “Курчатовский институт” (НИИ КМ) и имели чистоту: кислород марки “особо чистый” – 99,999 об % O_2 ; азот марки “технический” – 99,9 об. % N_2 ; гелий марки А – 99,995 об. % He; аргон марки “высший сорт” – 99,993% Ar, двуокись углерода жидкая высокой чистоты – 99,990 об % CO_2 .

Физико-химические свойства адсорбтивов приведены в таблице 20.

Таблица 20. Физико-химические свойства адсорбтивов [34; 45]

№ п.п.	Свойства	Азот	Кислород	Аргон
1	Молекулярный вес	28,01	32,00	39,95
2	Плотность, г/л	1,25	1,43	1,78
3	$T_{пл}, ^\circ C$	-210,0	-218,8	-189,6
4	$T_{кип}, ^\circ C$	-195,75	-182,97	-185,85
5	Кинетический диаметр молекулы, нм	0,364	0,347	0,354
6	Квадрупольный момент, A^3	0,31	0,10	0,0
7	Потенциал ионизации, эВ	15,50	12,50	15,75
8	Поляризуемость, A^3	1,40	1,20	1,63
9	Цвет, кристаллическая форма	Бц. газ или ж.	Бц. Газ; гол.ж.	Бц. газ

2.3. Методики проведения экспериментов

2.3.1. Методика активации цеолитов

Активацию цеолитов проводили в токе азота либо в азоте с добавлением диоксида углерода (в количестве 1-5 об. %) с расходом потока 0,265 л/мин, при температуре 300 – 460 °С на установке, схема которой представлена на рисунке 25. При проведении экспериментов важен плавный набор температуры нагрева.

Исследуемый образец, предварительно увлажненный до состояния равновесия в эксикаторе, в количестве 60 см³ засыпали в кварцевую колонку 11, снабженную электрообмоткой и термоизоляцией.

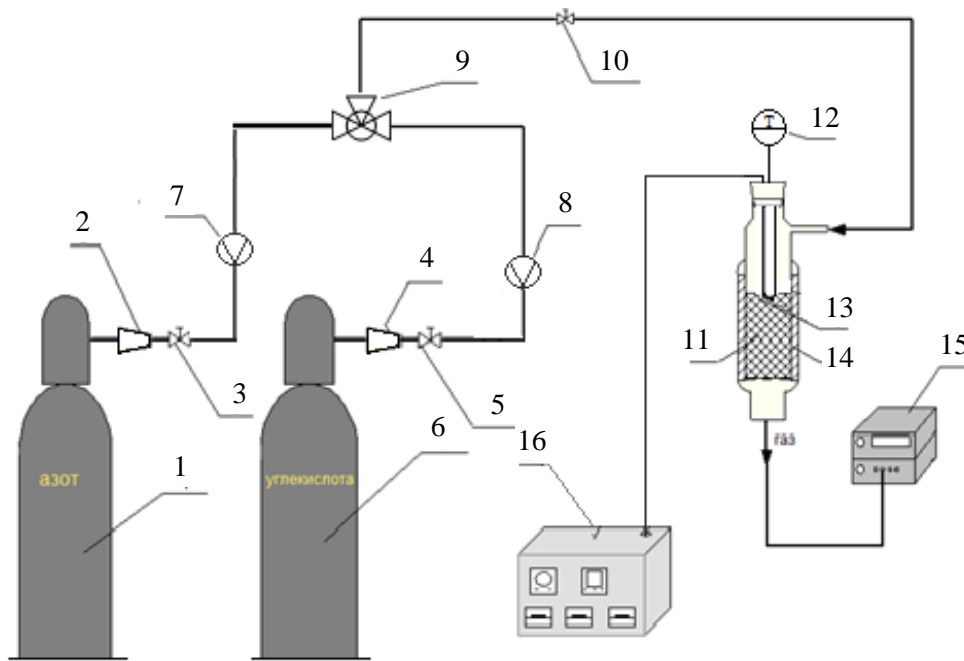


Рисунок 25. Схема активации цеолитов:

1,6 – баллоны с N_2 и CO_2 ; 2, 4 – редукторы; 3, 5, 10 – краны игольчатые; 7, 8 – реометры, 9 – смеситель, 11 – колонка из кварца с исследуемым образцом; 12 – термометр; 13 – термопара ХК; 14 – электрообмотка колонки; 15 – газоанализатор ПКУ - 4; 16 – терморегулятор

Требуемая температура активации устанавливалась подачей напряжения на обмотку колонки 14. В слое цеолита для контроля температуры размещали термометр 12. Азот из баллона (или азот с добавлением CO_2) с расходом 0,26 л/мин поступал для продувки исследуемого цеолита. Расходы азота и CO_2 устанавливали с помощью реометров. Содержание диоксида углерода в потоке контролировали с помощью газоанализатора. Скорость нагрева в опытах составляла 1,28 – 3,5 °/мин.

2.3.2. Подготовка порошкообразных образцов к формованию

Перед снятием изотерм адсорбции цеолиты BEA, ZSM-5 были прокалены в муфельной печи при 550 °С в течение 6 ч.

Цеолит ZSM-12 был прокален при температуре 600 °С в двух различных условиях: в течение 6 ч и в течение 5 дней.

Порошок МСМ-41 прокаливали в муфельной печи при равномерном подъеме температуры до 550 °С в течение 3 ч. По достижении 550 °С материал был выдержан при этой температуре еще 3 ч. Для предотвращения образования частиц угля в порах несколько раз взрыхляли материал на стадии подъема температуры. Для равномерного прокаливания материала толщина его слоя в тигле не превышала 1-1,5 см без дополнительного утрамбовывания.

2.3.3. Таблетирование порошкообразных адсорбентов

В качестве связующего материала при формование порошкообразных цеолитов типов BEA, ZSM-5 и ZSM-12, мезопористого силиката МСМ-41 применяли псевдобемит, также порошок МСМ-41 был дополнительно сформован с золев кремниевой кислоты⁶. Перед формованием цеолиты были прокалены при 500 °С в течение 2 ч.

Методика формования состояла в следующем: к порошку цеолита был добавлен псевдобемит в соотношении 3:1 и затем полученную смесь порошков механически перемешивали в фарфоровой ступке, по каплям добавляя воду до оптимальной формовочной влажности. При формовании с кремнезолом воду не добавляли.

Состав композиций:

1. Цеолит BEA ($W_{H_2O} = 20$ мас.%, BEA : псевдобемит – 3:1);
2. Цеолит ZSM-12 ($W_{H_2O} = 43$ мас.%, ZSM-12:псевдобемит - 3:1);
3. Мезопористый силикат МСМ-41 ($W_{H_2O} = 67$ мас. %, МСМ-41: псевдобемит - 3:1 и МСМ-41:кремнезоль - 6:1);
4. ZSM-5 ($W_{H_2O} = 50$ мас.%, ZSM-5:псевдобемит - 3:1)

Пасту увлажняли до пластичного состояния, после чего формовку в цилиндрические гранулы диаметром 10-11 мм производили с помощью

⁶ Автор благодарит за помощь проф.кафедры Общей химической технологии РХТУ д.т.н. Ванчурина В.И. и к.т.н. Джумамухамедова Д.Ш.

лабораторного винтового шприца. Прокаливание сформованных образцов проводили в муфельной печи при 500 °С в течение 2 ч.

2.3.4. Предварительная подготовка формованных адсорбентов перед снятием кинетических кривых адсорбции газов

Перед термической обработкой гранулированные и таблетированные образцы адсорбентов были раздроблены в фарфоровой ступке и отсеяна фракция с размером частиц 1-2 мм. Регенерация образцов проводилась в токе азота, при 350 °С на установке, представленной на рисунке 26.

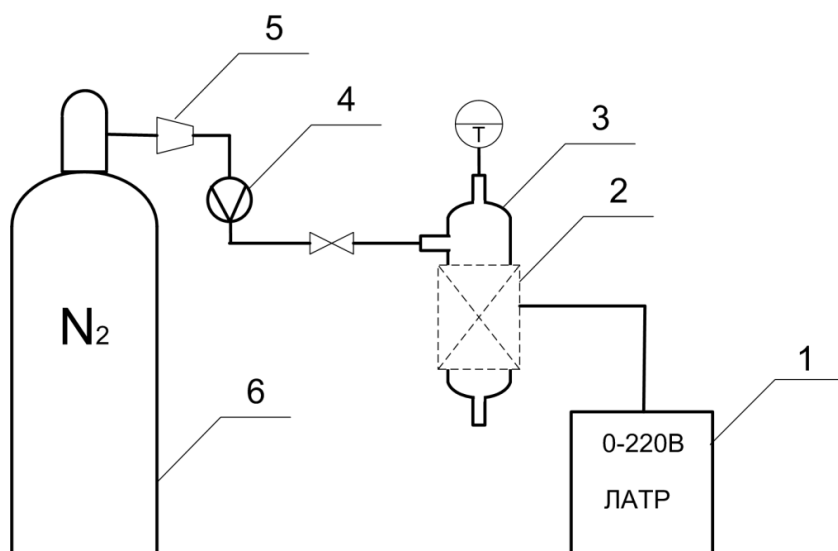


Рисунок 26. Установка для регенерации образцов адсорбентов:

- 1 – ЛАТР, 2 – керамическая печь, 3 – адсорбционная колонка с образцом,
4 – ротаметр, 5 – редуктор 6 – баллон с азотом

Скорость потока азота контролировали с помощью ротаметра РС-3а. Нагрев заканчивали после прекращения выделения воды из адсорбента, контроль вели по холодному зеркалу.

2.3.5. Методика интеркалирования монтмориллонитовой глины

1. Приготовление интеркалирующего раствора. Исходный водный раствор 0,2М $AlCl_3$ подвергался гидролизу путём капельного введения щёлочи 0,2М NaOH до

соотношений $\frac{Al^{3+}}{OH^-}$ 1:2 и 1:2,4. Для образца глины Al-Cr-PILC исходный раствор был приготовлен путем смешения 0,2М растворов $AlCl_3$ и 0,2М $Cr(NO_3)_3$ в соотношении 1:1.

Гидролиз проводился при 60 °С. В процессе прибавления щёлочи раствор интенсивно перемешивался для предотвращения локальных пересыщений. Среднее время гидролиза составило 2-2,5 ч. Полученный раствор подвергался старению в течение 7 суток.

2. Ионный обмен. Навеску исследуемой глины с диаметром частиц 0,25-0,5 мм смешивали с модифицирующим раствором в соотношении $\frac{\nu(Me^{n+})}{m(глина)} = \frac{10 \text{ ммоль } Me^{n+}}{1 \text{ г глины}}$.

Полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение 4 ч при 75 °С, либо при 25 °С. В дальнейшем образцы оставляли под слоем модифицирующего раствора на 2 ч, после чего промывали дистиллированной водой и подвергали сушке.

3. Сушку образцов осуществляли на открытом воздухе при комнатной температуре либо в сушильном шкафу при 85 °С до полного испарения влаги.

4. Таблетирование образцов осуществляли без связующего методом сухого формования. Сухой порошок был засыпан в пресс-форму с диаметром пуансона 5, 8, 13 мм. Таблетки глины были получены с помощью гидравлического прессы Crush IR производства фирмы РТКЕ Technologies при усилении 300 кг и 780 кг. Полученные в процессе формования таблетки дробили на частицы неправильной формы. Для исследования отбиралась фракция частиц глины 1,0 – 2,0 мм.

5. Прокаливание. Прокаливание глины проводили в атмосфере воздуха при 300 - 600 °С. Нагрев осуществляли со скоростью 5 град/мин, время выдержки – 2 ч.

2.3.6. Методика модифицирования цеолитов наночастицами металлов

Модифицирование цеолитов обратноицеллярными растворами (ОМР) наночастиц серебра и кобальта

К предварительно прокаленному при 350 °С цеолиту типа Y и ZSM-5 с

размером частиц 1-2 мкм добавляли обратномиецеллярный раствор наночастиц серебра (ОМР НЧ Ag) или кобальта (ОМР НЧ Co).

В качестве прекурсоров для получения обратномиецеллярный раствор⁷ использовали 1М водный раствор нитрата серебра, к которому добавляли стабилизатор - ПАВ (АОТ (бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия), в качестве восстановителя вещество из группы флавоноидов.

Получение обратномиецеллярного раствора наночастиц металлов было проведено биохимическим синтезом, схема которого показана на рисунке 27, согласно которой соль металла в виде водного раствора вводили непосредственно в мицеллярный раствор флавоноида.

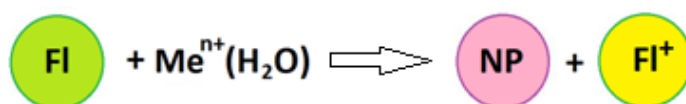


Рисунок 27. Общая схема биохимического синтеза: Fl – флавоноид в молекулярной форме, NP – наночастица [112]

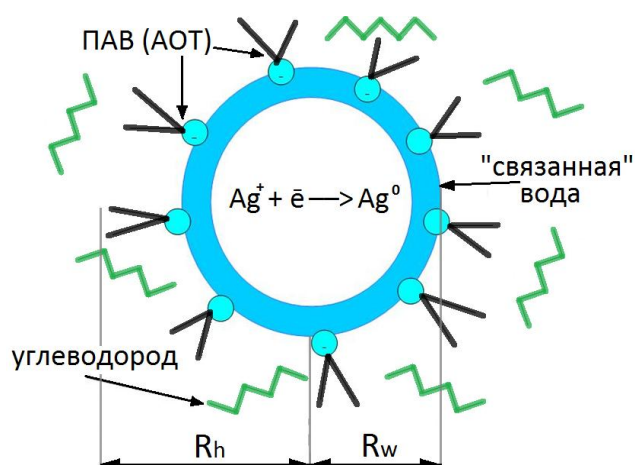


Рисунок 28. Структура обратной мицеллы [112]

Обозначения на рисунке 28 соответствуют: R_h - гидродинамический радиус, R_w - радиус водного ядра. «Связанная» вода – жестко

⁷ Образцы обратномиецеллярных растворов наночастиц металлов были предоставлены академиком РАН, д.х.н. Ревинной А.А.

структурированная вода в пограничном слое, под действием организующего влияния полярных головок ПАВ, при $w < 4$ вся вода в ядре мицеллы связанная [112].

Средой (растворителем) являлся изооктан; концентрация АОТ в котором составляла 0,15М. Средний диаметр водного ядра обратной мицеллы не превышал 2 нм в диапазоне степеней гидратации ($w = [\text{ПАВ}]/[\text{H}_2\text{O}]$) от 0,5 до 10, при степенях гидратации менее 4, средний диаметр составлял не более 1 нм (Рисунок 28).

В работе были использованы следующие растворы:

ОМР НЧ Ag: 0,3М AgNO_3 , $w = 5,0$

ОМР НЧ Co: 0,3М CoBr_2 , $w = 5,0$

Объемное соотношение компонентов цеолит/раствор ОМР НЧ Me/изооктан (среда) составило 1:1:1. Выдержку цеолита в растворе проводили в течение суток. Полученный образец отделяли на фильтре «синяя лента» и сушили при комнатной температуре. Содержание наночастиц серебра в растворе в процессе взаимодействия с цеолитом контролировали с помощью спектрофотометра СФ-2000. Измерения проводили в кварцевой кювете. Длина волны составляла 200-800 нм.

Модифицирование цеолитов наночастицами металлов с ультразвуковой обработкой

В образцы цеолита NaY были введены ионы Ag^+ , Ce^{3+} и Zr^{4+} путем однократного ионного обмена с водными растворами нитратов серебра, церия и циркония. Были использованы 0,1М раствор AgNO_3 , 0,1М раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,1М раствор $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Масса образцов составляла 2 г, объем реакционной среды 250 мл. Ионный обмен проводили при 35 °С, в течение 5 ч. Концентрацию ионов натрия в выходном растворе после ионного обмена с цеолитами определяли на пламенном фотометре (ФПА 2-01) диапазон 0,5-23 мг/л). Предел допускаемого приведенного значения среднего

квадратического отклонения случайной составляющей основной погрешности $\sigma(\Delta^0)$ не более 1,5 %.

Затем ионы введенных металлов в образцах восстанавливали воздействием ультразвука в жидких средах: в дистиллированной воде и в изопропиловом спирте. Соотношение твердой и жидкой фазы: 300 мг:100 мл. Для создания ультразвука использовали ультразвуковой гомогенизатор "Sonoplus HD 3100" (Bandelin) с титановым зондом, \varnothing 13 мм, мощность 100 Вт, частота 20 кГц. Процесс проводили на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2 ч.

2.4. Методы исследования свойств материалов

2.4.1. Определение равновесных емкостей адсорбентов по компонентам воздуха

Методика основана на измерении объема газа, поглощенного адсорбентом, схема установки приведена на рисунке 29.

Свободный объем системы определяли по гелию перед каждым опытом до трёх сходящихся результатов и отличающихся между собой не более чем на $0,5 \text{ см}^3$. Сорбцию газов изучали при температуре $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Навеску адсорбента помещали в ампулу 6, присоединенную через кран 12 к установке, состоящей из измерительной части, включающей нитрометр 1, уравнительную склянку 2 и камеру для газа 3. Систему откачивали вакуумным насосом 7 в течение 30 мин, затем нитрометр заполняли газом-адсорбатом.

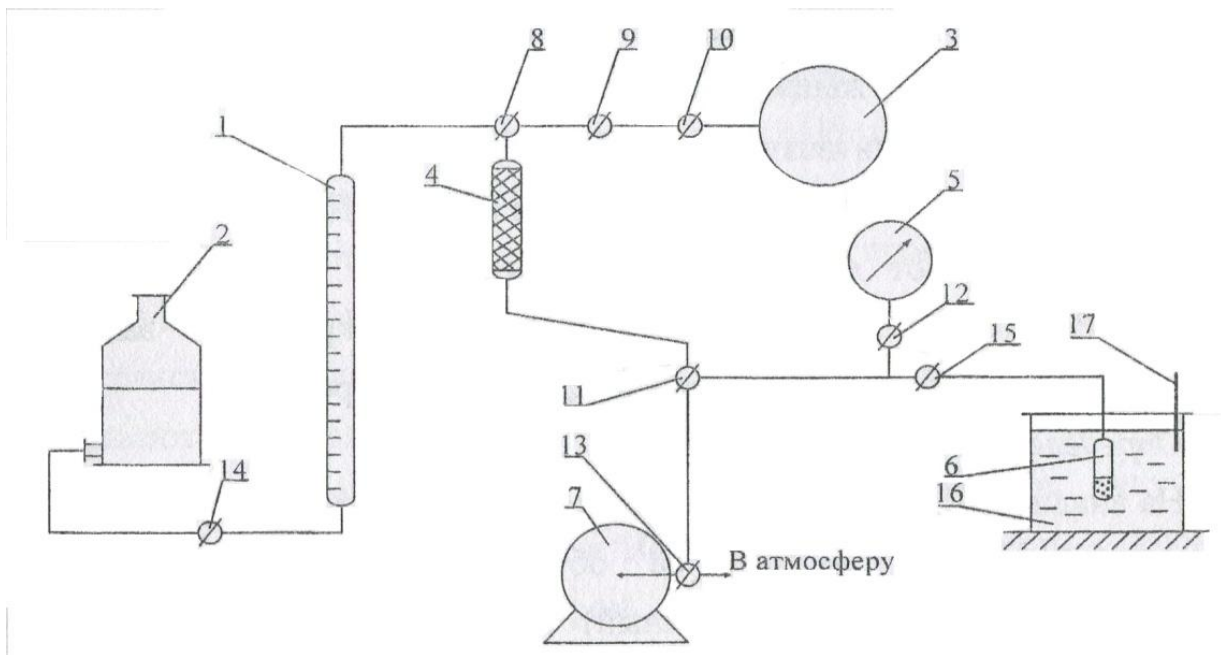


Рисунок 29. Схема волюмометрической установки:

1 – газовая бюретка, 2 - уравнильный стакан, 3 - камера для газа, 4 - колонка с силикагелем–индикатором, 5 – вакуумметр, 6 - ампула с адсорбентом, 7 - вакуумный насос, 8–15 – краны, 16 – термостат

В откачанную ампулу с адсорбентом поворотом крана 12 осуществляли запуск газа в ампулу с адсорбентом из нитрометра. Давление в системе поддерживали около атмосферного путем уравнивания жидкости в нитрометре и стакане 2. Количество поглощенного газа контролировали во времени. По экспериментальным данным строили кинетические кривые адсорбции кислорода, азота и аргона на образцах и рассчитывали значения равновесной емкости.

Степень отработки адсорбционной ёмкости слоя адсорбента γ находили как отношение:

$$\gamma = V/V_{\max} \quad (3)$$

где V - объём адсорбированного газа на текущий момент времени, см^3 ; V_{\max} - объём адсорбированного газа при достижении равновесия, см^3 . Значения объемов приводили к стандартным условиям (298 К и 760 мм рт.ст.)

Равновесную адсорбционную емкость (a_p) рассчитывали по отношению объема адсорбированного газа при достижении равновесия к массе образца по уравнению:

$$a_p = V_{\max} / m \quad (4)$$

где m - масса образца, г;

Относительная погрешность измерений адсорбционной емкости волнометрической установки составляет не превышает 5 %.

2.4.2. Определение остаточного влагосодержания в цеолитах после активации

Для определения содержания остаточной влаги в цеолите навеску с цеолитом после активации в количестве 2-3 г помещали в фарфоровый тигель и прокаливали в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 1,5 ч (подъем температуры – 30 мин, выдержка – 1 ч). После прокаливания и охлаждения в эксикаторе тигель с цеолитом взвешивали.

Содержание остаточной влаги в цеолите считали по формуле:

$$X_{\text{ост}} = \frac{(m'_{\text{ц}} - m''_{\text{ц}})}{m''_{\text{ц}}} \cdot 100 \quad (5)$$

где $X_{\text{ост}}$ – содержание остаточной влаги в цеолите, г/100 г; $m'_{\text{ц}}$ – масса цеолита после активации и до прокаливания, г; $m''_{\text{ц}}$ – масса цеолита после прокаливания.

2.4.3. Определение структурно-энергетических характеристик адсорбентов

Для определения структурно-энергетических характеристик образцов адсорбентов были сняты изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К с помощью объемной установки Nova 1200e Quantachrome.

Перед измерением изотерм образцы были дегазованы при 300-400 °С, остаточное давление 10^{-3} мм рт.ст., время дегазации 4 ч.

Удельную площадь поверхности образцов ($S_{уд}$) рассчитывали по уравнению БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера), объем адсорбционного пространства микропор и характеристическую энергию адсорбции (W_0 , E_0) рассчитывали по уравнениям Дубинина-Радушкевича или Дубинина-Астахова. Общий удельный объем пор V_s – это суммарный объем микро- и мезопор, определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995.

Для микропористых адсорбентов, для которых характерно объемное заполнение всего доступного для адсорбции пространства [48; 113; 114] значение удельной поверхности ($S_{уд}$), рассчитанное по уравнению БЭТ, является условной величиной и приводится для сравнения с литературными данными.

Средний радиус пор рассчитывали по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН – Barrett, Joyner и Halenda) по изотерме десорбции.

2.4.4. Термогравиметрический анализ (ТГА)

Исследование проводили на термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments), позволяющий регистрировать одновременно ТГА, ДСК и ДТА в ОАО «Композит». Для проведения анализа образцы исходной глины и образцы, термообработанные в диапазоне температур от 300 °С до 600 °С, предварительно насыщали парами воды до состояния равновесия. Для измерения использовали корундовый тигель, скорость нагрева 5 °С/мин в потоке аргона до температуры 800 °С. Точность определения массы составляла 0,1 мкг, температуры – 0,001 °С. Обработку полученных дериватограмм проводили с помощью пакета TA Universal Analysis.

Дериватограммы при нагреве в воздушной среде⁸ снимали на системе термического анализа "Mettler Toledo-Star" (Швейцария), состоящая из дифференциального сканирующего калориметра с модулями термогравиметрического, дифференциального термического и

⁸ Автор благодарит за помощь в проведении анализа вед. инженера кафедры ХТВМС Кондакову Н.Н. (РХТУ им. Д.И.Менделеева)

термомеханического анализа. Для измерения использовали корундовый тигель скорость нагрева 5 °С/мин до температуры 800 °С.

2.4.5. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА, EDX)

Изучение элементного состава образцов осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Исследование образцов выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Прибор представляет собой энергодисперсионную приставку X-Max ("Oxford Instruments", Великобритания) на растровом электронном микроскопе JSM 6510LV ("JEOL", Япония). Накопления спектров проводилось в диапазоне 0-20 кэВ. Чувствительность метода по компоненту составляет 0,1 мас. %. Относительная погрешность не превышает 10 %.

2.4.6. Масс-спектрометрия

Исследование элементного состава образцов цеолита типа X был проведен в ИОНХ РАН на приборе ЭМАЛ-2. Измерение плотности почернения и расчет элементного состава выполняется на денситометре МД-100, соединенным с ПЭВМ. Погрешность определения содержания микропримесей составляет 30%, чувствительность - 10^{-4} - 10^{-5} ат. %.

2.4.7. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

После активации гранулы цеолита в горячем состоянии помещали в капилляр, который запаивали, далее эти образцы подвергали ИК-спектроскопическому исследованию.

ИК-спектры регистрировались с помощью Фурье-ИК-спектрометра System 200 (Perkin Elmer) с использованием приставки диффузного отражения в диапазоне частот 400-4000 см^{-1} . Образец загружали в чашку диаметром 11 мм [115]. Далее полученные спектры сравнивались с данными литературных источников.

2.4.8. Рентгенофазовый анализ (РФА, XRD)

Определение фазового состава образцов проводили на порошковом дифрактометре Empyrean, медное излучение CuK_α , Ni-фильтр, линейный детектор X'celerator, съемка на отражение (геометрия Брэгга-Брентано) в области углов $3 - 40^\circ$ [2 θ].

2.4.9. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Анализ микроструктуры полученных образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB Omega («Carl Zeiss», Германия), Химический факультет МГУ. Микроскоп снабжен интегрированным энергетическим фильтром OMEGA (Zeiss), а также цифровой камерой SIS / Olympus Cantega 2K. Ускоряющее напряжение микроскопа: 100 кВ, разрешение изображения: 0,2-0,34 нм. Пробоподготовка заключалась в помолу полученных образцов в агатовой ступке с последующим ультразвуковым диспергированием в среде этанола, далее образцы наносили на медные сетки и сушили на воздухе.

Глава 3. Активация цеолитов типа X для адсорбционного разделения воздуха

Процесс предварительной подготовки (активации) цеолитов перед их загрузкой в адсорберы является сложным и зависит от ряда факторов. Известно, что равновесная емкость цеолитов по азоту является метастабильным свойством и определяется условиями их предварительной подготовки и хранения [116].

Установлено [61], что зависимость адсорбционной емкости по азоту для цеолита NaX от остаточного влагосодержания имеет экстремальный характер. Основной проблемой является гидрофильность цеолитов, что требует проведения предварительной термической дегидратации. Эту операцию, как правило, выполняет изготовитель адсорбента, который в дальнейшем обеспечивает и его герметизацию. При нарушении герметичности упаковки или несоблюдении технологического режима эксплуатации установок после продолжительного контакта цеолитов с окружающей средой они существенно снижают свою адсорбционную способность по азоту.

Как показали результаты исследований, ранее проведенных на кафедре технологии неорганических веществ РХТУ им. Д.И. Менделеева [61], для цеолитов типа X условия предварительной дегидратации должны подбираться с учетом возможно достижимого в этих условиях остаточного содержания воды в структуре цеолита, которое является важным фактором, во многом определяющим емкость цеолита по тому или другому веществу.

Целью настоящей работы был поиск оптимальных условий предварительной подготовки цеолитов (или активации), которые обеспечивали бы их наилучшие эксплуатационные характеристики в процессе разделения воздуха, такие как высокая сорбция азота, низкая сорбция кислорода и высокое значение коэффициента разделения их смеси. Исследование процесса активации

цеолитов типа X проводили с применением методов планирования эксперимента⁹.

3.1. Оптимизация условий активации цеолитов с использованием функции желательности Харрингтона¹⁰

В настоящей части главы представлены результаты исследования влияния факторов термической активации на цеолиты типа X с разным катионным составом с целью определения оптимальных условий ее проведения. В качестве адсорбентов были использованы промышленные гранулированные цеолиты: NaX и LiMgX, предварительно насыщенные влагой до состояния равновесия. Оптимизацию процесса активации проводили согласно сложному плану – полный факторный эксперимент 2^4 , совмещённый с латинским квадратом [117; 118]. Критериями оптимизации были выбраны: остаточное влагосодержание цеолита (y_1 , г/100 г), равновесная ёмкость по азоту (y_2 , см³/г), равновесная ёмкость по кислороду (y_3 , см³/г) и коэффициент разделения смеси азот-кислород ($y_4 = y_2/y_3$). В качестве факторов оптимизации были выбраны: температура процесса, x_1 (300–400 °С), скорость нагрева, x_2 (2–5 °/мин), содержание диоксида углерода в продувочном газе-азоте, x_3 (0–1 об. %), продолжительность процесса, x_4 (0,5–1,5 ч), которые варьировали на двух уровнях, а также катионный состав цеолита (x_5), который варьировали на четырёх уровнях (Таблица 21). Области исследования параметров процесса (температуры, скорости нагрева и т.д.) были определены в предварительных экспериментах [62].

Как следует из данных таблицы 21, наибольшее значение коэффициента разделения смеси азот – кислород (y_4) было получено в опыте № 14. При проведении факторного анализа результатов было обнаружено, что выбранные

⁹ Алехина М.Б., Иванова Е.Н., Ахназарова С.Л., Конькова Т.В. Подбор условий предварительной активации цеолита NaX с применением метода планирования эксперимента. //Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2014. № 2. С. 5-8.

¹⁰ Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., Конькова Т.В. Оптимизация процесса активации цеолитов с использованием функции желательности Харрингтона.// ТОХТ. 2015, том 49, №3, с. 339-346.

факторы противоречиво влияют на различные критерии. Поэтому для решения задачи оптимизации дополнительно был применен обобщенный критерий - функция желательности, D , предложенная Харрингтоном [119].

Таблица 21. План эксперимента в безразмерном масштабе и результаты опытов

№	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y_1	y_2	y_3	y_4
1	-1	-1	-1	-1	0*	1,60	7,86	4,82	1,63
2	+1	-1	-1	-1	1	2,06	7,86	4,26	1,85
3	-1	+1	-1	-1	2	4,44	7,64	4,41	1,73
4	+1	+1	-1	-1	3	3,02	14,31	6,19	2,31
5	-1	-1	+1	-1	1	2,86	6,80	4,64	1,47
6	+1	-1	+1	-1	0	3,22	6,34	4,57	1,39
7	-1	+1	+1	-1	3	3,86	7,03	5,04	1,39
8	+1	+1	+1	-1	2	4,05	15,29	5,64	2,65
9	-1	-1	-1	+1	2	4,20	13,38	5,20	2,57
10	+1	-1	-1	+1	3	3,69	13,27	5,58	2,38
11	-1	+1	-1	+1	0	2,09	6,97	4,33	1,61
12	+1	+1	-1	+1	1	2,23	8,12	5,14	1,57
13	-1	-1	+1	+1	3	3,41	6,84	4,76	1,44
14	+1	-1	+1	+1	2	3,31	16,47	5,05	3,31
15	-1	+1	+1	+1	1	3,15	5,88	4,06	1,45
16	+1	+1	+1	+1	0	3,00	6,22	4,55	1,37

*0 – NaX (образец), 1 – NaX (образец 2), 2 – LiMgX (образец 1), 3 – LiMgX (образец 2)

Процедура построения обобщённой функции желательности D , определение значения обобщенного критерия D_G и ошибки обобщенного критерия приведена в Приложении 1.

При решении задачи оптимизации был исключен критерий y_1 (остаточное влагосодержание цеолита) в связи с недостаточным количеством информации о характере влияния y_1 на эффективность активации.

Для определения интенсивности влияния факторов и их оптимальных значений, обеспечивающих максимум обобщённого критерия D_G в области исследования, был проведён факторный анализ. Эффекты факторов, введённых в план на двух уровнях, и средние значения критерия D_G для каждого уровня фактора x_5 , введённого в план на четырех уровнях, приведены в таблице 22.

Ошибки воспроизводимости результатов были определены по повторным опытам: $S_{1\text{воспр}} = 0,01$ г/100 г, $S_{2\text{воспр}} = 0,042$ см³/г, $S_{3\text{воспр}} = 0,13$ см³/г. Ошибку воспроизводимости по коэффициенту разделения y_4 определяли по правилу накопления ошибок [117]: $S_{4\text{воспр}} = 0,02$ с числом степеней свободы $f_{\text{воспр}} = 16$.

Оценку значимости коэффициентов уравнения регрессии производили по t -критерию Стьюдента (см. Приложение 1) и было показано, что все факторы значимы. При этом оптимальные значения факторов составили: температура 400 °С, скорость нагрева 2 °/мин, продолжительность процесса 0,5 ч, при отсутствии CO₂ в продувочном газе.

Таблица 22. Влияние факторов по обобщённому критерию D_G

Факторы	Уровни факторов		Эффект
	+1	-1	D_G
$x_1, ^\circ\text{C}$	400	300	0,035
$x_2, ^\circ\text{C}/\text{мин}$	5,0	2,0	- 0,035
$x_3, \text{об. } \%$	1,0	0,0	- 0,021
$x_4, \text{ч}$	1,5	0,5	- 0,021
x_5	0	0	0,353
	1	1	0,375
	2	2	0,578
	3	3	0,403

Анализ значимости различия между уровнями фактора x_5 , проведённый с помощью множественного рангового критерия Дункана (Приложение 1) показал, что лучшим среди исследованных цеолитов (x_5) являлся образец 2 (LiMgX).

Оптимальные условия, обеспечивающие наибольшее значение обобщённого критерия D_G , по двум факторам, x_3 и x_4 , не совпадают с условиями лучшего 14-го опыта, реализованного в матрице планирования (Таблица 21).

3.2. Метод крутого восхождения по поверхности отклика для цеолита LiMgX

Наибольший коэффициент разделения смеси N_2/O_2 был получен для цеолита LiMgX, для которого была определена стационарная область методом крутого восхождения к утопической точке [117]. Утопическая (идеальная) точка – точка в пространстве критериев, в которой все частные критерии имеют наилучшие значения. В качестве утопической точки приняли максимальное значение коэффициента разделения и условия эксперимента, при которых оно было получено [62].

Оценивали влияние четырех факторов: температуры процесса – x_1 (400-500 °C), скорости нагрева – x_2 (2-5 °/мин), количества CO_2 в продувочном газе (азоте) – x_3 (0-1 об. %), продолжительности процесса – x_4 (0,5-1,5 ч) на следующие критерии: остаточное содержание воды в цеолитах после активации – y_1 , (г/100 г), равновесные емкости по азоту и кислороду – y_2, y_3 , (cm^3/g) и коэффициент разделения смеси азот – кислород – $y_4 = y_2/y_3$. План экспериментов по крутому восхождению и результаты приведены в таблице 23.

Таблица 23. Результаты эксперимента по методу крутого восхождения

Условия проведения эксперимента				Остаточное влагосодержание, %, y_1	Равновесная емкость при 25°C и 1 ата, cm^3/g		Коэф-т разделения, y_4
Температура, °C, x_1	Скорость нагрева, °/мин, x_2	Количество CO_2 в продувочном газе (азоте), об.%, x_3	Продолжительность процесса, ч, x_4		по N_2 , y_2	по O_2 , y_3	
400	2,0	1,0	1,5	2,68	11,73	3,54	3,31
400	2,0	0,0	1,5	3,17	11,74	4,29	2,74
422	1,64	1,0	1,58	2,48	11,85	4,34	2,73
422	1,64	0,0	1,58	2,87	11,12	4,79	2,32
444	1,28	1,0	1,66	2,75	12,57	5,01	2,51
444	1,28	0,0	1,66	2,34	13,63	5,63	2,42

Из данных таблицы 23 видно, что активация в отсутствии CO_2 привела к

увеличению адсорбционной емкости по кислороду и снижению коэффициента разделения, при этом происходил рост остаточного влагосодержания в активированном цеолите.

Равновесная емкость по адсорбатам и коэффициент разделения N_2/O_2 были рассчитаны по кинетическим кривым адсорбции азота (а) и кислорода (б), полученным волюмометрическим методом (Рисунок 30).

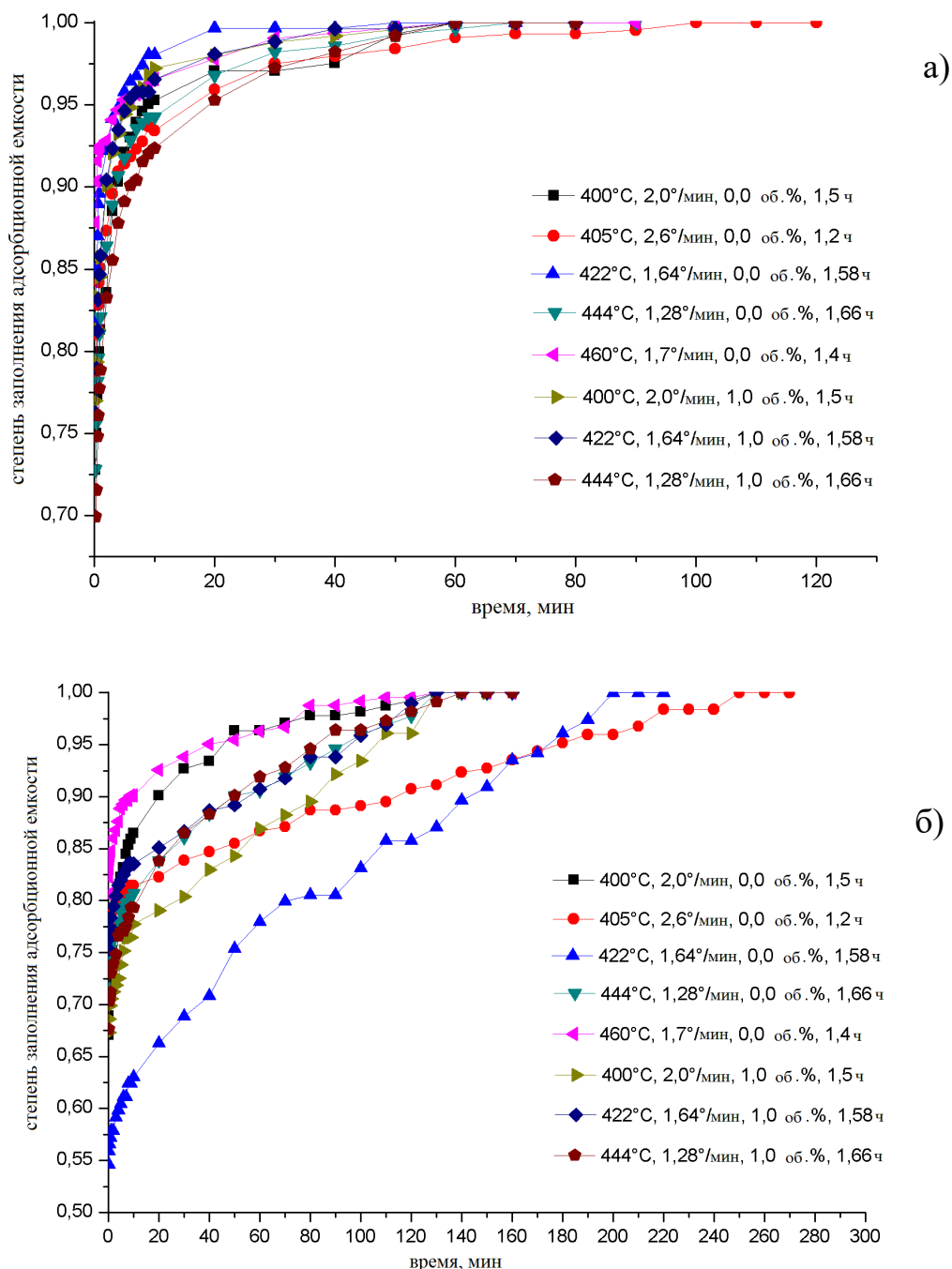


Рисунок 30. Кинетические кривые адсорбции азота (а) и кислорода (б), полученные на образцах цеолита LiMgX, активированных в различных условиях

Из данных рисунка 30 видно, что скорость обработки адсорбционной емкости по азоту для всех образцов цеолитов примерно одинакова и практически не зависит от условий их активации. Кинетические кривые адсорбции кислорода, напротив, на всех образцах существенно меняют свою конфигурацию, что указывает на их зависимость от условий предварительной подготовки цеолита. Наибольший коэффициент разделения смеси N_2/O_2 был получен при температуре активации $400\text{ }^\circ\text{C}$, скорости нагрева $-2,0\text{ }^\circ/\text{мин}$, продолжительность процесса $-1,5\text{ ч}$ и содержанию диоксида углерода в продувочном газе-азоте 1 об. \% , что согласуется с результатами, опубликованными ранее в работе [62]. Дальнейшее увеличение температуры активации привело к снижению значений коэффициента разделения смеси азот-кислород, как в опытах без CO_2 , так и в опытах с его присутствием.

3.3. Влияния CO_2 в продувочном газе на емкость цеолита NaX по азоту и кислороду при активации

Поскольку различие в катионном составе не позволило в полной мере оценить влияние выбранных факторов, в качестве образца для продолжения исследования был выбран цеолит NaX со связующим, как наиболее простой по элементному составу и чаще всего применяемый для разделения воздуха. Также концентрация CO_2 в продувочном газе оказала наиболее интенсивное влияние на коэффициент разделения смеси азот-кислород, поэтому диапазон варьирования данного фактора был расширен, интервал изменения скорости нагрева был сужен до ранее определенного, близкого к оптимальному. Для выбора оптимальных условий активации адсорбентов, а также для нахождения возможной корреляции между остаточным влагосодержанием цеолита после его активации и значением коэффициента разделения смеси азот-кислород был применен план – полуреплика от полного факторного эксперимента 2^4 с генерирующим соотношением $X_4=X_1X_2X_3$.

Продолжительность процесса, x_4 , – фактор, используемый в ранее реализованном плане, был заменен в новом плане на объем азота, пропущенного через единицу объема цеолита во время выдержки адсорбента при заданной температуре, X_4 .

На основе экспериментальных данных были выбраны области исследования:

- температуры, X_1 (300–400°C),
- скорости нагревания, X_2 (2–3,5 °/мин),
- количества диоксида углерода в продувочном газе, X_3 (1–2 об. %)
- удельного объема продувочного азота, X_4 ($0,19 \cdot 10^{-3}$ – $0,59 \cdot 10^{-3}$ л_{N2}/л_ц).

Благодаря ценным комбинаторным свойствам плана и рациональному выбору диапазону исследования факторов, были определены условия (опыт №1), при которых коэффициент разделения был достаточно высоким (Таблица 24).

Таблица 24. Полный план и результаты экспериментальных исследований

№	Условия проведения эксперимента				Остаточное влагосодержание, %	Равновесная емкость, см ³ /г при 25°C и 1 ата		Коэф-т разд-я,
	Т, °C	Скорость нагрева, °C/мин	Количество CO ₂ в продувочном газе (азоте), об. %	Объем пропущенного азота, л N ₂ /л цеолита		по N ₂	по O ₂	
	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3	
1	400	3,5	2,0	$0,59 \cdot 10^{-3}$	3,21	15,94	4,62	3,45
2	300	3,5	2,0	$0,19 \cdot 10^{-3}$	4,87	9,08	3,32	2,73
3	400	2,0	2,0	$0,19 \cdot 10^{-3}$	3,34	14,77	4,96	2,98
4	300	2,0	2,0	$0,59 \cdot 10^{-3}$	3,58	9,86	4,26	2,31
5	400	3,5	1,0	$0,19 \cdot 10^{-3}$	2,40	6,45	3,32	1,94
6	300	3,5	1,0	$0,59 \cdot 10^{-3}$	2,58	6,93	3,66	1,89
7	400	2,0	1,0	$0,59 \cdot 10^{-3}$	2,12	7,21	4,17	1,73
8	300	2,0	1,0	$0,19 \cdot 10^{-3}$	2,31	7,59	4,5	1,69

Для определения интенсивности влияния исследуемых факторов на выбранные критерии был проведен регрессионный анализ результатов. После исключения незначимых коэффициентов адекватные эксперименту уравнения регрессии имеют вид:

$$\hat{y}_1 = 3,03 - 0,305 x_1 + 0,235 x_2 + 0,665 x_3 - 0,145 x_4 \quad (6)$$

$$\hat{y}_2 = 9,729 + 1,364 x_1 + 2,684 x_3 + 2,435 x_4 \quad (7)$$

$$\hat{y}_3 = 4,101 + 0,166 x_1 - 0,371 x_2 + 0,189 x_3 \quad (8)$$

$$\hat{y}_4 = 2,341 + 0,184 x_1 + 0,164 x_2 + 0,528 x_3 + 0,096 x_4 \quad (9)$$

$$\text{где } x_1 = \frac{z_1 - 350}{50}, x_2 = \frac{z_2 - 2,75}{0,75}, x_3 = \frac{z_3 - 1,5}{0,5}, x_4 = \frac{z_4 - 0,39}{0,2}$$

Полученные уравнения регрессии позволяют рассчитать значения выбранных критериев при любом сочетании изученных факторов в исследованном диапазоне, проанализировать интенсивность влияния отдельных факторов на показатели процесса и определить оптимальные условия проведения процесса. Оптимальные условия активации цеолита NaX для различных критериев представлены в таблице 25.

Таблица 25. Оптимальные условия активации цеолитов

Факторы	Y ₁ Остаточное влажностное содержание, %	Y ₂ а _p по N ₂ , см ³ /г	Y ₃ а _p по O ₂ , см ³ /г	Y ₄ =Y ₂ /Y ₃ К-т разделения
X ₁ Температура обработки	400 °С	400 °С	300 °С	400 °С
X ₂ Скорость нагрева	3,5 °/мин	Не значим	3,5 °/мин	3,5 °/мин
X ₃ Наличие CO ₂ в продувочном газе	2,0 об. %	2,0 об. %	1,0 об. %	2,0 об. %
X ₄ Объем пропущенного азота, отнесенный к объему цеолита при заданной температуре	0,59·10 ⁻³ л/л	0,59·10 ⁻³ л/л	Не значим	0,59·10 ⁻³ л/л

Для оптимизации результаты эксперимента были переведены в безразмерный масштаб – частные функции желательности (Таблица 26). По значениям обобщённой функции желательности были определены коэффициенты уравнения регрессии:

$$\hat{D} = 0.429 + 7.625 \times 10^{-3} x_1 + 0.047 x_2 + 0.1 x_3 + 6.125 \times 10^{-3} x_4 \quad (10)$$

Таблица 26. Функции желательности

№	x_1	x_2	x_3	x_4	d_2	d_3	d_4	D_G
1	1	1	1	1	0,800	0,344	0,800	0,604
2	-1	1	1	-1	0,395	0,800	0,606	0,576
3	1	-1	1	-1	0,752	0,200	0,685	0,469
4	-1	-1	1	1	0,454	0,501	0,449	0,467
5	1	1	-1	-1	0,200	0,800	0,297	0,363
6	-1	1	-1	1	0,234	0,715	0,277	0,359
7	1	-1	-1	1	0,254	0,538	0,215	0,309
8	-1	-1	-1	-1	0,282	0,397	0,200	0,282

Из анализа уравнения регрессии следует, что оптимальные условия процесса, обеспечивающие наибольшее значение обобщённого критерия D_G , по всем факторам совпадают с условиями 1-го опыта, реализованного в матрице планирования (Таблица 24).

Оценка дисперсий воспроизводимости и адекватности обобщённого критерия D_G приведена в Приложении 1.

Таким образом, по результатам анализа, значимыми в диапазоне исследования являются только факторы x_3 (количество CO_2 в продувочном газе) и x_2 (скорость нагрева), причем x_3 существенно влияет на критерий оптимизации.

Графическая интерпретация уравнения регрессии для фактора Y_4 – коэффициент разделения (Рисунок 31) дает представление, что наиболее чувствительно значение коэффициента разделения к изменению количества CO_2

в продувочном газе (азоте). Увеличение CO_2 в азоте приводит к резкому увеличению коэффициента разделения.

Такие факторы, как скорость нагрева и температура процесса практически одинаково влияют на коэффициент разделения. С увеличением данных факторов значение коэффициента разделения плавно возрастает. Это объясняется, тем, что увеличение температуры процесса в выбранном диапазоне (300 – 400 °С) положительно влияет на равновесную емкость по азоту, причем темп роста значения Y_2 выше, чем Y_3 .

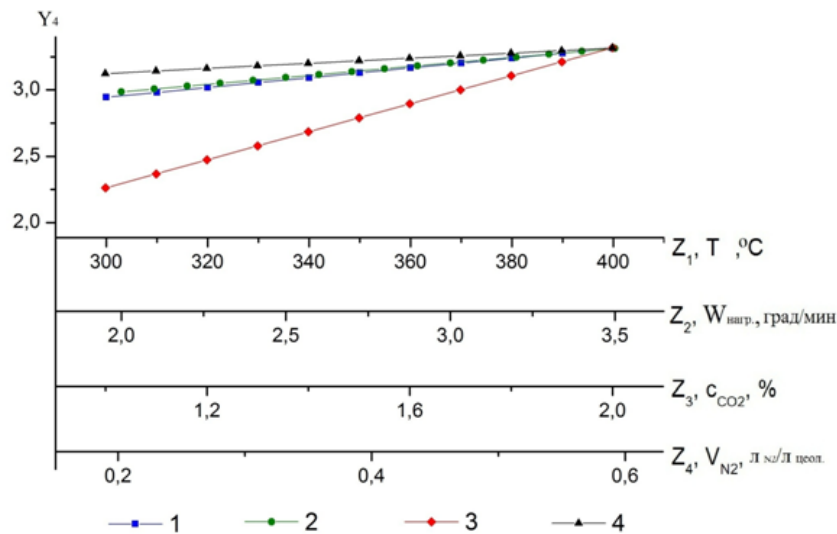


Рисунок 31. Индивидуальное влияние факторов на величину коэффициента разделения смеси азот-кислород

Изменение количества пропущенного азота через слой цеолита незначительно влияет на коэффициент разделения.

Далее на рисунках 32 – 34 показано влияние всех факторов на остаточное влагосодержание, равновесную емкость по азоту и равновесную емкость по кислороду, соответственно. Остаточное влагосодержание (Рисунок 32) с увеличением температуры в выбранном диапазоне (300 – 400 °С) значительно снижается. Также снижение величины Y_1 наблюдается с увеличением количества пропущенного азота через слой цеолита. Увеличение скорости нагрева и количества CO_2 в продувочном газе (азоте) приводят к возрастанию критерия, притом количество CO_2 в продувочном газе (азоте)

оказывает наибольшее влияние.

При рассмотрении зависимости величины адсорбции азота от выбранных факторов, было показано, что увеличение скорости нагрева носит отрицательный характер, т.е. приводит к уменьшению величины Y_1 .

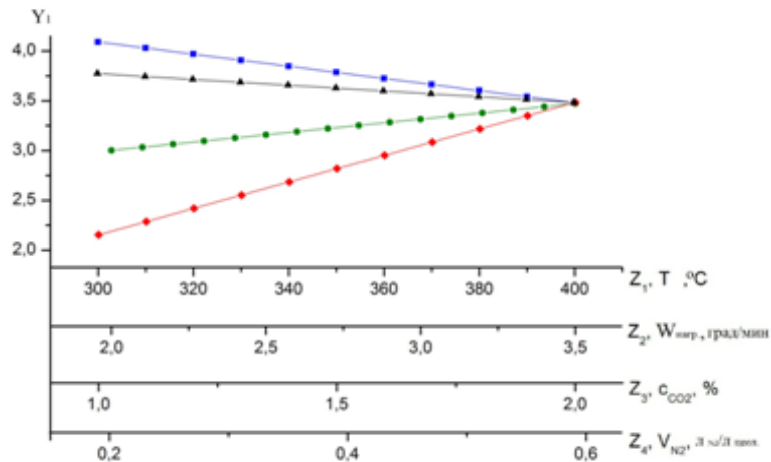


Рисунок 32. Индивидуальное влияние факторов на величину остаточного влагосодержания

Увеличение температуры нагрева, количества CO_2 в продувочном газе (азоте), и количества пропущенного азота через слой цеолита положительно влияют на адсорбцию азота цеолитом, при этом изменение количества CO_2 в продувочном газе (азоте) оказывает наибольшее влияние (Рисунок 33).

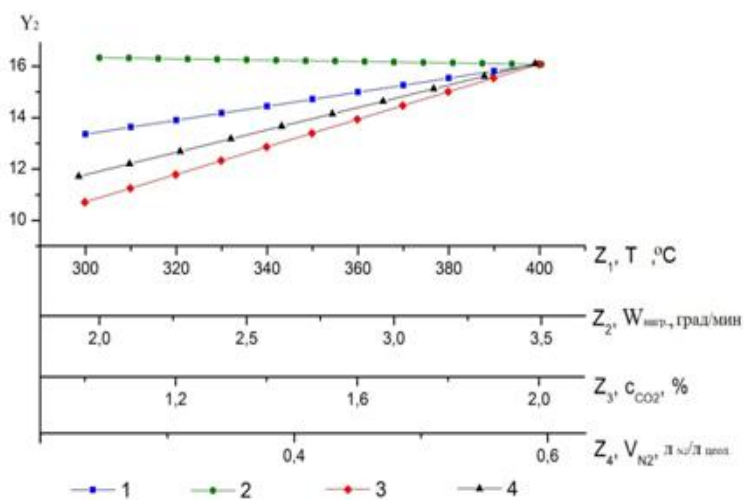


Рисунок 33. Индивидуальное влияние факторов на величину равновесной емкости по азоту

Изменение скорости нагрева значительно влияет на равновесную емкость по кислороду и носит положительный характер, то есть с увеличением скорости нагрева равновесная емкость по кислороду уменьшается (Рисунок 34). На значение критерия Y_3 отрицательно влияет увеличение количества CO_2 в продувочном газе (азоте) и температуры. Изменение количества пропущенного азота через слой цеолита влияет незначительно.

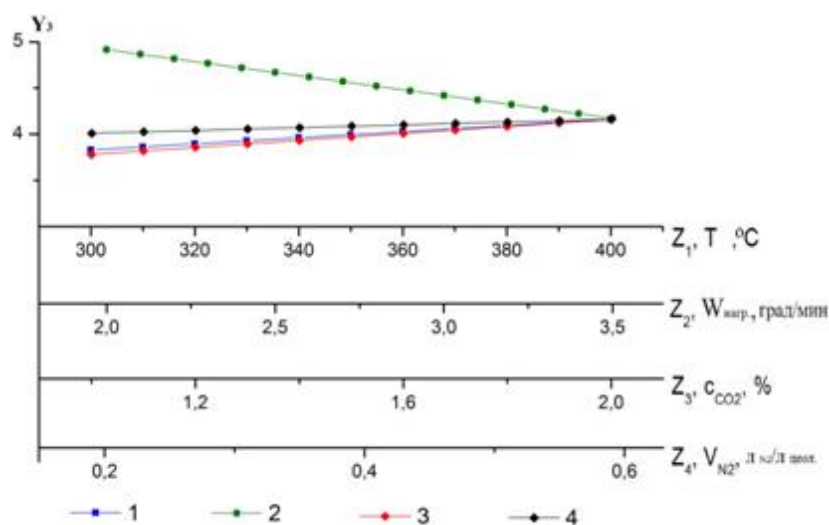


Рисунок 34. Индивидуальное влияние факторов на величину равновесной емкости по кислороду

Оптимальные значение по результатам исследования соответствуют опыту №1 из матрицы планирования (Таблица 24). Для проверки оптимальности условий провели крутое восхождение, взяв при этом в качестве исходной точку, с координатами $Z_1 = 350$ °C, $Z_2 = 2,75$ °C/мин, $Z_3 = 1,5$ об. %, $Z_4 = 0,4 \cdot 10^{-3}$ л N_2 /л цеолита. Шаг по температуре n_{x1} был равен 54 °C, шаг по скорости нагрева $n_{x2} = 0,72$ °C/мин, шаг по количеству CO_2 в продувочном газе (азоте) $n_{x3} = 1,59$ об.%; при $Z_4 = 0,59 \cdot 10^{-3}$. Значения условий активации и результаты приведены в таблице 27.

Таблица 27. Условия проведения активации и результаты

№	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_4 (№ 1)
1	404	3,47	3,09	$0,59 \cdot 10^{-3}$	3,05	16,07	4,93	3,26	3,45

Таким образом, дальнейшее увеличение значений факторов не приводит к увеличению коэффициента разделения.

В условиях опыта № 1 (температура 400 °С, скорость нагрева 3,5 °/мин, удельный объем продувочного азота $0,59 \cdot 10^{-3}$ л_{N₂}/л_{цеолита}) был исследован механизм влияния одного из наиболее значимых факторов: содержания CO₂ в продувочном газе при активации на адсорбционные свойства цеолита NaX по азоту и кислороду. Содержание диоксида углерода в азоте составляло 0–5 об. %. Результаты представлены в таблице 28.

Таблица 28. Влияние содержания CO₂ на адсорбционные характеристики NaX

x_3 , об. %	y_1 , г/100 г	y_2 , см ³ /г	y_3 , см ³ /г	y_4
0	2,87	8,33	3,89	2,14
1,0	2,14	7,58	3,77	2,01
2,0	3,21	15,94	4,62	3,45
3,0	2,28	7,00	4,17	1,68
4,0	2,42	6,88	4,10	1,68
5,0	2,62	6,22	4,39	1,42

По данным, представленным в таблице 28 видно, что резкое увеличение емкости цеолита по азоту (в 2 раза) достигается на образце, активированном при содержании CO₂ в продувочном газе 2 об. %. Этот образец характеризуется также наибольшими значениями остаточного влагосодержания и емкости по кислороду и азоту среди всех активированных образцов цеолита. При этом зависимость коэффициента разделения смеси азот-кислород от содержания CO₂ в продувочном газе при активации повторяет характер зависимости емкости цеолита по азоту. Увеличение содержания диоксида углерода до 5 об. % не приводит к росту коэффициента разделения.

3.4. Исследование поверхности цеолита с использованием метода Фурье-ИК-спектроскопии

На рисунке 35 представлены ИК-спектры образцов цеолита NaX после активации, когда содержание диоксида углерода в азоте составляло 0-5 об. % (кривые 0-5)¹¹. Здесь же для сравнения приведен спектр исходного образца цеолита, не подвергнутого активации (кривая 6).

Общий вид спектра для образца, активированного с добавлением 2 об.% CO₂, отличается от других кривых наличием полосы поглощения (ПП) при 2516 см⁻¹ и формой сдвоенных максимумов в области 1550-1300 см⁻¹.

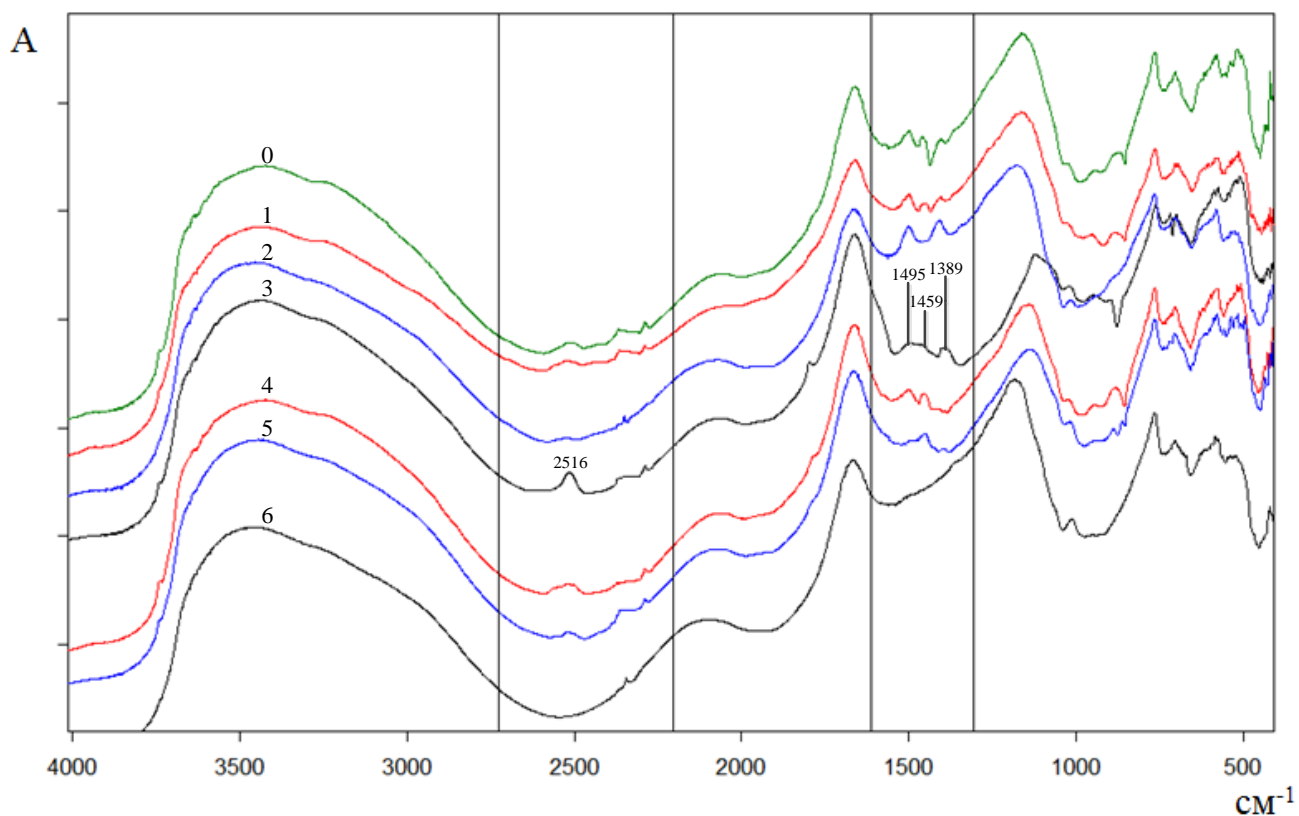


Рисунок 35. ИК-спектры цеолита NaX после активации:

кривые 0-5 - содержание диоксида углерода в продувочном азоте 0,1,2,3,4,5 об. %, соответственно; кривая 6 – спектр исходного образца, не подвергнутого активации.

¹¹ Е.Н. Иванова, А.А. Аверин, М.Б. Алехина, Н.П. Соколова, Т.В. Конькова. Термическая активация еолитов типа X в присутствии диоксида углерода. // Физикохимия поверхности и защиты материалов, 2016. Том 52. № 2. С. 185-190.

В спектрах активированных образцов присутствуют как физически адсорбированные молекулы H_2O , так и гидроксильные группы. Также в спектрах всех исходных и активированных образцов присутствуют ПП малой интенсивности при $2352\text{-}2373\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют недиссоциированному молекулярному поверхностному соединению, физически сорбированному CO_2 [120]. Полосы в области $2350\text{-}2370\text{ см}^{-1}$ соответствуют антисимметричным колебаниям физически адсорбированной молекулы CO_2 (ν_{as}). Полосы в области 2355 см^{-1} соответствуют антисимметричным линейным колебаниям физически адсорбированной молекулы CO_2 за счет взаимодействия ее с катионом Na^+ [121].

Полосы поглощения 667 см^{-1} , характерные для деформационных колебаний (δ) газообразного CO_2 , не наблюдаются после активации цеолитов.

В ИК-спектрах цеолитов для молекул воды возможны три основные ПП:

- 1) узкая ПП колебаний изолированных ОН-групп в области $3690\text{-}3700\text{ см}^{-1}$,
- 2) широкая полоса, характерная для связанных водородной связью ОН-групп в области $3250\text{-}3400\text{ см}^{-1}$
- 3) колебания Н-О-Н при $1645\text{-}1660\text{ см}^{-1}$ [34; 121; 122].

В спектрах всех исследованных образцов (Рисунок 35) присутствуют ПП, характерные для низкочастотных ОН-групп (широкие ПП в области 3540 см^{-1}), а также ПП, характерная для колебаний связанных водородной связью ОН-групп (широкая полоса в области $3250\text{-}3400\text{ см}^{-1}$). В то же время отсутствуют полосы, соответствующие изолированным ОН-группам (3690 см^{-1}).

Кроме того, в ИК-спектрах имеется несколько ПП, которые находятся в области $1200\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ и соответствуют хемосорбированному CO_2 [121; 123; 124].

Основные частоты спектров колебаний карбонатов, активных в инфракрасном спектре: ν_1 - ион CO_3^{2-} в виде пирамиды в области $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$, ν_2 - ион CO_3^{2-} в виде треугольника и пирамиды в области $830\text{-}900\text{ см}^{-1}$; а также ν_3 в области $1400\text{-}1460\text{ см}^{-1}$ и ν_4 в области $670\text{-}730\text{ см}^{-1}$ [125]. Практически во всех спектрах исследованных образцов цеолита NaX наблюдали полосы

поглощения, соответствующие ν_1 , ν_2 , ν_4 . По-видимому, это связано с тем, что они совпадают с частотами колебаний в ИК-спектрах цеолита NaX [34] 1060, 971 см^{-1} – это антисимметричные валентные колебания цеолита; 746, 690, 668 см^{-1} – это симметричные валентные колебания цеолита.

Слабые ПП в области 1452 см^{-1} характерны для карбонатных соединений, которые образуются на цеолитах X при взаимодействии с молекулами диоксида углерода. Эти соединения соответствуют молекулам CO_2 , адсорбированным либо в линейной конфигурации на катионах, либо в нелинейной конфигурации в виде карбонатных или бикарбонатных ионов. Такие ПП наблюдали при адсорбции CO_2 на NaCa-фожазитах при 350-400 °С [121; 123; 124]. Похожие полосы были зарегистрированы для цеолитов типов X и Y с Mg^{2+} -катионами [126]. Интенсивный дублет при 1665 и 1325 см^{-1} , который сохранялся в спектре вплоть до 500 °С, согласно работе [126] соответствует карбонатному соединению, аналогичному соединению на поверхности MgO.

Продукты реакции CO_2 с гидроксильными группами на поверхности цеолита – это бикарбонаты, которые характеризуются полосами поглощения при 3605, 1640, 1480 и 1235 см^{-1} [122]. Бикарбонатам приписываются полосы сложной структуры в области 3300-2500, 1670-1250, 1000, 835 и 720 см^{-1} . Радикальное преобразование спектра, возможно, вызвано перестройкой анионного комплекса от CO_3^{2-} до HCO_3^- [125]. ПП при 2520 см^{-1} характерны для бикарбонатных ионов наибольшая интенсивность наблюдается при 2516 см^{-1} для образца, активированного при добавлении в азот 2 об. % CO_2 [125].

В области волновых чисел 1670-1250 см^{-1} , очевидно, присутствуют как карбонатные, так и бикарбонатные ионы. Как следует из рисунка, с увеличением содержания диоксида углерода в азоте в спектрах цеолита наблюдается образование сдвоенных и, далее, строенных ПП. ПП малой интенсивности, характерные для бикарбонатов, присутствуют в спектрах всех образцов в области 1007-1020 см^{-1} .

Скорее всего, оптимальные условия для образования бикарбонатных ионов в цеолите реализовались во время его активации при добавлении в азот 2 об. % CO_2 (ПП при 2516 см^{-1} и в области $1450\text{-}1380 \text{ см}^{-1}$).

Наличие значительного количества карбонизованных катионов в больших полостях, видимо, препятствует миграции части ионообменных катионов в малые полости и шестигранные призмы и, таким образом, обеспечивает высокую катионную плотность в больших полостях и высокую активность образцов в отношении азота.

В качестве источника третьего атома кислорода в CO_3^{2-} группах в гидратированных формах цеолита, выступает кислород воды. Для дегидратированных цеолитов в литературе были рассмотрены две возможности: это – либо атомы кислорода каркаса, либо оксо-соединения. В работе [127] утверждается, что именно оксо-соединения служат источником кислорода для образования карбонатов. В работах А.В. Ларина [127; 128] по расчетным методам и компьютерному моделированию взаимодействия молекулы CO_2 с цеолитами в качестве наиболее реального состояния для хемосорбированного CO_2 в цеолите NaX предложена именно бикарбонатная структура.

Глава 4. Выбор пористого наноматериала, селективного к адсорбции аргона из его смеси с кислородом

Идея поиска адсорбентов с повышенной селективностью к аргону основывалась на различии механизмов адсорбции молекул кислорода и аргона. Аргон, согласно классификации молекул по их способности к различным видам взаимодействия А.В. Киселева [129], относится к группе А. Это молекула со сферически симметричной электронной оболочкой, взаимодействует с поверхностью адсорбентов только за счет неспецифических сил, в основном дисперсионного притяжения.

Кислород относится к группе В, то есть к молекулам, в которых электронная плотность локализована на некоторых связях или атомах. Так как молекула кислорода обладает слабым квадрупольным моментом, она взаимодействует с поверхностью адсорбентов за счет неспецифических сил и специфических сил (ориентация диполей и квадрупольей, донорно-акцепторные связи). Молекулы группы В могут вступать в специфические взаимодействия, если адсорбент имеет положительный заряд, локализованный на группах малого радиуса (H^+ или Kt^+ в цеолите) [129].

В работе была поставлена задача по созданию микропористого адсорбента, поверхность которого была бы более энергетически однородна, чем у традиционных цеолитов, применяющихся для разделения воздуха, чтобы ослабить специфическую (ориентационную) составляющую сил взаимодействия кислорода при адсорбции. В этом случае молекула аргона, обладающая большей массой, чем молекула кислорода, будет сорбироваться сильнее за счет дисперсионных сил. В качестве критерия отбора адсорбентов использовали характеристическую энергию адсорбции стандартного пара (азота), рассчитанную по уравнениям Дубинина-Радушкевича или Дубинина-Астахова [113; 130].

Характеристическая энергия адсорбции зависит от природы адсорбента, гетерогенности (неоднородности) поверхности и от ширины микропор. Поэтому

из числа отобранных для исследования адсорбентов были выбраны те, которые обладали минимальным значением характеристической энергии.

4.1. Предварительный поиск адсорбента, селективного к аргону

Основными центрами адсорбции кислорода являются катионы и кислород кристаллической решетки цеолита. Как известно, наименьшей катионной плотностью среди цеолитов обладают цеолиты с низким содержанием алюминия. На первом этапе проводили отбор среди высококремнистых цеолитов типов Y, BEA, ZSM-12, ZSM-5 и мезопористых силикатов (MCM-41). Объектами исследования на этом этапе были также образцы модифицированной монтмориллонитовой глины (Al-PILC-сорбентов) [131]. Аббревиатура PILC расшифровывается как Pillared Interlayer Clay.

Одна из проблем, которую решали в ходе исследований свойств адсорбентов, заключалась в способе формования части образцов, которые представляли собой порошки.

Перед снятием изотерм адсорбции азота при 77 К на порошкообразных образцах высококремнистых цеолитов типа ZSM-5, ZSM-12, BEA и мезопористом силикате MCM-41, порошки предварительно прокаливали в муфельной печи. Поскольку эти цеолиты и мезопористый силикат MCM-41 получали темплатным синтезом, то процедура прокалики для удаления ПАВ из пор заключалась в плавном подъеме температуры в печи от комнатной до температур, согласно рекомендаций синтетиков.

У образца MCM-41 при прокаливании наблюдали изменение цвета: при 250-300 °С материал стал черным, а по окончании прокаливания снежно-белым. Цеолит ZSM-12 первоначально имел желтый цвет. Прокаленный при 600 °С в течение 6 ч порошок стал серым, этот образец был маркирован, как ZSM-12 (серый). Вторая порция цеолита ZSM-12, прокаленная при 600 °С в течение 5 дней, осталась серого цвета (маркировка образца ZSM-12-600-5 дн).

На рисунке 36 сопоставлены изотермы адсорбции азота при 77 К на порошкообразных образцах ZSM-12, прокаленных в различных условиях. Оба образца сохранили мезопористую структуру, однако, термообработка образца при 600 °С в течение 5 дней привела к снижению его адсорбционной емкости по азоту.

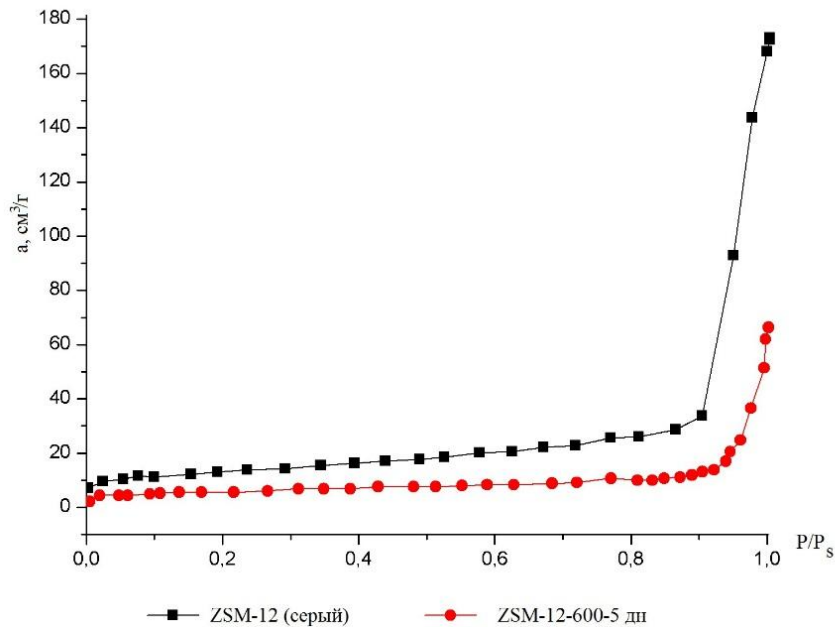


Рисунок 36. Изотермы адсорбции азота на цеолитах ZSM-12 (серый) и ZSM-12-600-5дн

На рисунке 37 сопоставлены изотермы адсорбции азота на порошкообразных образцах цеолитов BEA, ZSM-5, ZSM-12 и MCM-41 при 77 К.

Изотерма адсорбции азота на MCM-41 имеет гистерезис в области относительных давлений $0,05 < P/P_s < 0,35$. Этот материал имеет очень узкое распределение мезопор, диаметр которых 3,1-3,3 нм.

Для адсорбционных процессов разделения воздуха используют гранулированные цеолиты, полученные в процессе формования со связующим. Образцы цеолитов были сформованы со связующим, в качестве которого использовали псевдобемит.

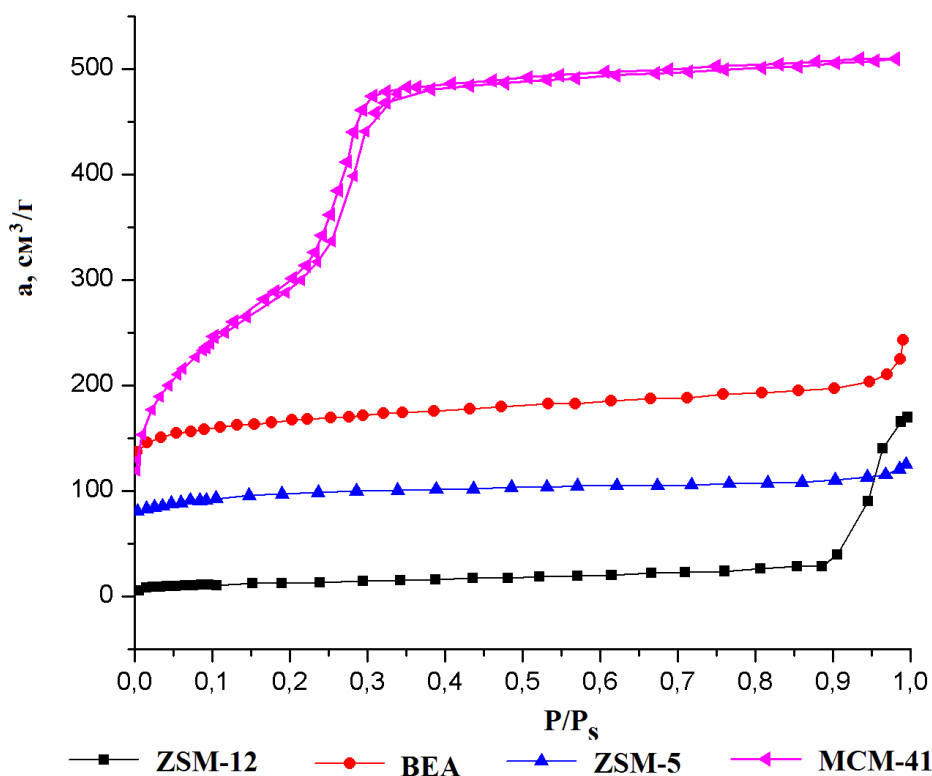


Рисунок 37. Изотермы адсорбции азота на цеолитах BEA, ZSM-5, ZSM-12 и MCM-41 (порошки) при 77 К

Сопоставление изотерм адсорбции азота при 77 К для порошков и образцов со связующим (псевдобемит) для цеолитов BEA, ZSM-5 и ZSM-12 приведено на рисунке 38 - 40. У сформованных образцов цеолитов BEA и ZSM-5 изотермы адсорбции в начальной области лежат ниже относительно изотерм для порошков. Изотерма формованного цеолита ZSM-12, напротив, располагается выше изотермы адсорбции азота исходного порошка.

После формования со связующим емкости цеолитов BEA и ZSM-5 в области низких относительных давлений снизились примерно на 10 %.

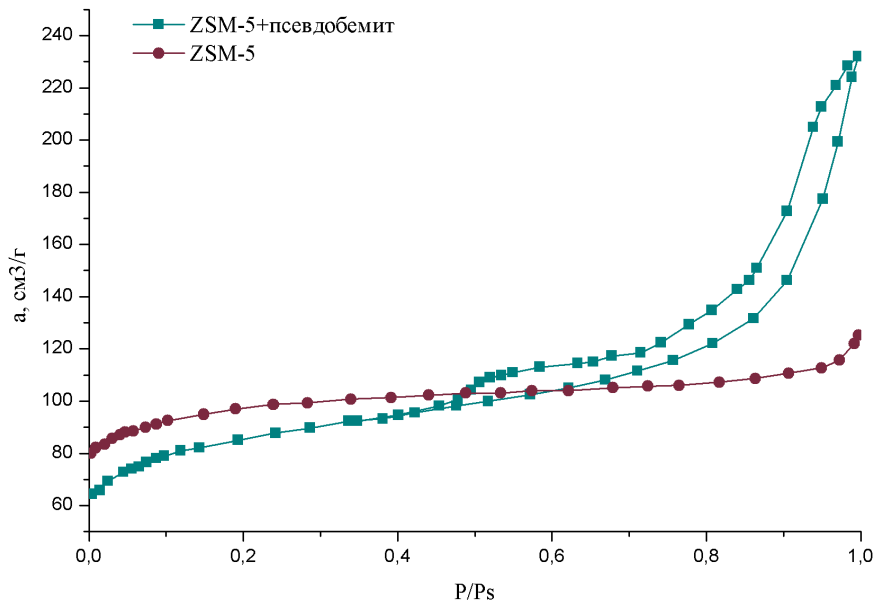


Рисунок 38. Изотермы адсорбции азота при 77 К на исходном порошковом образце ZSM-5 и сформованном со связующим, ZSM-5 + псевдобемит

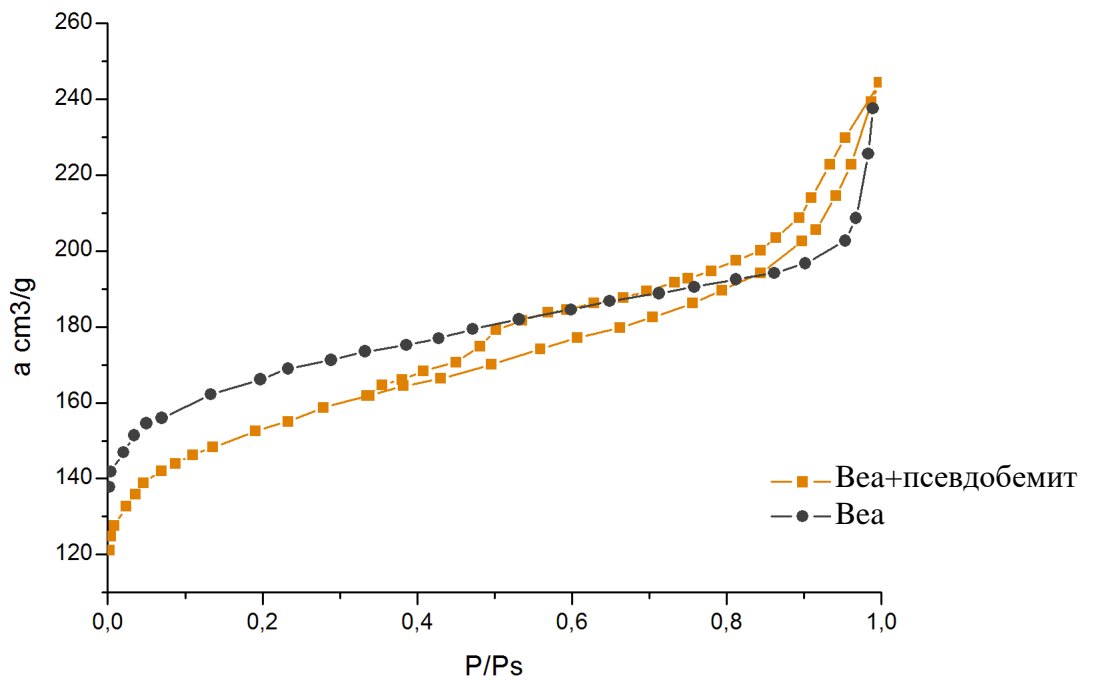


Рисунок 39. Изотермы адсорбции азота при 77 К на исходном порошковом образце ВЕА и сформованном со связующим (псевдобемит)

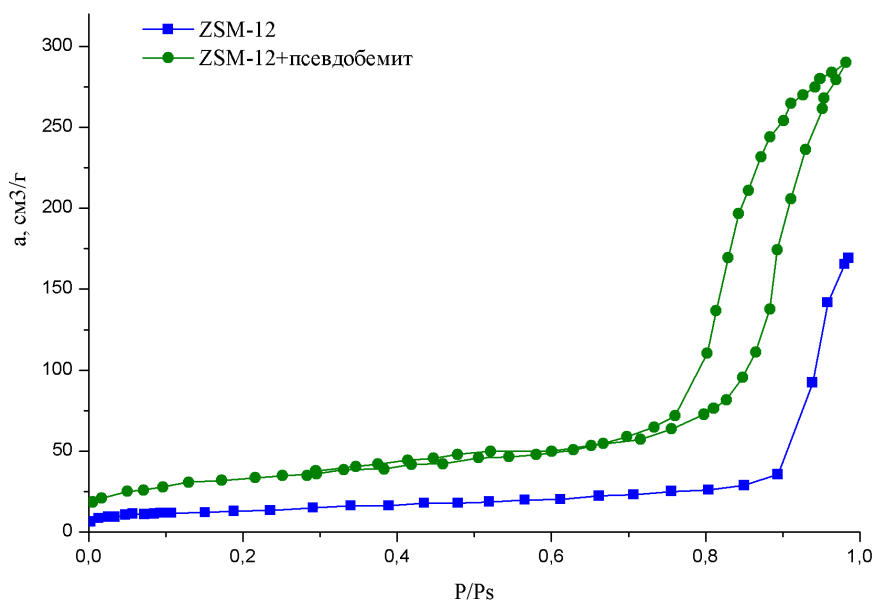


Рисунок 40. Изотермы адсорбции азота при 77 К на исходном порошковом образце ZSM-12 и сформованном со связующим (псевдобемит)

Появление петли гистерезиса в области P/P_s 0,3-1,0 на формованных образцах свидетельствует об изменении их структуры в связи с появлением транспортных пор, которые представляют собой зазоры между частицами цеолита и связующим.

Для формования порошка образца MCM-41 были опробованы два вида связующего: псевдобемит и золь кремниевой кислоты (Рисунок 41).

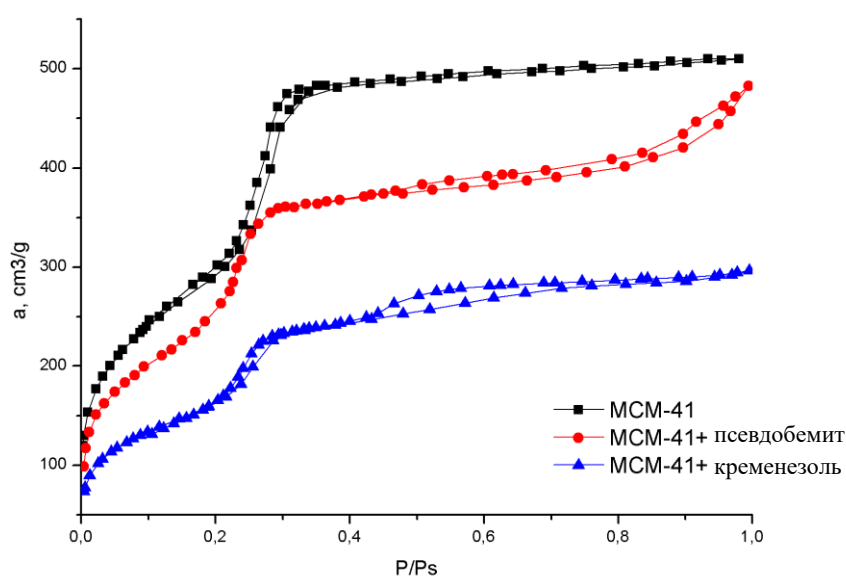


Рисунок 41. Изотермы адсорбции азота при 77 К на исходном порошковом образце MCM-41 и сформованном со связующим (псевдобемит)

Добавление связующего – псевдобемита в структуру МСМ-41 привело не только к нежелательному введению алюминия в состав образца, но и к изменению его текстуры: к исчезновению петли гистерезиса в области P/P_s 0,05-0,35 и ее появлению в области P/P_s 0,4-1,0. Это говорит о закупоривании связующим части мезопор с диаметрами 3,1-3,3 нм и появлении мезо-макропор, которые представляют собой зазоры между частицами силиката и связующим.

При добавлении в качестве связующего золя кремниевой кислоты проявляется петля гистерезиса в области P/P_s 0,4-1,0 с сохранением исходной петли в области P/P_s 0,05-0,30. Изотермы адсорбции азота при 77 К для обоих сформованных образцов лежат ниже относительно исходной формы, не содержащей связующего. Структурно-энергетические характеристики для образцов МСМ-41 приведены в таблице 29.

Таблица 29. Структурно-энергетические характеристики для МСМ-41

№ п/п	Цеолит	Удельная поверхность $S_{уд. БЕТ}$, м ² /г	Параметры уравнения Дубинина-Радушкевича		
			W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	$r_{ср}$ пор, нм
1	МСМ-41 (порошок)	1082,5	0,47	7,7	1,7
2	МСМ-41+ псевдобемит	938,0	0,63	4,5	2,8
3	МСМ-41+ кремнезоль	723,5	0,26	9,6	3,6

При сравнении структурно-энергетических характеристик на исходном и сформованных образцах (Таблица 29) видно, что добавление связующего снижает структурные характеристики мезопористого силиката. При использовании в качестве связующего кремнезоля, в отличие от псевдобемита, происходило не только снижение удельной поверхности адсорбента и объема микропор, но и увеличение характеристической энергии адсорбции.

На рисунке 42 представлены изотермы адсорбции азота при 77 К на гранулированных без связующего цеолитах NaY и HY, а на рисунке 43 –

аналогичные изотермы на формованных образцах цеолитов BEA, ZSM-5, ZSM-12, ЦВМ, мезопористого силиката MCM-41 и пилларированной монтмориллонитовой глине (Al-PILC). Образец Al-PILC формовали без связующего (см. главу 2).

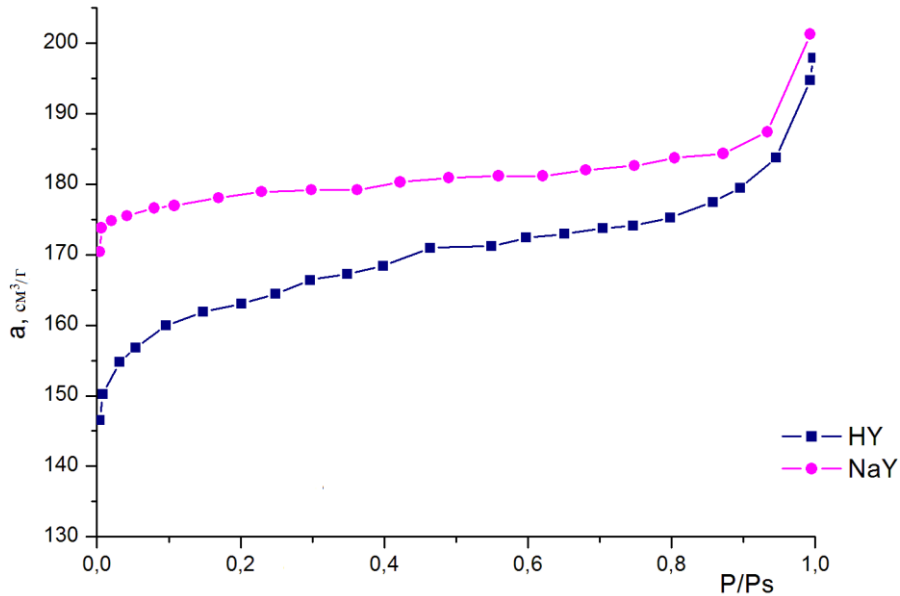


Рисунок 42. Изотермы адсорбции азота при 77 К на цеолитах NaY и HY

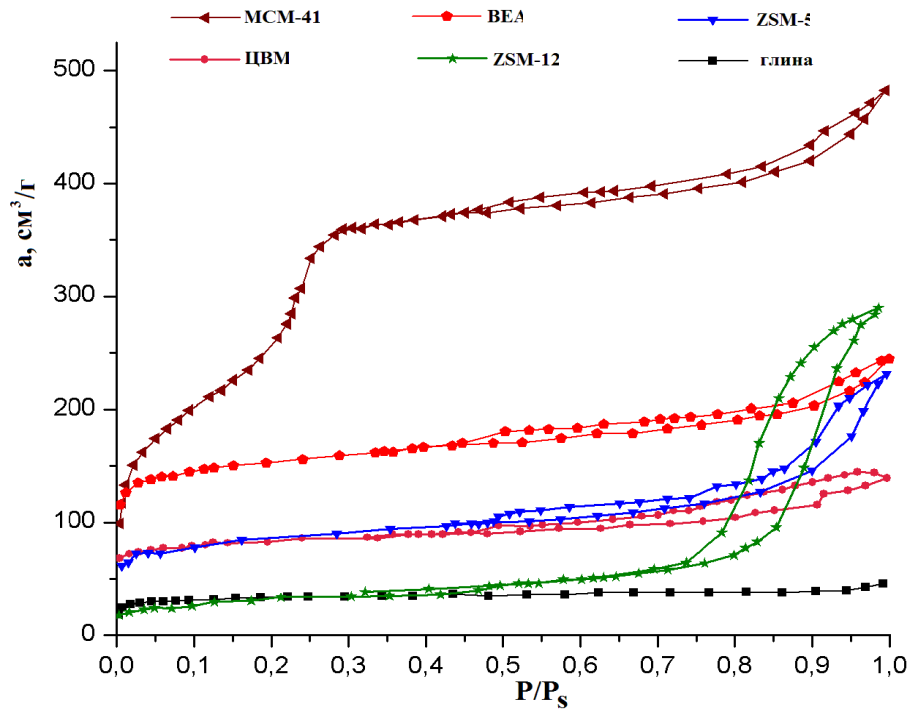


Рисунок 43. Изотермы адсорбции азота при 77 К на формованных образцах цеолитов BEA, ZSM-5, ZSM-12, ЦВМ, MCM-41 (связующее – псевдобемит) и (Al-PILC)

Структурно-энергетические характеристики всех материалов в виде порошков и формованных образцов, рассчитанные на основании изотерм адсорбции, представлены в таблице 30.

Таблица 30. Структурно-энергетические характеристики цеолитов BEA, ZSM-5, ZSM-12, ЦВМ

№ п/п	Цеолит	Удельная поверхность $S_{уд. БЕТ}, м^2/г$	Параметры уравнения Дубинина-Радушкевича	
			$W_0, см^3/г$	$E_0, кДж/моль$
1	BEA (порошок)	592,0	0,25	20,24
2	BEA со связ.	547,1	0,24	15,1
3	ZSM-5 (порошок)	359,7	0,15	14,5
4	ZSM-5 со связ.	279,7	0,13	13,0
5	ZSM-12 (порошок)	45,3	0,02	9,2
6	ZSM-12 со связ.	118,1	0,05	10,4
7	ZSM-12-600-5 дн	20,0	0,01	7,7
8	ЦВМ	267,7	0,14	11,9
9	NaY	536,2	0,28	36,8
10	HY	494,7	0,25	25,4
11	Al-PILC	120,6	0,05	14,4

Из данных, представленных в таблице 30, следует, что после формования структурно-энергетические характеристики ($S_{уд}$, W_0 и E_0) у всех адсорбентов снизились по сравнению с исходными порошками. Наименьшими значениями характеристической энергии адсорбции азота обладали образец ЦВМ и модифицированная монтмориллонитовая глина (Al-PILC).

Для выбора адсорбента, селективного к аргону, были определены равновесные емкости адсорбентов по азоту, кислороду и аргону на основании кинетических кривых. Результаты представлены в таблице 31.

Таблица 31. Равновесная адсорбция азота, кислорода и аргона на исследованных адсорбентах

№ п. п.	Адсорбент	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г			Коэф-т азделения смеси	
		азота	кислорода	аргона	N ₂ -O ₂	Ar-O ₂
1	NaY	4,74	3,79	3,51	1,2	-
2	HY	2,79	3,03	3,01	-	-
3	ZSM-5+псевдобемит	4,53	4,32	3,77	-	-
4	ZSM-12+псевдобемит	1,22	1,26	0,63	-	-
5	BEA+псевдобемит	4,32	2,90	2,25	1,5	-
6	ЦВМ	3,91	2,97	3,62	1,3	1,2
7	MCM-41+псевдобемит	1,36	2,94	2,21	-	-
8	MCM-41+кремнезоль	1,72	7,80	8,35	-	1,1
8	Al-PILC	2,10	4,50	6,70	-	1,5

Как следует из данных таблицы 31, среди исследованных материалов наибольшей селективностью в отношении аргона обладал образец модифицированной монтмориллонитовой глины Al-PILC. Некоторую селективность к аргону проявил цеолит ЦВМ. Следующим этапом работы было исследование ряда материалов, селективных к аргону, первым из которых была модифицированная монтмориллонитовая глина.

4.2. Модифицирование монтмориллонита

Элементный состав исходной монтмориллонитовой глины был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Микрофотография поверхности образца и его энергодисперсионный спектр приведены на рисунках 44 и 45.

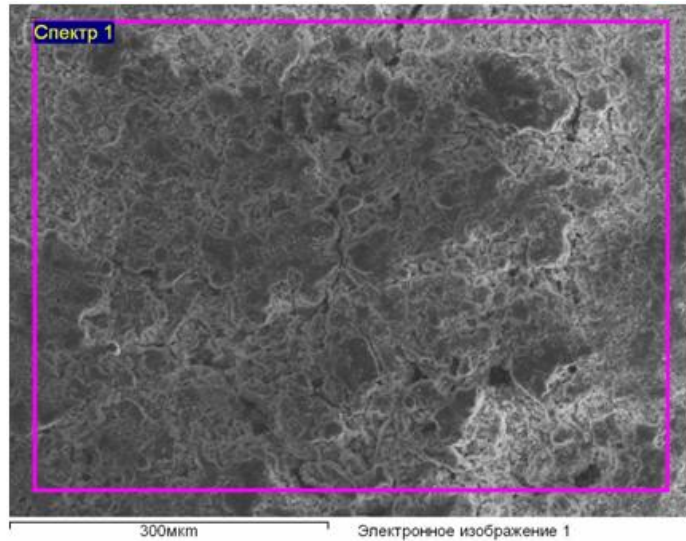


Рисунок 44. Микрофотография поверхности исходного образца монтмориллонитовой глины Al-PILC

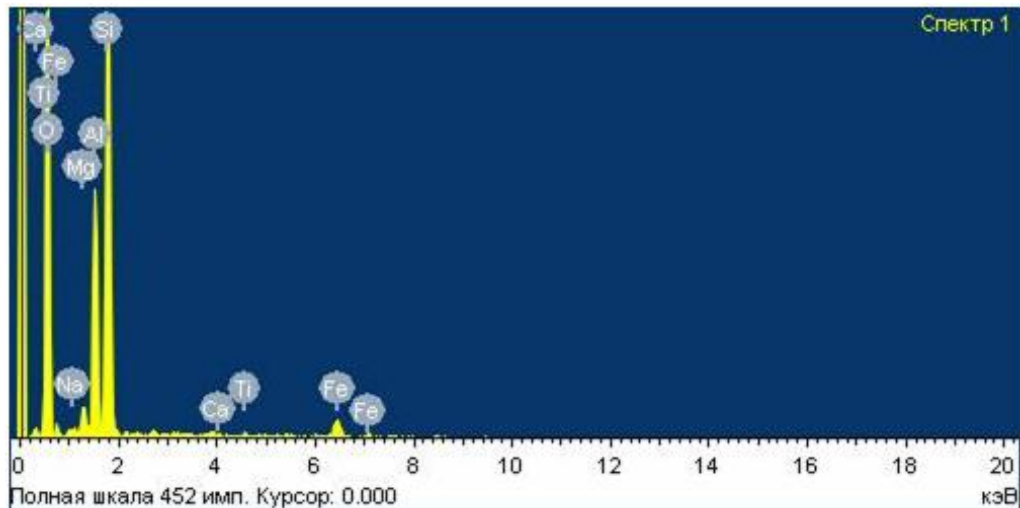


Рисунок 45. Энергодисперсионный спектр исходного образца монтмориллонитовой глины Al-PILC

Исследование элементного состава (Таблица 32) показало, что основными элементами на поверхности образца монтмориллонита являются кислород, кремний, алюминий, а также железо.

Таблица 32. Элементный состав образца исходной глины

Элемент	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	S	Cl
Содержание, мас. %	59,24	0,52	1,60	9,96	23,98	0,36	0,36	3,80	0,03	0,15

4.2.1. Оптимизация условий модифицирования монтмориллонита

С целью получения адсорбента с повышенной селективностью к аргону были проведены эксперименты по модифицированию монтмориллонитовой глины. Поиск оптимальных условий модифицирования проводили методом планирования эксперимента. Для исследования влияния условий модифицирования на селективность полученного материала в отношении аргона был выбран план Плакетта – Бермана с построением матрицы планирования размером 12x6 (Таблица 33).

Таблица 33. План Плакетта-Бермана

№ опыта	Соотношение Al^{3+}/OH^-	$T_{\text{ионного обмена, } ^\circ C}$	$T_{\text{сушки, } ^\circ C}$	$T_{\text{прокаливания, } ^\circ C}$	Соотношение Al^{3+}/Cr^{3+}
	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5
1	1:2,4	25	85	400	1:0
2	1:2,4	75	25	550	1:0
3	1:2,0	75	85	400	1:1
4	1:2,4	25	85	550	1:0
5	1:2,4	75	25	550	1:1
6	1:2,4	75	85	400	1:1
7	1:2,0	75	85	550	1:0
8	1:2,0	25	85	550	1:1
9	1:2,0	25	25	550	1:1
10	1:2,4	25	25	400	1:1
11	1:2,0	75	25	400	1:0
12	1:2,0	25	25	400	1:0

В качестве критерия оптимизации (y) рассматривали коэффициент разделения газовой смеси аргон – кислород, который рассчитывали, как отношение равновесных емкостей аргона и кислорода. Поскольку процесс пилларирования является многоступенчатым и на каждой стадии имеется ряд параметров, влияющих на текстурные характеристики конечного материала [132], для исследования были выбраны в качестве независимых факторов: Z_1 – соотношение Al^{3+}/OH^- ; Z_2 – температура ионного обмена, $^\circ C$; Z_3 – температура

сушки, °С; z_4 – температура прокаливания, °С. Области исследования указанных параметров процесса (соотношения Al^{3+}/OH , температуры ионного обмена, температуры сушки и температуры прокаливания) были определены в работе [133], где были оптимизированы условия получения образцов Al-PILC с наибольшим значением объема микропор. С целью расширения спектра факторов, и, согласно литературным данным [109], в план был введен дополнительный фактор z_5 – соотношение Al^{3+}/Cr^{3+} , чтобы рассмотреть возможность введения в межслоевое пространство монтмориллонита кластеров оксидов переходных металлов и влияние переходного металла в структуре Cr-Al-PILC на селективность к аргону.

По результатам элементного анализа, приведенного в таблице 34, у всех модифицированных образцов монтмориллонита наблюдали снижение массового содержания катионов.

Таблица 34. Результаты элементного анализа образцов исходного и модифицированного монтмориллонита

Элемент	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Na	S	Cl	Ca
Содержание элемента, мас. %											
Глина исходная	59,24	1,60	9,96	23,98	0,36	-	3,80	0,52	0,03	0,14	0,36
Модифицированные образцы											
№1 Al-PILC	59,69	1,71	14,06	22,41	0,23	-	1,89	-	-	-	-
№2 Al-PILC	60,46	1,61	13,75	20,99	0,19	-	2,95	0,07	-	-	-
№3 Cr-Al-PILC	55,35	1,73	9,61	23,67	0,12	6,9	2,57	-	-	-	-
№4 Al-PILC	59,72	1,58	13,71	21,83	0,23	-	2,91	0,06	-	-	-
№5 Cr-Al-PILC	57,38	1,66	13,3	24,3	0,33	0,2	2,84	-	-	-	-
№6 Cr-Al-PILC	56,28	1,56	9,94	21,24	0,18	8,6	2,18	-	-	-	-
№7 Al-PILC	57,51	1,61	12,47	25,22	0,24	-	2,95	-	-	-	-
№8 Cr-Al-PILC	54,58	1,66	9,16	24,8	0,41	6,0	3,28	-	-	-	-
№9 Cr-Al-PILC	58,24	1,49	10,45	23,17	0,21	4,2	2,15	-	-	-	-
№10 Cr-Al-PILC	56,12	1,49	9,65	22,66	-	7,3	2,75	-	-	-	-
№11 Al-PILC	58,33	1,57	12,14	24,77	0,11	-	3,08	-	-	-	-
№12 Al-PILC	58,54	1,58	11,91	24,28	0,32	-	3,37	-	-	-	-

Это связано с заменой межслоевых катионов монтмориллонита на более крупные полигидроксокатионы Al (ион Кеггина) в процессе ионного обмена, которые затем на стадии последующей термообработки превращаются в прочные оксидные столбы.

Как видно из данных в таблице 34, модифицирование монтмориллонита привело к удалению из материала катионов Ca^{2+} и Na^+ , которые являются активными центрами сорбции кислорода. Это должно способствовать повышению селективности адсорбентов Al-PILC и Cr-Al-PILC к аргону. Модифицирование также позволило примерно в полтора раза увеличить содержание алюминия в образцах Al-PILC, относительно исходного, поскольку алюминий вводится посредством модифицирования для создания микропористой структуры. Содержание таких элементов, как Fe, Ti и Mg, снизилось не намного, ввиду их изоморфного замещения алюминием в кристаллической структуре монтмориллонита.

Изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах Al-PILC и Cr-Al-PILC модифицированного монтмориллонита представлены на рисунках 46 и 47.

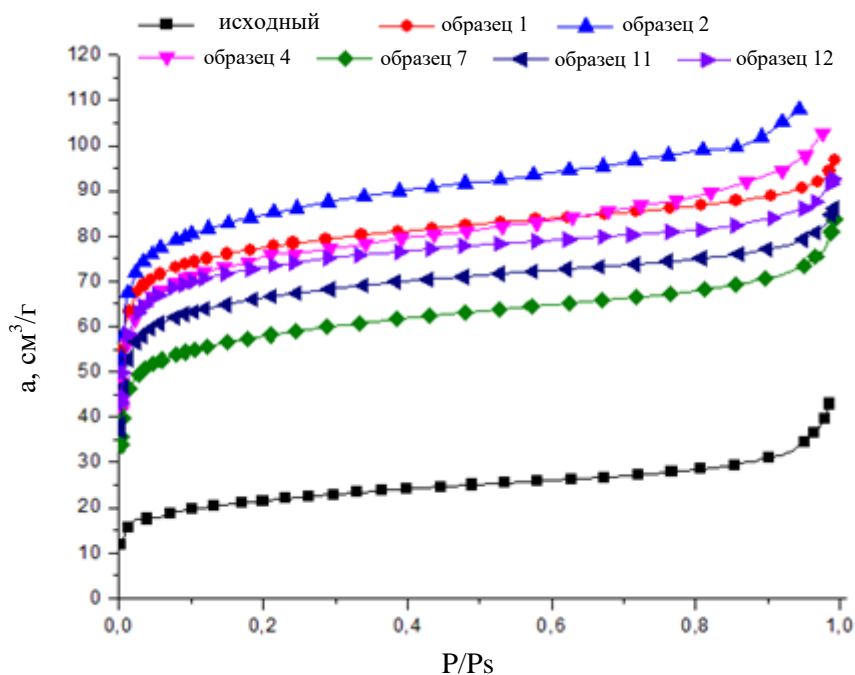


Рисунок 46. Изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах Al-PILC

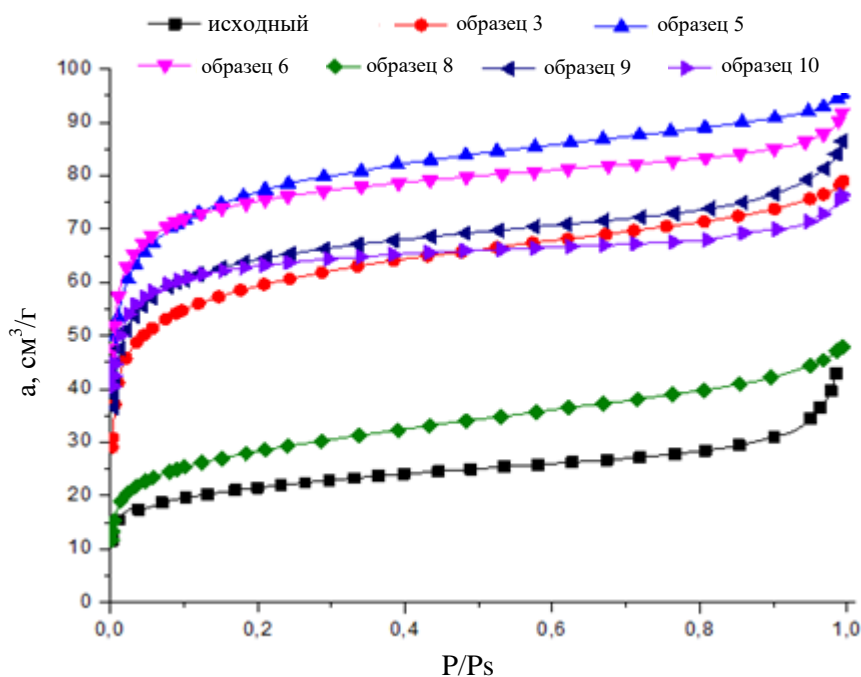


Рисунок 47. Изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах Cr-Al-PILC.

Как видно из рисунков, изотермы адсорбции азота на всех образцах имеют выпуклую форму, характерную для микропористых адсорбентов. Величина адсорбции азота на образцах Cr-Al-PILC, интеркалированных при добавлении хрома, немного ниже, чем у образцов Al-PILC, интеркалированных только алюминием.

В таблице 35 приведены энерго-структурные характеристики всех образцов пилларированных глин, полученные на основании изотерм адсорбции азота.

Таблица 35. Энерго-структурные характеристики исходного образца и пилларированных образцов глин

Образец	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	E_0 (по Д-Р), кДж/моль	W_0 (по Д-Р), см ³ /г	V_s , см ³ /г
Исходная	77,5	12,40	0,04	-
№1 Al-PILC	243,4	15,10	0,12	0,15
№2 Al-PILC	268,0	14,51	0,13	0,17
№3 Cr-Al-PILC	192,2	11,98	0,09	0,12
№4 Al-PILC	235,8	12,98	0,12	0,15
№5 Cr-Al-PILC	246,6	11,86	0,12	0,15

продолжение таблицы 35

Образец	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	E_0 (по Д-Р), кДж/моль	W_0 (по Д-Р), см ³ /г	V_s , см ³ /г
№6 Cr-Al-PILC	237,2	13,53	0,12	0,14
№7 Al-PILC	183,9	14,54	0,09	0,13
№8 Cr-Al-PILC	95,0	10,95	0,04	0,07
№9 Cr-Al-PILC	203,8	12,23	0,10	0,13
№10 Cr-Al-PILC	195,6	13,75	0,10	0,12
№11 Al-PILC	209,0	14,59	0,10	0,13
№12 Al-PILC	230,8	14,41	0,12	0,14

Из результатов следует, что при увеличении температуры прокаливания с 400 °С до 550 °С происходит снижение величины удельной поверхности, а также снижение характеристической энергии. Увеличение соотношения Me/ОН в пилларирующем растворе приводит к увеличению удельной поверхности образцов пилларируемых глин.

Кинетические кривые адсорбции по кислороду и аргону на образцах Al-PILC и Cr-Al-PILC модифицированной монтмориллонитовой глины были получены на волюмометрической установке при 25 °С, атмосферном давлении и представлены на рисунках 48 - 51.

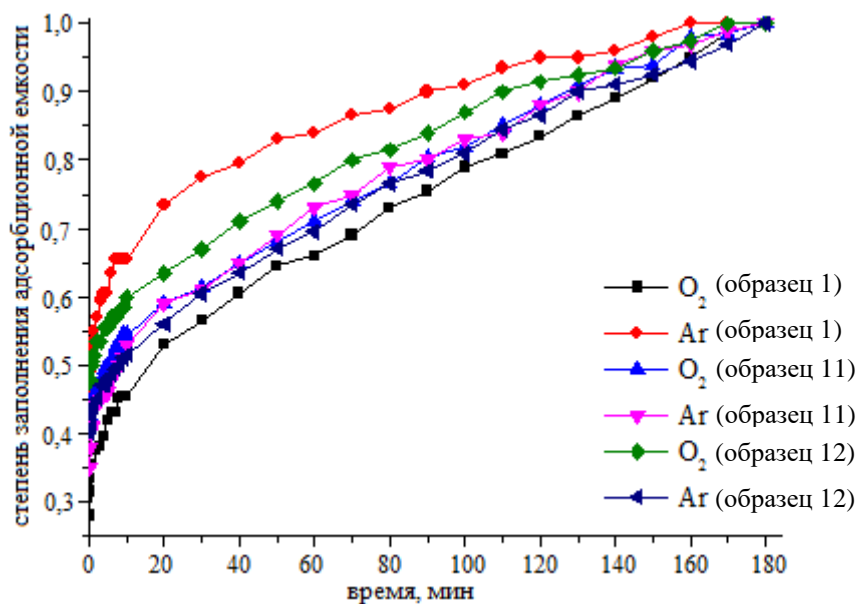


Рисунок 48. Кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона на образцах Al-PILC № 1,11,12. Все образцы были прокалены при 400 °С

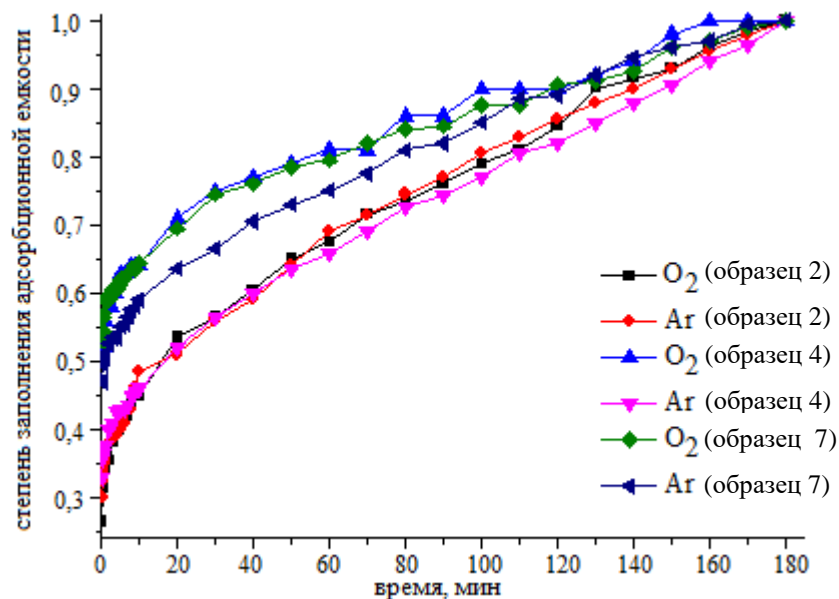


Рисунок 49. Кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона на образцах Al-PILC № 2,4,7. Все образцы были прокалены при 550 °С

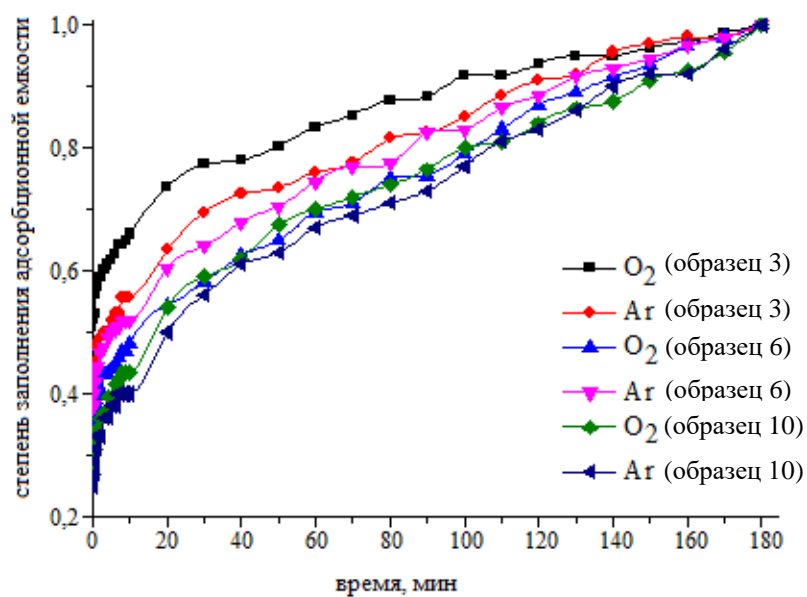


Рисунок 50. Кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона на образцах Cr-Al-PILC № 3,6,10. Все образцы были прокалены при 400 °С

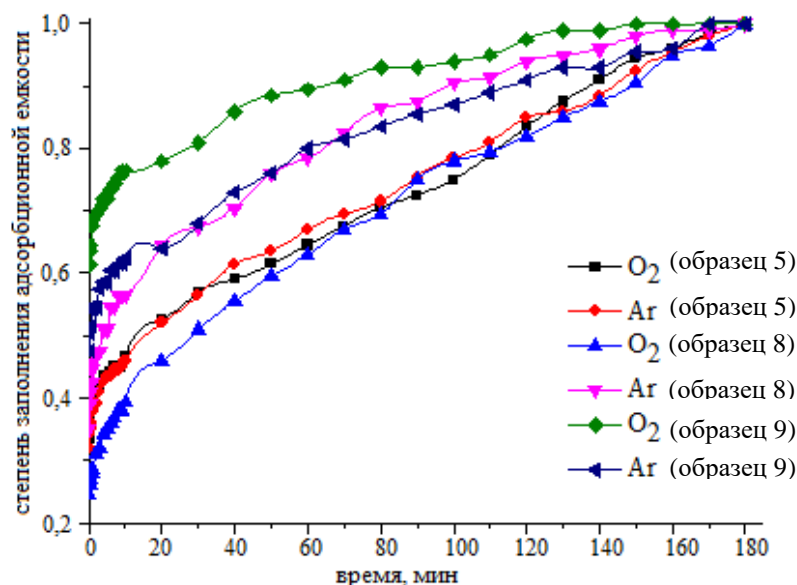


Рисунок 51. Кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона на образцах Cr-Al-PILC № 5,8,9. Все образцы были прокалены при 550 °С

Как видно из рисунков, скорость отработки адсорбционной емкости по аргону и кислороду для всех образцов глин была примерно одинаковой и практически не зависела от условий модифицирования. Равновесные величины адсорбции газов образцами адсорбентов, рассчитанные из экспериментальных кинетических кривых адсорбции газов, приведены в таблице 35. Значения коэффициента разделения были рассчитаны как соотношение равновесных емкостей аргона и кислорода и также представлены в таблице 36.

Таблица 36. Равновесные емкости и коэффициенты разделения на образцах Al-PILC и Cr-Al-PILC

Образец	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения Ar/O ₂
	O ₂	Ar	
№1 Al-PILC	4,99	3,72	0,8
№2 Al-PILC	5,09	5,91	1,2
№3 Cr-Al-PILC	2,85	3,58	1,3
№4 Al-PILC	4,04	6,27	1,6
№5 Cr-Al-PILC	5,44	5,62	1,0
№6 Cr-Al-PILC	5,62	5,25	0,9

продолжение таблицы 36

Образец	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения Ar/O ₂
	O ₂	Ar	
№7 Al-PILC	5,20	6,44	1,2
№8 Cr-Al-PILC	5,60	3,70	0,7
№9 Cr-Al-PILC	3,27	4,16	1,3
№10 Cr-Al-PILC	3,91	3,88	1,0
№11 Al-PILC	5,83	6,85	1,2
№12 Al-PILC	6,06	7,36	1,2

По экспериментальным результатам, как следует из таблицы 36, наибольшее значение коэффициента разделения смеси Ar/O₂ было получено на образце модифицированного монтмориллонита Al-PILC под №4, равное 1,6. Для определения оптимальных условий модифицирования и интенсивности влияния выбранных факторов далее был проведен регрессионный анализ результатов эксперимента.

В центре исследования предварительно определили дисперсию воспроизводимости по трем параллельным опытам. Дисперсия воспроизводимости с числом степеней свободы $f = 2$ равна $S^2_{\text{воспр}} = 0,0177$.

Для оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии в диапазоне исследования значения коэффициентов Стьюдента принимали равные $t_{0,05}(12) = 2,2$ с числом степеней свободы $f = 11$. После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии приняло вид:

$$\hat{y} = 1,103 + 0,0514 x_4 - 0,07575 x_5 \quad (11)$$

Дисперсия адекватности с числом степеней свободы $f = 9$ равна $S^2_{\text{ад}} = 0,062$. F-отношение равно: $F = s^2_{\text{ад}} / s^2_{\text{воспр}}$; $F = 3,52$.

Табличное значение критерия Фишера для $p = 0,05$, $f_1 = 10$ (12 опытов – 3 значимых коэффициента) и $f_2 = 2$ (3 параллельных опыта – 1), $F_{0,95}(9,2) = 19,3$. Таким образом $F < F_{0,95}(9,2)$, и линейное уравнение регрессии адекватно эксперименту.

Таким образом, на выходную величину (коэффициент разделения смеси Ar/O_2) не влияют: соотношение $\text{Al}^{3+}/\text{OH}^-$, температура ионного обмена и температура сушки в области исследования. В качестве значимых коэффициентов были выделены следующие факторы: температура прокаливания и соотношение $\text{Al}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$. Характер влияния факторов разный, однако интенсивность их влияния на коэффициент разделения примерно одинакова. Увеличение температуры прокаливания в выбранном диапазоне приводит к увеличению выходной величины, увеличение же соотношения $\text{Al}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$, напротив, вызывает снижение значений выходной величины. Такой результат говорит о том, что в области исследования процесс устойчив к колебаниям параметров.

Отрицательное влияние увеличения соотношения $\text{Al}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ на коэффициент разделения объясняется тем, что введение хрома в пиллары приводит к образованию специфических мест адсорбции кислорода в порах адсорбента.

4.2.2. Влияние температуры прокаливания образцов Al-PIIC на коэффициент разделения смеси аргон/кислород

По регрессионному анализу результатов экспериментов на коэффициент разделения смеси аргон/кислород в диапазоне исследования влияние температуры прокаливания является важным фактором модифицирования глины, влияющим на формирование ее микропористой структуры и адсорбционные свойства по кислороду и аргону. Для оценки этого критерия было решено расширить диапазон исследования в пределах от 300 °C до 600 °C с шагом 50 °C. Модифицирование проводили, согласно условиям, представленным в таблице 37.

Таблица 37. Условия модифицирования образцов монтмориллонита

Образец	Температура прокаливания, °С	Соотношение Al^{3+}/OH^-	Температура ионного обмена, °С	Температура сушки, °С
Al-PILC	300	1:2,4	25	85
Al-PILC	350	1:2,4	25	85
Al-PILC	400	1:2,4	25	85
Al-PILC	450	1:2,4	25	85
Al-PILC	500	1:2,4	25	85
Al-PILC	550	1:2,4	25	85
Al-PILC	600	1:2,4	25	85

4.2.1.2 Термогравиметрический анализ образцов Al-PILC

На рисунке 52, в качестве примера представлены дериватограммы образцов исходной глины и Al-PILC, прокаленных при разных температурах, 300 и 600°С (образцы №1 и №7, Таблица 37). Термогравиметрический анализ образцов, предварительно насыщенных влагой в эксикаторе, проводили в среде аргона. Результаты обработки дериватограмм, полученных для всех образцов, приведены в таблице 38.

Таблица 38. Потери массы образцов исходной глины и Al-PILC в аргоне

Образец	Потеря массы Δm , % при температуре:		Суммарная потеря массы, Δm , %
	до 300 °С	300-750° С	
исходная	23,75	2,72	26,46
№1 Al-PILC (300)	17,43	3,75	21,17
№2 Al-PILC (350)	17,04	4,05	21,09
№3 Al-PILC (400)	16,64	3,77	20,20
№4 Al-PILC (450)	16,65	3,62	20,26
№5 Al-PILC (500)	15,65	3,41	19,06
№6 Al-PILC (550)	14,07	3,17	17,24
№7 Al-PILC (600)	13,03	3,19	16,22

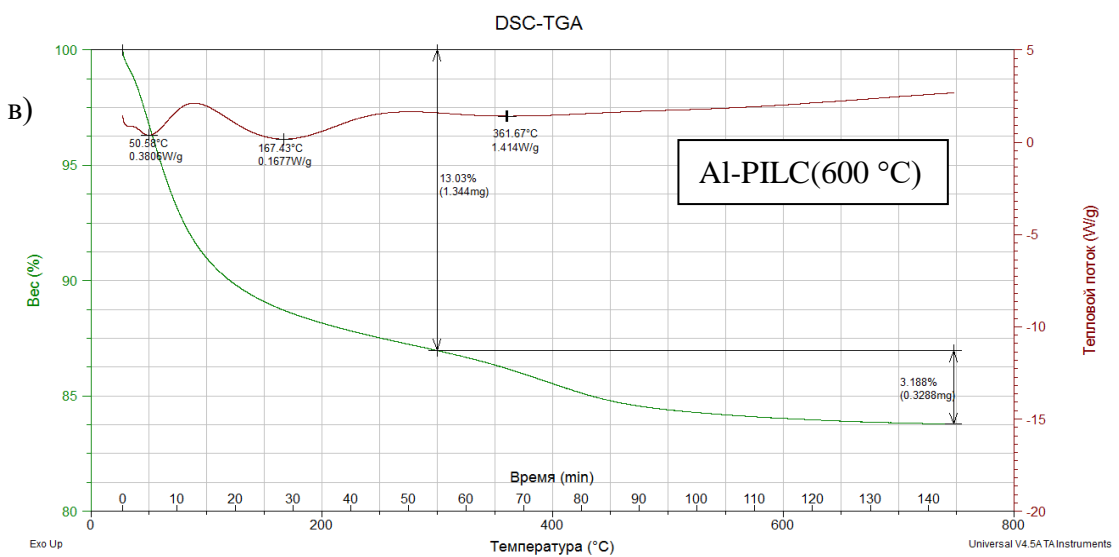
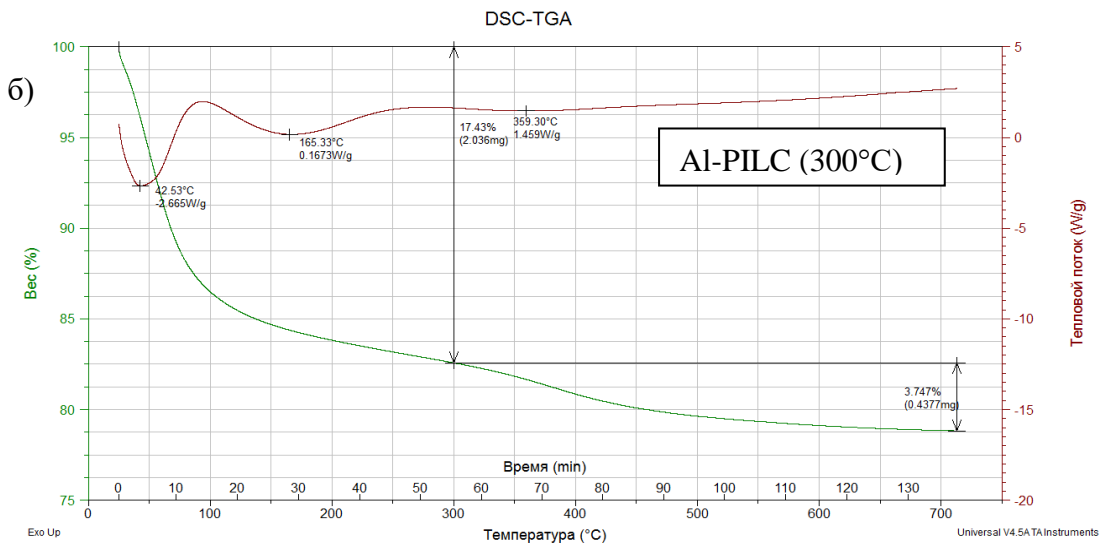
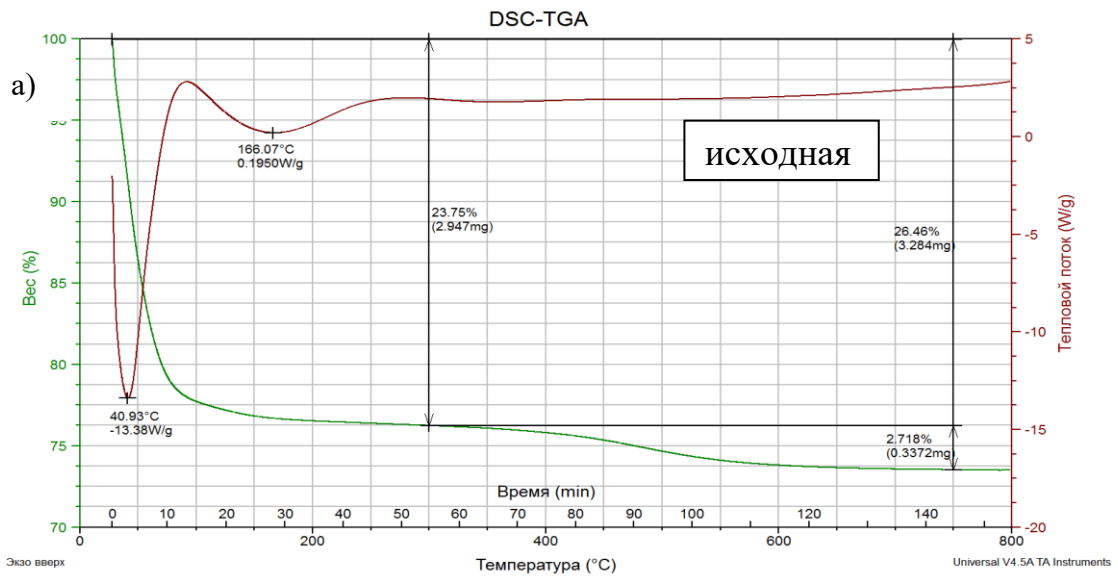


Рисунок 52. Дериватогаммы исходной и пилларированных глин в аргоне:

а) – исходная глина; б) – №1 Al-PILC (300°C); в) – №7 Al-PILC (600°C)

Как следует из результатов, основная потеря массы у образцов происходила до 300 °С. С увеличением конечной температуры прокаливания образцов Al-PILC происходило снижение потери массы при нагревании до 300 °С. Так, согласно дериватограмме (Рисунок 52б), образец № 1 Al-PILC, прокаленный при 300 °С, потерял 17,43 % массы до 300 °С и 3,75 % - при нагревании в диапазоне от 300 до 750 °С. Образец № 7, прокаленный при 600 °С (Рисунок 52в), потерял 13,03 % массы до 300 °С и 3,19 % при нагревании в диапазоне от 300 до 750 °С.

Наибольшую потерю массы наблюдали у исходного образца глины (Рисунок 52а): на первом участке до 300 °С – 23,75 % и в диапазоне от 300 до 750 °С – 2,72 %. По-видимому, увеличение температуры прокаливания в процессе модифицирования глины способствует упрочнению образующихся при этом оксидных столбиков и приводит к снижению адсорбции воды.

На рисунке 53 и в таблице 39 представлены результаты термогравиметрического анализа. При проведении дифференциально-термического анализа (ДТА) монтмориллонитовой глины выделяют следующие эндотермические эффекты: в области 100–170 °С происходит интенсивное удаление адсорбированной воды, в области 650–750 °С происходит удаление конституционной гидроксильной воды, при дальнейшем повышении температур до 800–900 °С удаляется остаточное количество гидроксильной воды и происходит разрушение кристаллической структуры минерала [134].

Наличие в составе кристаллической структуры атомов железа либо магния, которые способны к изоморфному замещению алюминия, влияет на положение тепловых эффектов во второй области: железо способствует смещению в сторону низких температур, а магний в сторону повышения. Тип обменных катионов, расположенных в межплоскостном пространстве, вызывает изменение конфигурации кривых ДТА. Так, на кривой отсутствуют дополнительные перегибы при преобладании катионов Na^+ , K^+ [134].

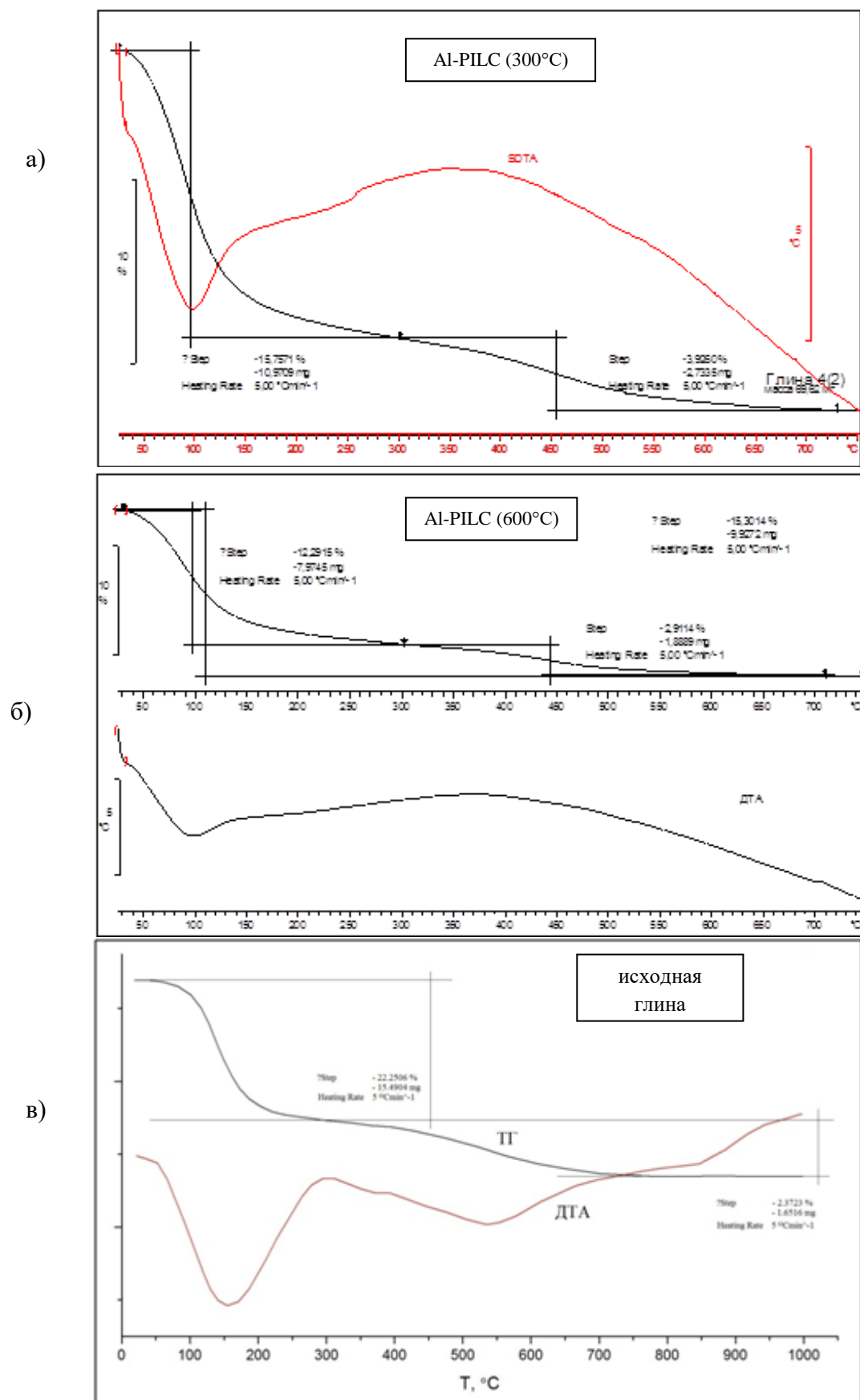


Рисунок 53. Дериватограммы исходной и пилларированных глин на воздухе:

а) –№1 Al-PILC (300°C); б) –№7 Al-PILC (600°C); в) – исходная глина.

Таблица 39. Потери массы образцов исходной глины и Al-PILC при нагревании на воздухе

Образец	Потеря массы Δm , % при температуре:		Суммарная потеря массы, Δm , %
	до 300 °С	300-750 °С	
Исходная глина	22,25	2,37	24,86
№1 Al-PILC (300)	15,76	3,93	19,69
№7 Al-PILC (600)	12,29	2,91	15,20

Элементный анализ модифицированных образцов Al-PILC при разных температурах прокаливания приведен в таблице 40.

Таблица 40. Элементный состав образцов Al-PILC модифицированного монтмориллонита

Элемент	O	Na	Mg	Al	Si	Ti	Fe	Ca	S	Cl
	мас.%									
Глина исх.	59,24	0,52	1,60	9,96	23,98	0,36	3,80	0,36	0,03	0,15
Al-PILC (300)	61,25	0,04	1,48	11,00	22,62	0,30	3,32	-	-	-
Al-PILC (350)	60,50	0,04	1,48	11,23	22,95	0,31	3,49	-	-	-
Al-PILC (400)	60,86	0,17	1,46	11,39	22,72	0,29	3,12	-	-	-
Al-PILC (450)	60,97	0,09	1,47	11,26	22,77	0,30	3,14	-	-	-
Al-PILC (500)	60,68	0,06	1,50	11,48	23,12	0,27	2,88	-	-	-
Al-PILC (550)	63,95	0,06	1,46	10,59	21,53	0,21	2,21	-	-	-
Al-PILC (600)	60,12	-	1,60	11,62	23,37	0,25	3,04	-	-	-

Как следует из таблицы, содержание алюминия во всех модифицированных образцах увеличилось, исходное содержание катионов кальция и натрия существенно снизилось.

Рассчитанные на основании изотерм адсорбции азота при 77К структурно-энергетические характеристики образцов Al-PILC представлены в таблице 41. Как следует из данных таблицы 41, повышение температуры прокаливания в исследованном диапазоне слабо влияет на структурно-энергетические характеристики образцов Al-PILC.

Таблица 41. Структурно-энергетические характеристики образцов Al-PILC, полученных при различных температурах прокаливания

Образец	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	W_0 (по Д-Р), см ³ /г	V_s , см ³ /г	E_0 (по Д-Р), кДж/моль
Al-PILC (300)	246,0	0,12	0,14	14,5
Al-PILC (350)	264,0	0,13	0,16	14,0
Al-PILC (400)	200,0	0,10	0,12	14,7
Al-PILC (450)	251,0	0,13	0,14	13,7
Al-PILC (500)	190,0	0,09	0,12	13,7
Al-PILC (550)	211,0	0,11	0,14	14,3
Al-PILC (600)	205,2	0,10	0,13	14,2

В диапазоне от 300 °С до 450 °С происходит небольшое увеличение $S_{уд}$ и W_0 , дальнейший рост температуры приводит к их снижению.

Значения равновесной величины адсорбции кислорода и аргона и коэффициента разделения смеси аргон-кислород приведены в таблице 42.

Таблица 42. Влияние температуры прокаливания образцов Al-PILC на коэффициент разделения Ar-O₂

Образец	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения Ar/O ₂
	O ₂	Ar	
Al-PILC (300)	3,33	4,34	1,3
Al-PILC (350)	4,08	3,97	1,0
Al-PILC (400)	4,12	3,16	0,8
Al-PILC (450)	4,20	4,17	1,0
Al-PILC (500)	4,19	5,09	1,2
Al-PILC (550)	3,92	4,66	1,2
Al-PILC (600)	3,39	4,10	1,2

Как следует из результатов в таблице 42, наибольшее значение коэффициента разделения наблюдали у образца Al-PILC, прокаленного при 300 °С. Также стоит отметить, что величина равновесной емкости по аргону проходит через минимум, который соответствует температуре прокаливания

образца 400 °С, что коррелирует с наибольшим значением характеристической энергии для этого образца (Таблица 41). Равновесная емкость по кислороду максимальна у образцов, прокаленных при 350-500 °С.

Образцы Al-PIIC, прокаленные при 500-550 °С увеличили свою емкость по аргону, но значение коэффициента разделения для этих образцов не превысило 1,2, так как адсорбция кислорода у этих образцов была высока.

Эксперименты показали, что в широком диапазоне изменения значений температуры прокаливания коэффициент разделения изменяется слабо. Адсорбция кислорода максимальна у образцов, прокаленных при 350-500 °С; при дальнейшем повышении температуры прокаливания происходит удаление гидроксильных групп, которые являются центрами сорбции кислорода, и адсорбция кислорода несколько снижается. При 550-600 °С происходит одновременное снижение адсорбции аргона, которое, возможно, связано с изменением текстурных характеристик, но очевидной связи не просматривается.

4.3. Цеолиты, модифицированные наночастицами металлов

Высококремнистые цеолиты типов У и ZSM-5 достаточно широко применяются в промышленности, имеют высокую стабильность кристаллической решетки и относительно высокую ионообменную емкость. Модифицирование их поверхности с помощью введения наночастиц (НЧ) металлов - одно из перспективных направлений для изменения их адсорбционных свойств по благородным газам. Как показано А.А. Ревинной с коллегами [135], вклады специфических взаимодействий полярных соединений на кремнеземах, содержащих НЧ Ni, меньше, чем на исходном. Авторы объясняют этот факт экранированием наночастицами металлов активных центров поверхности адсорбента (-ОН-групп). Снижение размера частиц металла в цеолите обусловлено наноразмерными порами в каркасе цеолита, которые позволяют контролировать размер частиц и иметь равномерное распределение металла на внутренней и внешней поверхности [136].

В работе проводили исследования по модифицированию образцов

цеолитов двумя различными способами: 1) взаимодействие с суспензией наночастиц металлов (Ag и Co) в обратномцеллярном растворе (далее ОМР НЧ Ag и ОМР НЧ Co) и 2) ионный обмен с растворами солей металлов с последующем восстановлением под действием ультразвука. В таблице 43 приведена маркировка образцов, а также условия их модифицирования.

Таблица 43. Обозначения модифицированных образцов цеолитов

Обозначение образца	Описание
HY	Исходный цеолит, получен из NaY путем ионного обмена
Ag/HY 1	HY, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Ag ($c(\text{Ag}^+) = 4 \text{ мМ}$)
Ag/HY 2	HY, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Ag ($c(\text{Ag}^+) = 8 \text{ мМ}$)
NaY	Исходный цеолит NaY
Ag/NaY 1	NaY, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Ag ($c(\text{Ag}^+) = 8 \text{ мМ}$)
Ag/NaY 2	NaY, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Ag ($c(\text{Ag}^+) = 4 \text{ мМ}$)
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (I)	NaY, модифицированный ионным обменом с 0,05M AgNO_3 в течение 6 ч при 35°C, и восстановленный ультразвуком с частотой 20 кГц в изопропиловом спирте
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (II)	
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (III)	
Ce/NaY (УЗ/ИПС)	NaY, модифицированный ионным обменом с 0,1M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в течение 6 ч при 35°C, и восстановленный ультразвуком с частотой 20 кГц в изопропиловом спирте
Zr/NaY (УЗ/ИПС)	NaY, модифицированный ионным обменом с 0,1M $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в течение 6 ч при 35°C, и восстановленный ультразвуком с частотой 20 кГц в изопропиловом спирте
Ag/NaY (УЗ/ H_2O)	NaY, модифицированный ионным обменом с 0,1M AgNO_3 в течение 5 ч при 35°C, и восстановленный ультразвуком с частотой 20 кГц в дистиллированной воде
ZSM-5	Исходный цеолит ZSM-5
Co/ZSM-5	ZSM-5, модифицированный взаимодействием с ОМР НЧ Co
Co/ZSM-5 (II)	ZSM-5, модифицированный взаимодействием с выдержанным в течение 3 мес ОМР НЧ Co

С целью контроля адсорбции наночастиц металлов из обратномицеллярного раствора в ходе модифицирования образцов цеолитов снимали спектры отобранных проб. На рисунках 54 – 57 показаны спектры оптического поглощения мицеллярного раствора наночастиц.

Изменение концентрации наночастиц металлов в растворах в течение адсорбции и промывки растворителем контролировали по интенсивности спектров. Во всех опытах наблюдали снижение интенсивности пика оптического поглощения наночастиц серебра с течением времени, что свидетельствует о переходе наночастиц металлов из раствора в поры и на поверхность цеолитов.

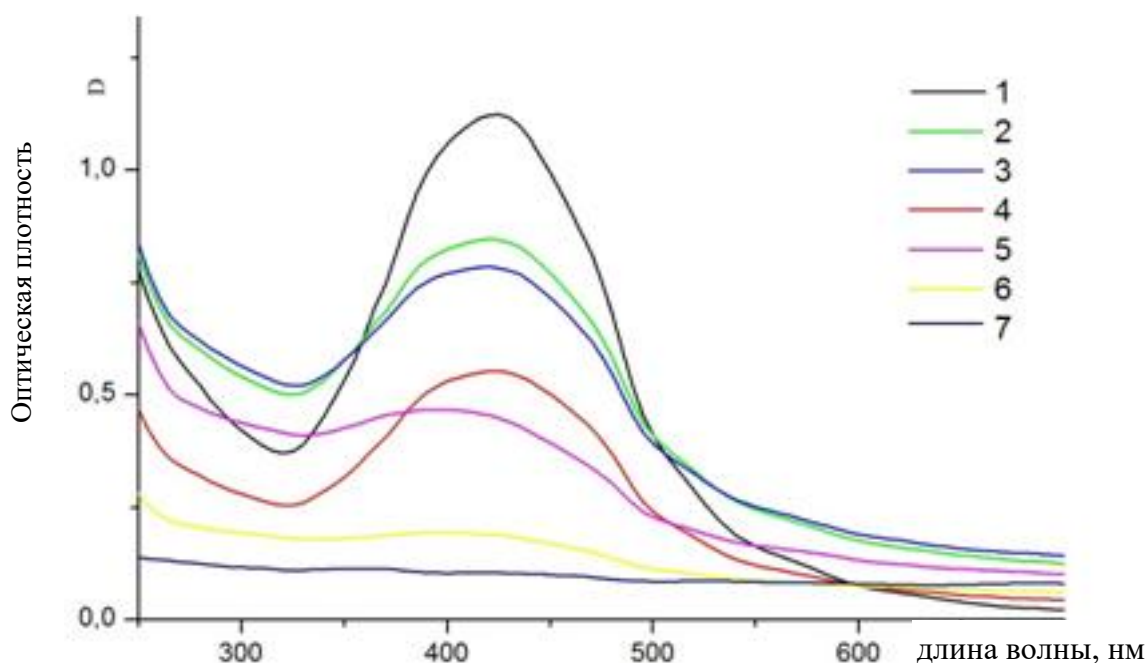


Рисунок 54. Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ag при адсорбции на цеолите NaY: 1 – исходный раствор ОМР НЧ Ag, 2 – 1-ая проба, 3 – 2-ая проба, 4 – 3-ая проба, 5 – 4-ая проба, 5 – проба спустя сутки, 6 – проба после промывки изооктаном, 7 – проба после промывки этанолом

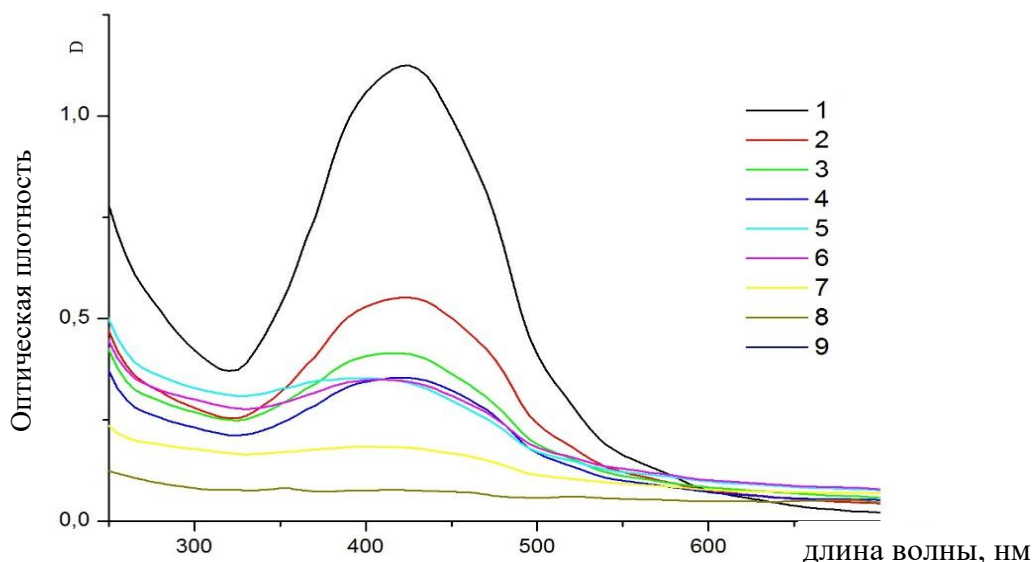


Рисунок 55. Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ag, разбавленного изооктаном, при адсорбции на цеолите NaY:

1 – исходный раствор ОМР НЧ Ag, 2 – 1-ая проба, 3 – 2-ая проба, 4 – 3-ая проба, 5 – 4-ая проба, 6 – спустя сутки, 7 – проба после промывки изооктаном, 8 – проба после промывки этанолом, 9 – после промывки $H_2O_{дист}$

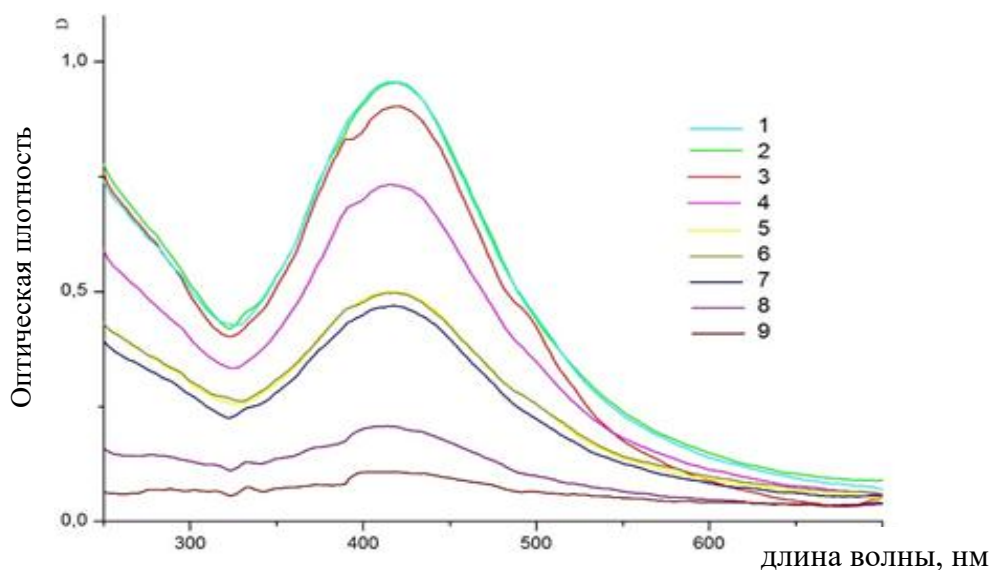


Рисунок 56. Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ag при адсорбции на цеолите HY:

1 – исходный раствор ОМР НЧ Ag, 2 – 1-ая проба, 3 – 2-ая проба, 4 – 3-ая проба, 5 – 4-ая проба, 6 – спустя сутки, 7 – проба после промывки изооктаном, 8 – проба после промывки этанолом, 9 – после промывки $H_2O_{дист}$

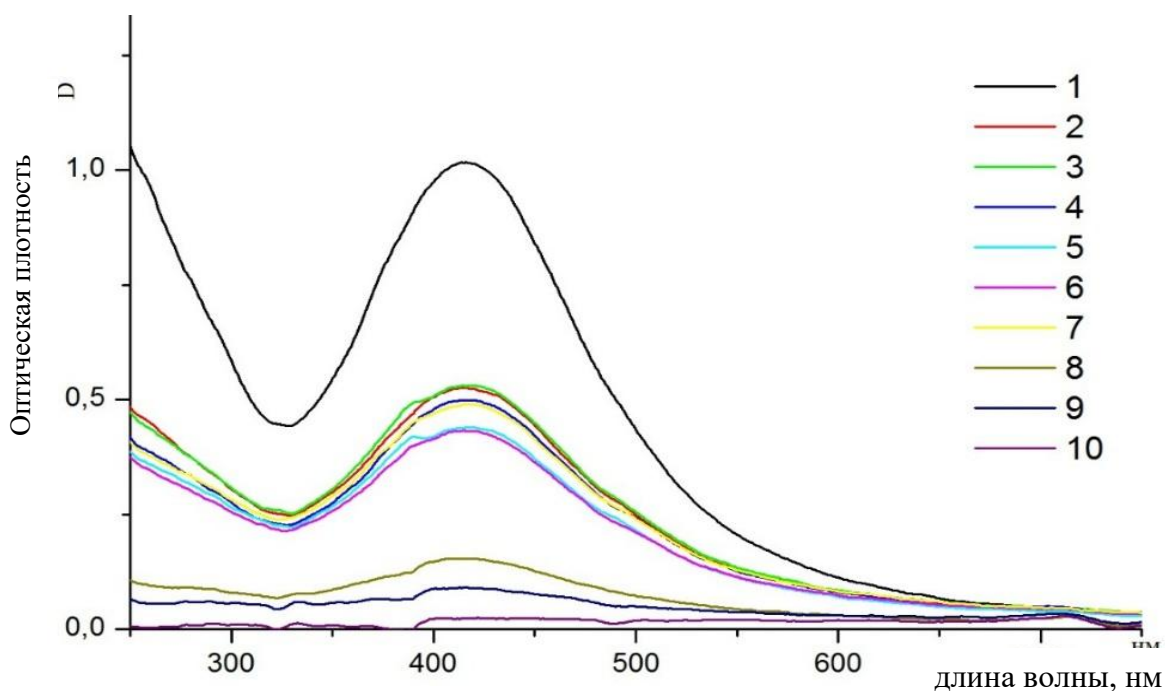


Рисунок 57. Спектры оптического поглощения ОМР НЧ Ag, разбавленного изооктаном, при адсорбции на цеолите НУ:

1 – исходный раствор ОМР НЧ Ag, 2 – 1-ая проба, 3 – 2-ая проба, 4 – 3-ая проба, 5 – 4-ая проба, 6 – 5-ая проба, 7 – спустя сутки, 8 – проба после промывки изооктаном, 9 – проба после промывки этанолом, 10 – после промывки $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$

Также из спектров видно, что спустя сутки после погружения цеолитов величина $D_{\text{макс}}$ (примерно 410 нм) в полосе наночастиц уменьшается до минимального значения, что может свидетельствовать об адсорбции наночастиц на цеолитах и о том, что они не вымываются в процессе промывок.

При модифицировании цеолитов путем ионного обмена и последующим восстановлением под действием ультразвука протекание ионного обмена катионов натрия на катионы соответствующих растворов в ходе модифицирования образцов цеолитов контролировали по изменению концентрации натрия в растворе с частотой раз в час фотометрическим методом по пламенному фотометру (Таблица 44).

Таблица 44. Концентрация Na в растворе

<i>ионный обмен с $AgNO_3$</i>						
Время, ч	1	2	3	4	5	6
Концентрация Na, мг/л	65,9	69,27	69,33	70,1	73,37	73,30
<i>ионный обмен с $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$</i>						
Время, ч	1	2	3	4	5	6
Концентрация Na, мг/л	47,87	49,2	51,07	50,83	51,47	52,3
<i>ионный обмен с $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$</i>						
Время, ч	1	2	3	4	5	6
Концентрация Na, мг/л	51,3	53,1	60,73	64,57	63,03	67,3

Увеличение концентрации натрия в выходном растворе свидетельствует о том, что происходит ионный обмен натрия в цеолите на соответствующий катион модифицирующего раствора.

4.3.1. Цеолиты, модифицированные обратномцеллярным раствором наночастиц

Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены фактические размеры частиц металлов и их распределение по размерам в исходном обратномцеллярном растворе. Электронные фотографии (Рисунок 58) свидетельствуют, что наночастицы имеют сферическую форму, размер детектируемых ПЭМ частиц составляет от 1 до 16 нм, при этом порядка 55 % от общего числа наночастиц в диапазоне от 1 до 3 нм, далее наблюдается агрегация в наночастицы размером до 15 нм.

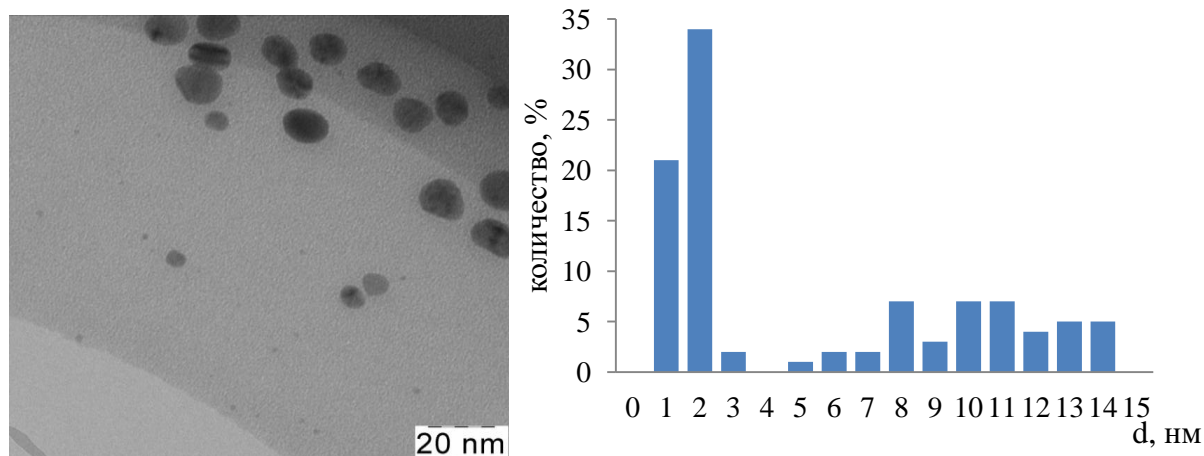


Рисунок 58. Микрофотография и гистограмма распределения частиц по размерам в ОМР Ag. Число обработанных частиц – 209

Электронные фотографии (Рисунок 59) после взаимодействия цеолита с обратноицелярным раствором наночастиц серебра свидетельствует, что происходит равномерное распределение частиц, при этом размер детектируемых ПЭМ частиц составляет порядка 1 – 3 нм.

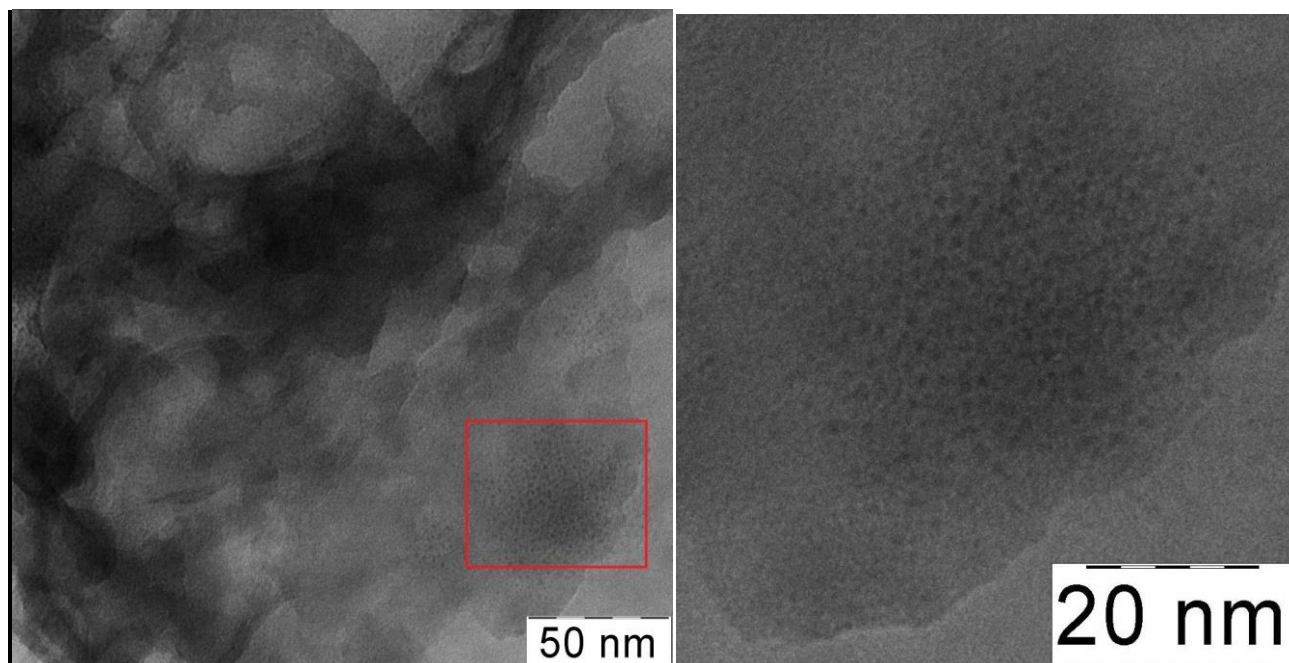


Рисунок 59. Микрофотографии образца Ag/NaY 1

Определение структурно-энергетических характеристик и адсорбционных свойств цеолитов

Цеолит типа Y

Форма изотерм адсорбции азота при 77 К на цеолитах типа Y модифицированных обратноицелярным раствором наночастиц серебра и представленных на рисунке 60, соответствует микропористым адсорбентам (изотермы адсорбции азота на всех образцах имеют выпуклую форму).

По рассчитанным структурно-энергетическим характеристикам полученных образцов цеолитов Y видно, что значение удельной поверхности в случае цеолитов NaY увеличилось после модифицирования.

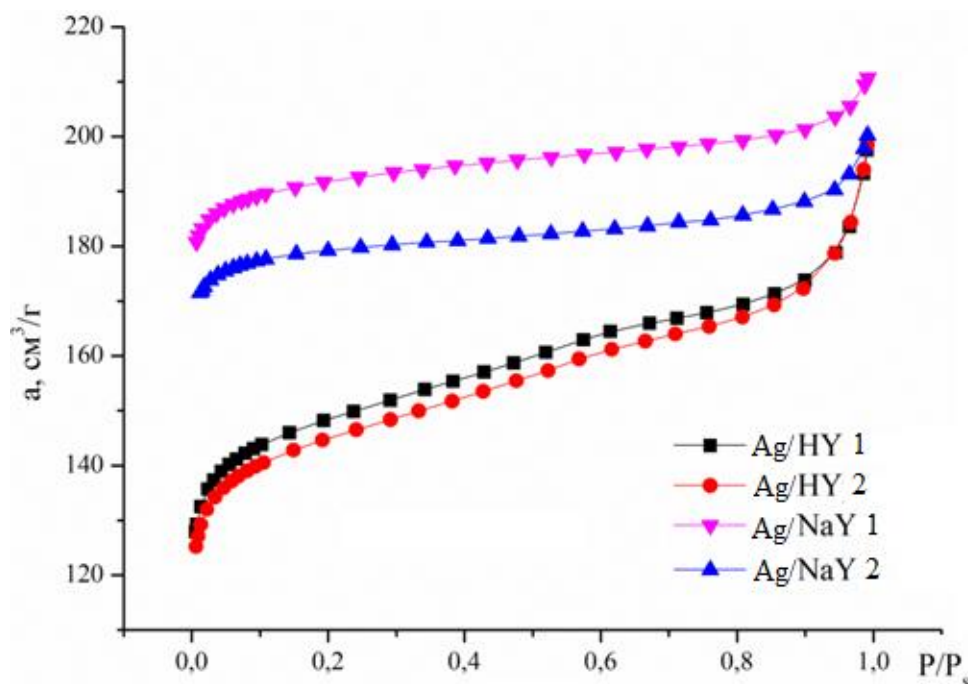


Рисунок 60. Изотермы адсорбции азота при 77 К на цеолитах NaY, HY, модифицированных наночастицами серебра.

Увеличение величины удельной поверхности, по-видимому, связано с тем, что образуются высокодисперсные нанесенные частицы серебра. В случае цеолитов HY образуются более крупные наночастицы, которые могут перекрывать входные окна в микропоры (Таблица 45).

Таблица 45. Текстуальные характеристики цеолитов типа Y с НЧ Ag

Образец	$S_{уд}(БЭТ), м^2/г$	$E_0, кДж/моль$	$W_0(по Д-Р), см^3/г$
NaY исходный	536,2	36,80	0,28
Ag/NaY 1	570,7	31,45	0,28
Ag/NaY 2	581,4	32,56	0,30
HY исходный	494,7	25,40	0,25
Ag/HY 1	463,5	21,30	0,23
Ag/HY 2	472,7	20,90	0,22

Для всех образцов с НЧ характерно снижение значений характеристической энергии адсорбции (E_0) по сравнению с исходными цеолитами.

На основании кинетических кривых были определены равновесные емкости адсорбентов по азоту, кислороду и аргону, которые представлены в таблице 46. Значения коэффициента разделения рассчитывали как соотношение равновесных емкостей по газам.

Таблица 46. Равновесные емкости цеолитов по азоту, кислороду и аргону и коэффициенты разделения

Цеолит	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г			Коэффициент разделения	
	азота	кислорода	аргона	N ₂ -O ₂	Ar-O ₂
NaY	4,74	3,79	3,51	1,3	-
Ag/NaY 1	1,02	1,94	2,13	-	1,1
Ag/NaY 2	1,74	1,61	2,64	1,1	1,6
HY	2,79	3,03	3,01	-	-
Ag/HY 1	1,13	3,62	3,32	-	-
Ag/HY 2	1,41	2,50	3,01	-	1,2

По данным таблицы видно, что наибольшей селективностью по аргону обладал образец цеолита Ag/NaY 2. Коэффициент разделения смеси аргон-кислород составил 1,6. По элементному составу модифицированных образцов цеолитов типа Y селективность к аргону наблюдали при небольшом содержании серебра, содержание металла в конечном образце составляло не более 5 мас.% (Таблица 47).

Таблица 47. Элементный анализ образцов цеолитов Y

Образец	Содержание элемента, мас. %				
	O	Al	Si	Na	Ag
Ag/NaY 1	54,76	9,43	26,90	8,61	0,30
Ag/NaY 2	56,84	9,99	21,22	7,80	4,15

Цеолит ZSM-5

На рисунке 61 представлена изотерма адсорбции при 77К на исходном образце ZSM-5, сформованном с псевдобемитом, и на образцах, модифицированных НЧ металлов.

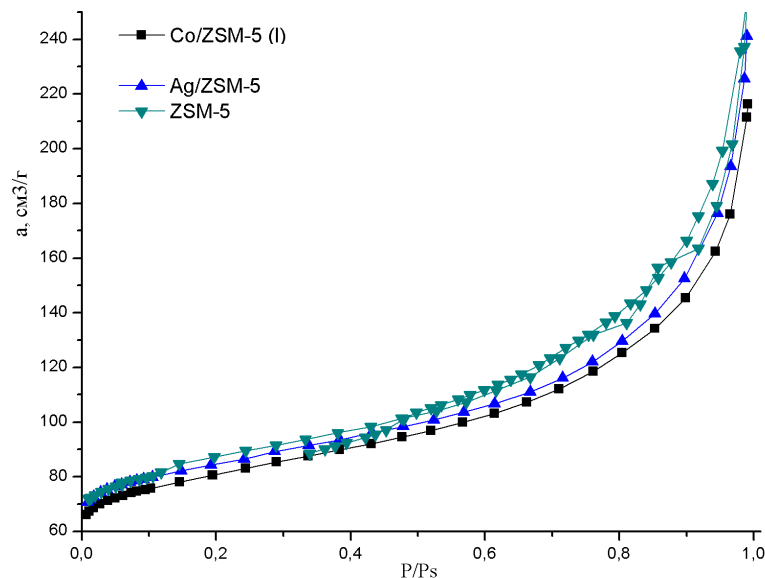


Рисунок 61. Изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах цеолитов ZSM-5, модифицированных наночастицами металлов

Полученные изотермы и рассчитанные по ним структурно-энергетические характеристики (Таблица 48) для модифицированных цеолитов ZSM-5 практически совпадают, из чего можно сделать вывод, что модифицирование ОМР НЧ мало влияет на величину адсорбции азота и пористую структуру цеолитов.

Таблица 48. Структурно-энергетические характеристики цеолитов ZSM-5 с наночастицами

Образец	$S_{уд}(БЭТ), м^2/г$	$E_0,$ кДж/моль	W_0 (по Д-Р), $см^3/г$	V_s $см^3/г$
ZSM-5	283,80	20,7	0,13	0,40
Co/ZSM-5 (I)	261,54	18,3	0,12	0,33
Co/ZSM-5 (II)	273,67	17,4	0,13	0,39
Ag/ZSM-5	273,33	18,5	0,13	0,37

Сопоставляя полученные результаты с характеристиками исходного цеолита ZSM-5, можно отметить, что значения характеристической энергии адсорбции (E_0) у модифицированных образцов снизились, объем микропор не изменился, но уменьшился общий объем сорбирующих пор. Из этого следует, что НЧ металлов располагаются в мезопорах.

Элементный состав образцов цеолитов ZSM-5, содержащих НЧ металлов, по данным РФЛА, представлен в таблице 49. После взаимодействия цеолита ZSM-5 с обратноицеллярными растворами наночастиц металла (серебра или кобальта) содержание металла в конечном образце составляет не более 1 мас. %.

Таблица 49. Элементный анализ образцов цеолитов ZSM-5

Образец	мас.%			
	O	Al	Si	M (металл)
ZSM-5	57,58	14,20	28,22	-
Co/ZSM-5 (I)	55,81	14,39	29,09	0,71
Co/ZSM-5 (II)	55,58	14,78	28,66	0,98
Ag/ZSM-5	55,97	14,36	29,23	0,44

Как следует из таблицы 50, где приведены рассчитанные по кинетическим кривым адсорбции равновесные емкости цеолитов по кислороду и аргону, небольшую селективность к аргону проявил образец Co/ZSM-5, при этом коэффициент разделения Ar/O₂ составил 1,3 (Таблица 50).

Таблица 50. Адсорбция кислорода и аргона на цеолитах ZSM-5, модифицированных НЧ кобальта и серебра

Адсорбент	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения смеси Ar-O ₂
	Кислород	Аргон	
ZSM-5	4,3	3,8	0,9
Co/ZSM-5 (I)	7,5	9,4	1,3
Co/ZSM-5 (II)	7,6	8,6	1,1
Ag/ZSM-5	7,2	8,1	1,1

Путем модифицирования высококремнистых цеолитов Y и ZSM-5 обратномичеселлярным раствором наночастиц металлов были получены адсорбенты, селективные к аргону. Наибольший коэффициент разделения смеси аргон-кислород составил 1,6 на образце цеолита типа NaY с наночастицами серебра в количестве 4 мас.%. Небольшая селективность была получена на адсорбентах на основе цеолита ZSM-5 с наночастицами кобальта, коэффициент разделения смеси аргон-кислород составил 1,3.

4.3.2. Цеолиты, модифицированные ионным обменом с катионами металлов и последующим восстановлением ультразвуком

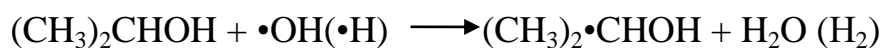
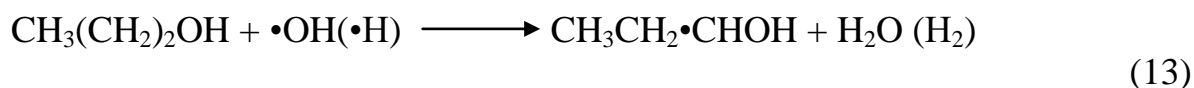
Ультразвуковое облучение (20 кГц – 10 МГц) используется в качестве одного из методов получения наночастиц металлов [136]. Метод относительно прост в аппаратном исполнении, не требует проведения длительных операций, кроме того, может быть использован в промышленных масштабах [137-139]. Размер частиц можно регулировать путем изменения начальной концентрации исходных компонентов. Химические эффекты ультразвуковых волн обусловлены кавитационными явлениями в растворе. Кавитация - это процесс формирования, роста и схлопывания пузырьков в жидкости, за счет эффекта схлопывания пузырьков локальные температура и давление достигают порядка 5000 К и 180 МПа [140], соответственно. Такая высокая температура разрушает химические связи. Схлопывание пузырьков происходит менее чем за наносекунды, при этом высокая скорость снижения температуры (1011 К/с) препятствует организации и агрегации частиц, образующихся при восстановлении ионов. Одной из причин этого результата может быть эффект кавитационного схлопывания. Ударные волны, которые образуются в результате схлопывания пузыря, могут воздействовать на кластеры серебра и предотвращать их рост.

Механизм восстановления в сонохимических реакциях проходит в три этапа [141]: (I) восстановление ионов атомами водорода, полученных при

ультразвуковом облучении раствора, (II) уменьшение вторичных радикалов, образующихся за счет удаления водорода из органических добавок путем ОН радикалов и атомов Н, (III) образование наночастиц за счет пиролиза радикалов, в результате термического разложения органических добавок на границе раздела кавитационных пузырьков (атом Н является одним из самых сильных восстановителей, который способствует образованию наночастиц серебра [142]. Такие параметры, как частота и мощность ультразвуковых волн, время воздействия облучения, температура и среда раствора, диаметр реакционного сосуда и состав газа, используемого в реакционной среде, влияют на протекание и продукты сонохимической реакции [143-146].

Наночастицы серебра могут располагаться на внешней поверхности цеолитных кристаллов и в полостях цеолита. В дополнение к химическому воздействию ультразвуковых волн, следует учитывать и их механические эффекты. Распад кавитационных пузырьков приводит к образованию ударных волн, которые могут также в некоторых случаях разрушать поверхность цеолитов.

Механизм получения наночастиц серебра в решетке цеолита при ультразвуковом восстановлении в водном или спиртовом растворе (1-пропанол или 2-пропанол) выглядит следующим образом:



Уравнения (7 – 9) показывают образование радикалов в сонохимических реакциях: $\bullet\text{CH}_3$ или $\text{RO}\bullet$. В случае, когда нет никаких добавок в реакционном растворе, механизм образования наночастиц протекает по шагам (8), (11) и (12), при этом, основной радикал-восстановитель – атом H. В уравнении (11), при взаимодействии с радикалами ионы Ag уменьшаются, которые затем агломерируясь, согласно уравнению (12), образуют кластеры серебра. Допускается [141], что при этом могут восстанавливаться не все ионы серебра. При добавлении в реакционный раствор спиртов, в частности 1-пропанол или 2-пропанол, механизм образования протекает, согласно (9), (10), (11) и (12). При этом органические соединения являются эффективными акцепторами радикалов $\bullet\text{OH}$ и обеспечивают переход сильного окислителя радикала $\bullet\text{OH}$ в органический радикал, который обладает свойствами восстановителя.

Определение структурно-энергетических характеристик

Как видно из рисунка 62, изотермы адсорбции азота на всех образцах имеют выпуклую форму, характерную для микропористых адсорбентов.

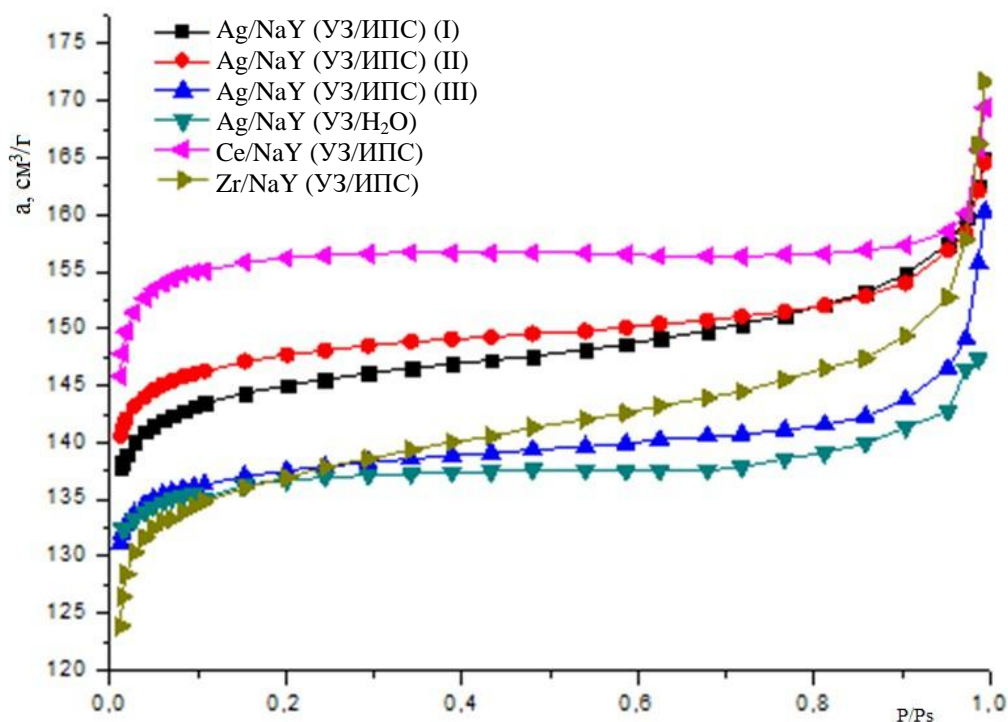


Рисунок 62. Изотерма адсорбции азота при 77 К на цеолитах с НЧ М

На рисунке 63 представлены изотермы адсорбции азота для образцов, полученных в одинаковых условиях. Изотермы практически совпадают, что говорит о воспроизводимости методики модифицирования.

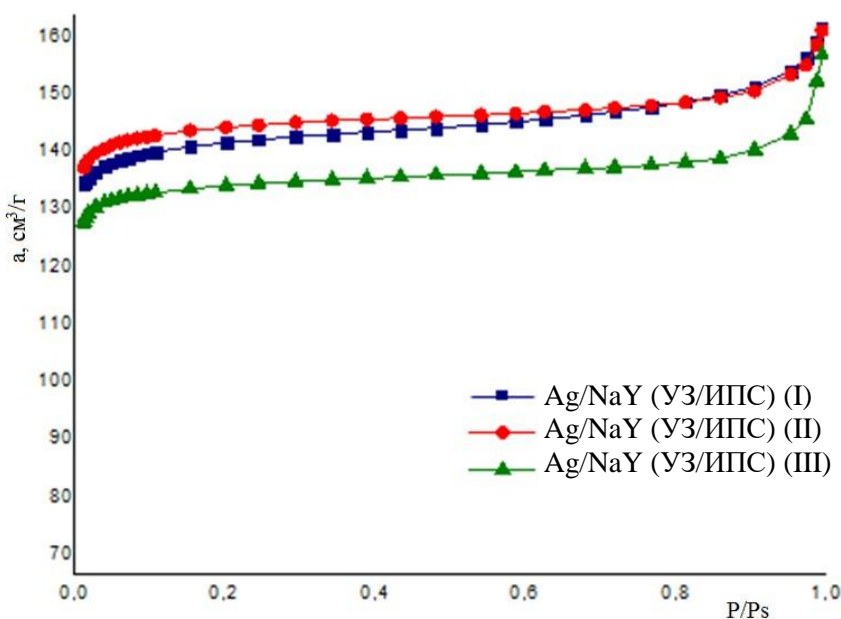


Рисунок 63. Изотермы адсорбции азота при 77К для образцов, полученных в одинаковых условиях

Структурно-энергетические характеристики для этих образцов цеолитов приведены в таблице 51.

Таблица 51. Текстуальные характеристики образцов цеолитов

Образец	Содержание металла, мас. %	$S_{уд}(БЭТ), м^2/г$	$E_0, кДж/моль$	$W_0, см^3/г$	$V_s, см^3/г$
NaY	-	536,20	36,80	0,28	0,29
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (I)	24,50	440,86	21,02	0,24	0,26
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (II)	19,18	448,78	33,31	0,23	0,25
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (III)	18,18	420,40	34,38	0,21	0,25
Ag/NaY (УЗ/H ₂ O)	35,84	416,76	32,39	0,21	0,23
Ce/NaY (УЗ/ИПС)	8,52	470,10	30,80	0,24	0,26
Zr/NaY (УЗ/ИПС)	0,65	418,19	26,92	0,21	0,27

Как следует из данных таблицы 51, после модифицирования значения W_0 и V_s снизились. Это говорит о том, что часть наночастиц располагается в микропорах и мезопорах.

При модифицировании цеолитов NaY путем ионного обмена с раствором серебра образцы Ag/NaY (УЗ/ИПС) (I), Ag/NaY (УЗ/ИПС) (II), Ag/NaY (УЗ/ИПС) (III) изменили свой цвет после восстановления в ультразвуке в изопропиловом спирте (Рисунок 64). Потемнение цеолита свидетельствует о восстановлении ионов серебра и образовании металлического серебра. Образец Ag/NaY (УЗ/Н₂O) после обработки ультразвуком частично почернел.

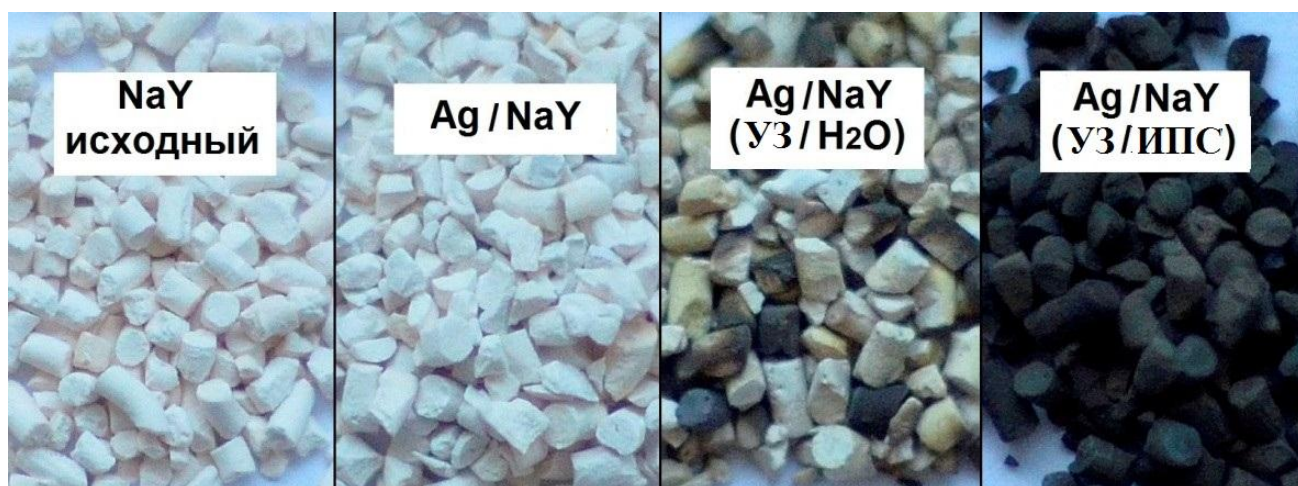


Рисунок 64. Фотографии исходного NaY и образцов, модифицированных НЧ серебра

По фотографиям видно, что после модифицирования цеолита ОМР НЧ серебра образец практически не изменил цвет, что коррелирует с низким содержанием НЧ серебра.

В таблице 52 представлены результаты элементного анализа образцов цеолитов.

Таблица 52. Результаты элементного анализа образцов цеолита NaY+HЧ металлов

Образец	мас. %						
	O	Na	Al	Si	Ag	Ce	Zr
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (I)	48,11	1,20	9,96	16,23	24,51	–	–
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (II)	49,78	1,34	9,56	20,14	19,18	–	–
Ag/NaY (УЗ/ИПС)(III)	51,24	1,10	9,03	20,44	18,18	–	–
Ag/NaY (УЗ/H ₂ O)	35,31	0,58	9,28	18,98	35,84	–	–
Ce/NaY (УЗ/ИПС)	57,11	2,01	10,20	22,16	–	8,52	–
Zr/NaY (УЗ/ИПС)	60,86	2,27	11,16	25,06	–	–	0,65

На основании кинетических кривых были определены равновесные емкости адсорбентов по кислороду и аргону, которые представлены в таблице 53. Значения коэффициента разделения были рассчитаны как соотношение равновесных величин адсорбции аргона и кислорода.

Таблица 53. Адсорбция кислорода и аргона на исследованных адсорбентах

Адсорбент	Содержание переходного металла, мас. %	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения смеси Ar/O ₂
		кислород	аргон	
NaY	-	3,8	3,5	0,9
Ag/NaY(УЗ/ИПС)	24,5	5,6	8,2	1,5
Ag/NaY (УЗ/H ₂ O)	35,8	5,0	6,5	1,3
Ce/NaY (УЗ/ИПС)	8,5	3,8	4,1	1,1
Zr/NaY (УЗ/ИПС)	0,7	12,7	12,3	1,0

По полученным результатам наибольшую селективность к аргону наблюдали на образцах Ag/NaY (УЗ/ИПС) (I), Ag/NaY(УЗ/H₂O). Значения коэффициентов разделения Ar/O₂ составили 1,5 и 1,3, соответственно. Наибольшим коэффициентом разделения обладал образец NaY, модифицированный путем ионного обмена на Ag⁺ с последующим восстановлением ультразвуком в изопропиловом спирте до наночастиц серебра.

Образцы цеолитов, полученные модифицированием путем ионного обмена с солями церия и циркония и восстановлением УЗ, не проявили селективности по отношению к аргону.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены фактические размеры частиц металлов и их распределение в модифицированных образцах цеолитов (образец Ag/NaY (УЗ/Н₂O)). Электронная фотография и картина дифракции электронов представлены на рисунке 65.

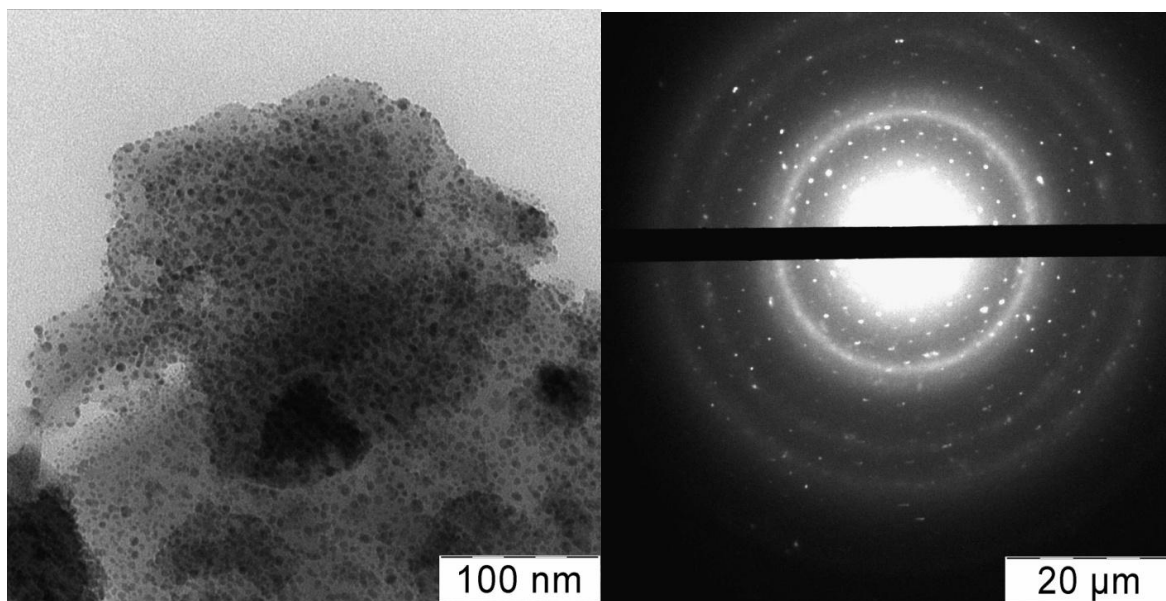


Рисунок 65. Микрофотография и картина дифракции электронов на образце Ag/NaY (УЗ/Н₂O)

Гистограмма распределения частиц по размерам (Рисунок 66) свидетельствует, что размер детектируемых ПЭМ частиц составляет от 1 до 8 нм, при этом ~ 80 % от общего числа наночастиц имеют размеры в диапазоне от 2 до 5 нм.

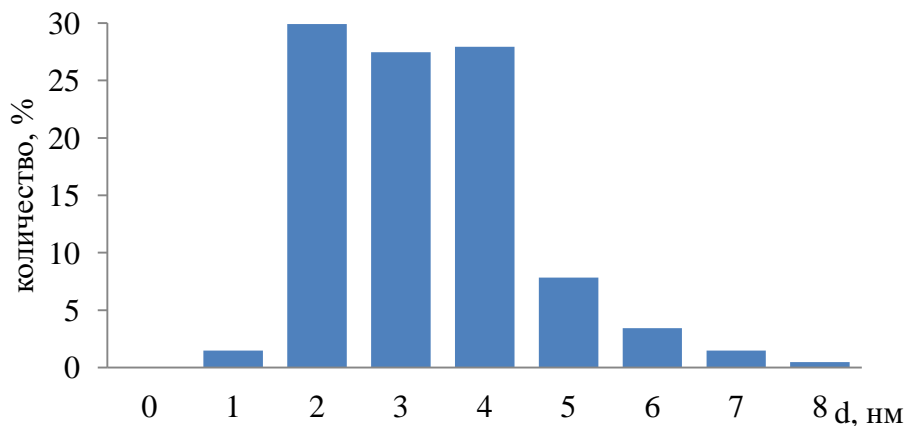


Рисунок 66. Гистограмма распределения частиц по размеру для образца Ag/NaY (УЗ/Н₂O). Число обработанных частиц – 236

Методом просвечивающей электронной микроскопии были также определены фактические размеры частиц металлов и их распределение на образце Ag/NaY (УЗ/ИПС) (II). Электронные фотографии на рисунке 67.

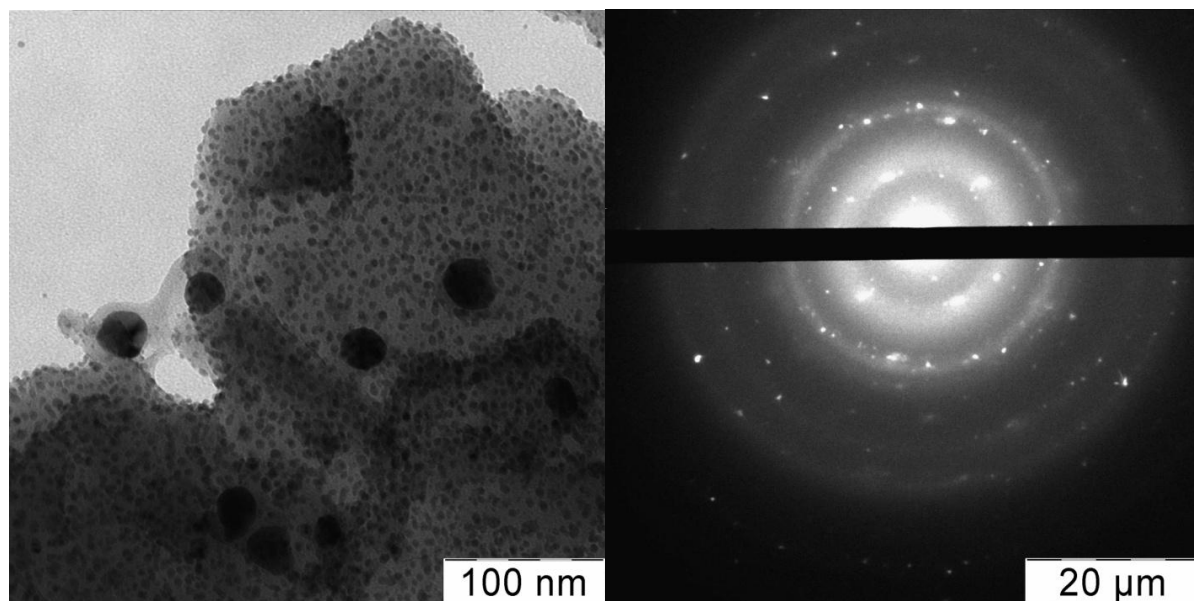


Рисунок 67. Микрофотография и картина дифракции электронов на образце Ag/NaY (УЗ/ИПС) (II)

Гистограмма распределения частиц по размерам для Ag/NaY (УЗ/ИПС)(II) (Рисунок 68) свидетельствует, что размер детектируемых ПЭМ частиц составляет от 1 до 20 нм, при этом ~ 70 % от общего числа наночастиц – это частицы с размерами в диапазоне от 3 до 5 нм. Также встречаются кластеры серебра с размерами 10-15 нм.

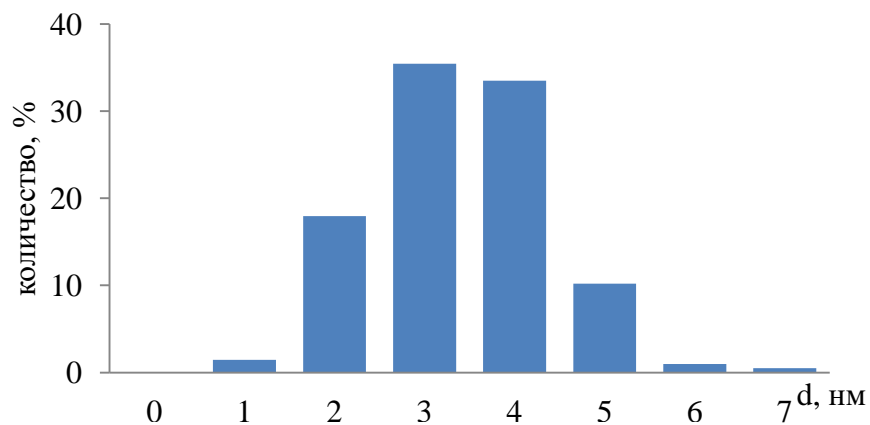


Рисунок 68. Гистограмма распределения частиц по размерам образец Ag/NaY (УЗ/ИПС) (II). Число обработанных частиц - 267

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в процессе модифицирования не происходит разрушения структуры цеолитов.

Результаты определения фазового состава модифицированных образцов цеолитов приведены на рисунках 69 - 71.

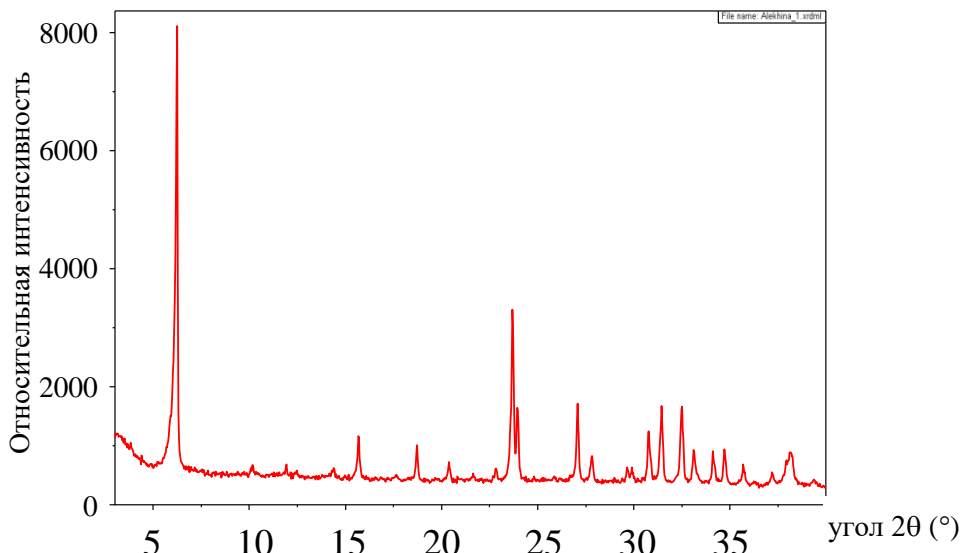


Рисунок 69. Дифрактограмма образца Ag/NaY (УЗ/ИПС) (I)

Для цеолита типа NaY, после ионного обмена с нитратом серебра и последующего восстановления в ультразвуке в среде изопропилового спирта, положение характеристических пиков на дифрактограмме соответствует исходному немодифицированному NaY. Данный факт свидетельствует о том, что в процессе модифицирования не происходит разрушения структуры цеолитов (Рисунок 69). Серебро при этом обнаружено в виде нанесенного металла и в виде силиката $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, наличие которого приводит к небольшому снижению характеристических пиков цеолита.

Такую же картину наблюдали для образца цеолита типа NaY, после ионного обмена с нитратом серебра и последующим восстановлением ультразвуком в водной среде (Рисунок 70).

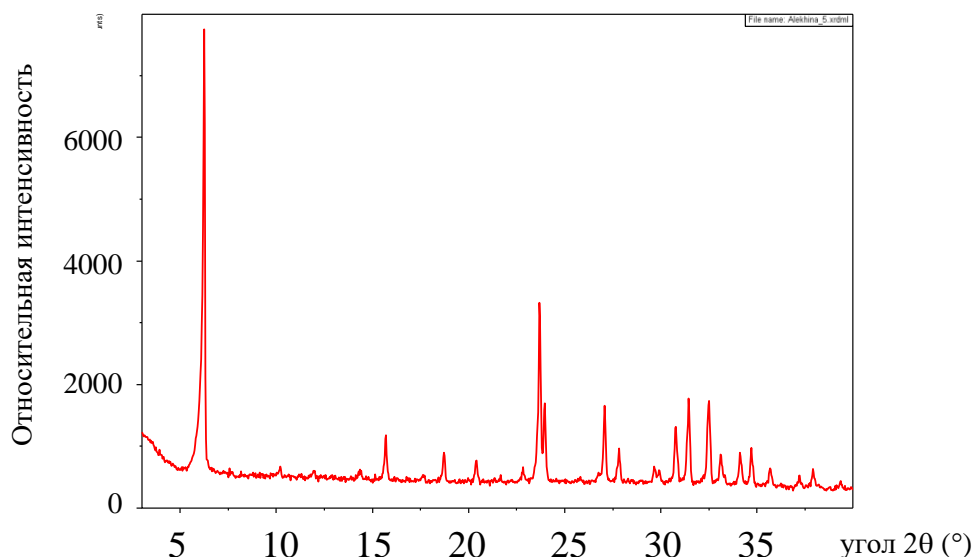


Рисунок 70. Дифрактограмма образца Ag/NaY (УЗ/Н₂О)

Так, из-за изменений в распределении зарядов и электростатических полей, которые происходят при ионном обмене ионов натрия на ионы серебра, интенсивность характеристических пиков снижается относительно исходного NaY.

На дифрактограммах модифицированных образцов цеолитов (Рисунки 69 и 70) присутствует новый пик в области углов $2\theta \sim 37^\circ$, аналогичный пик наблюдали в работе [136] для образцов цеолитов типа Y, модифицированных наночастицами серебра. Этот пик может быть отнесен к металлическому серебру (в соответствии со стандартной дифракционной картиной серебра NO.41-1402). Таким образом, сопоставляя данные рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии, можно сделать вывод, что происходит формирование наночастиц серебра.

Кроме того, двойной пик для образца, восстановленного в органической среде в этой области, свидетельствует о наличии как металлического, так и оксида серебра (Ag₂O). Наличие окисленной фазы может быть связано [136] с тем, что в присутствии изопропилового спирта образуются более крупные радикалы, доступ которых в некоторые поры цеолита затруднен и происходит неполное восстановление нанесенного серебра.

Дифрактограмма для образца, который подвергся взаимодействию с обратномцеллярным раствором наночастиц серебра представлен на рисунке 71.

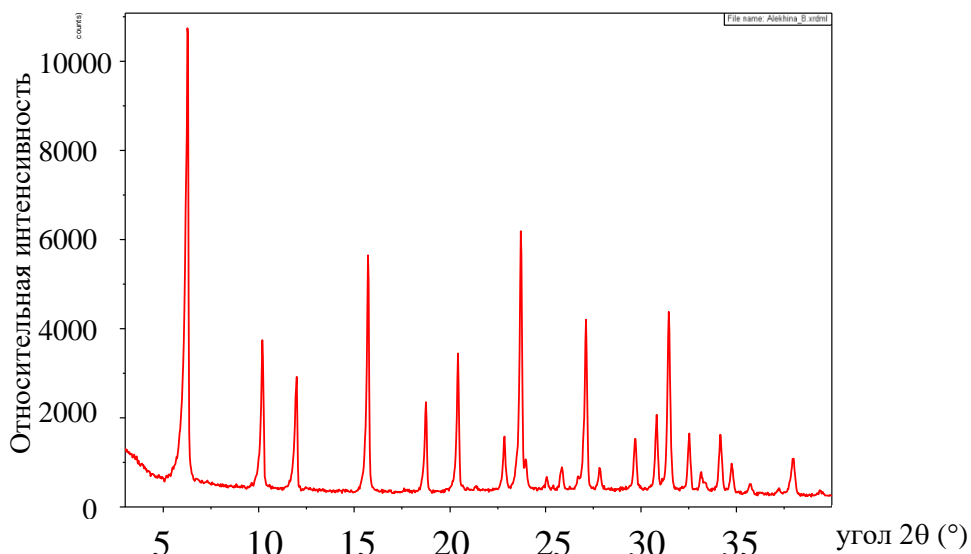


Рисунок 71. Дифрактограмма образца Ag/NaY 2

Модифицирование цеолита NaY раствором ОМР НЧ Ag не изменяет структуру цеолита, интенсивность и положение характеристических пиков сохраняется, относительно исходного. Серебро было обнаружено в металлическом виде.

Таким образом, модифицирование высококремнистых цеолитов переходными металлами позволяет повысить сорбционные емкости, как по кислороду, так и по аргону. Однако в случае серебра интенсивность возрастания емкости по аргону превышает интенсивность возрастания емкости по кислороду, что в итоге приводит к преимущественно селективной адсорбции аргона с коэффициентом разделения 1,5-1,6.

4.4. Углеродные сорбенты

4.4.1. Промышленные марки АУ и УМС

Разделение воздуха на углеродных молекулярных ситах основано на различие в скорости адсорбции компонентов воздуха: азота и кислорода. При сравнении кинетических кривых адсорбции (Рисунки 72 - 74) на образцах можно заметить, что на УМС (Япония) с размером пор порядка 4 Å скорость отработки по макрокомпонентам воздуха различна.

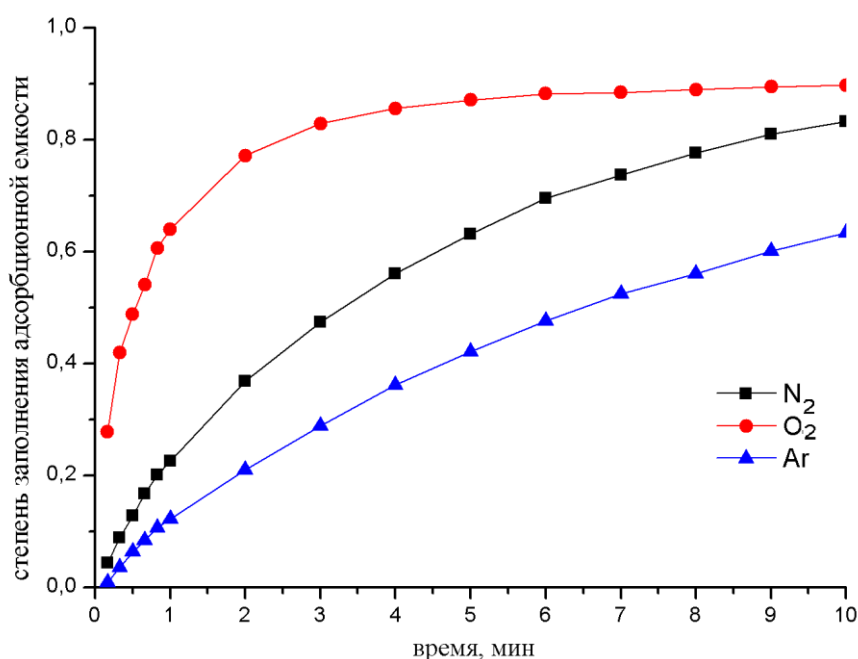


Рисунок 72. Кинетические кривые адсорбции газов на УМС (Япония)

Наибольшая скорость отработки адсорбционной емкости для УМС у кислорода, однако, за 4 мин по кислороду отрабатывается только 83 % равновесной емкости. Адсорбционная емкость по азоту и аргону за это время была отработана на 57 и 37 %, соответственно.

В случае адсорбции на активированном угле марки СКТ (Рисунок 73), адсорбционная емкость угля достаточно быстро (~4 мин) отрабатывается по азоту, а по аргону и кислороду скорости отработки адсорбционной емкости

существенно ниже в этом временном диапазоне и практически не отличаются между собой.

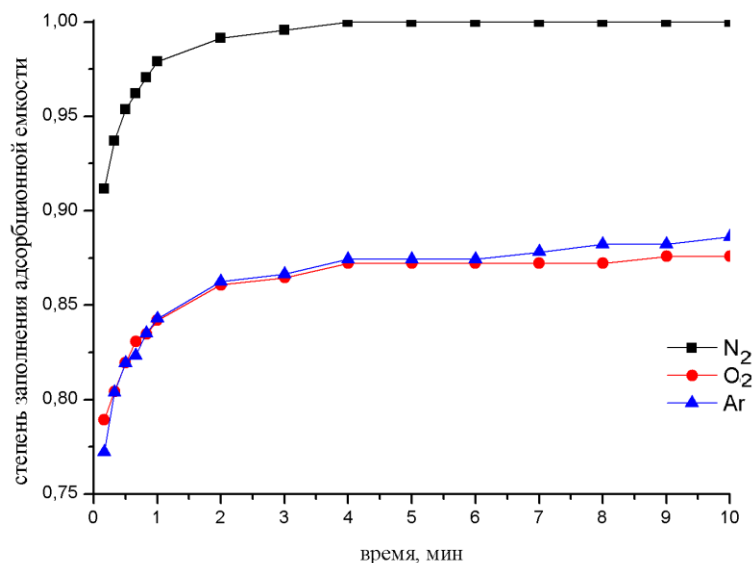


Рисунок 73. Кинетические кривые адсорбции газов на СКТ

Наиболее четкое разделение по скоростям отработки адсорбционной емкости наблюдали на образце активированного угля марки ФАС (Рисунок 74). Наибольшая скорость отработки адсорбционной емкости угля ФАС у азота, однако, сравнивая с углем СКТ, за 4 мин по азоту обрабатывается только 96 % емкости ФАС. Адсорбционная емкость по кислороду и аргону за это время была отработана на 87 и 92 %, соответственно.

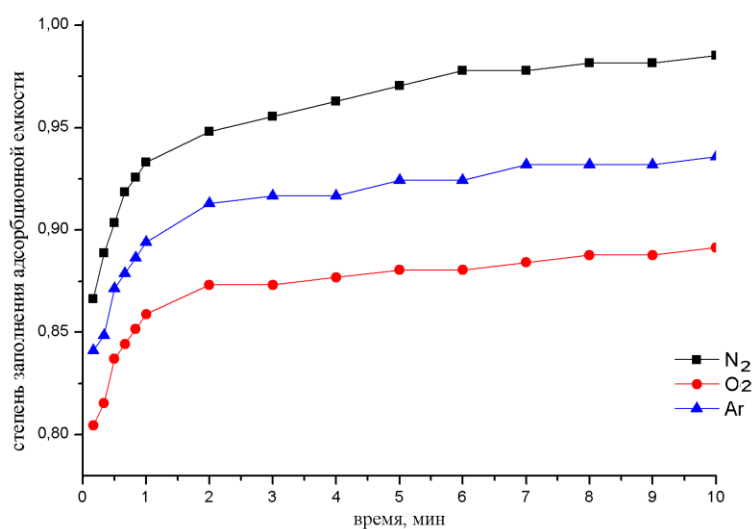


Рисунок 74. Кинетические кривые адсорбции газов на ФАС

На основании кинетических кривых адсорбции были рассчитаны равновесные емкости адсорбентов по азоту, кислороду и аргону, которые представлены в таблице 54.

Таблица 54. Адсорбционные характеристики на углеродных сорбентах

Образец	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г			Коэффициент разделения Ar /O ₂
	N ₂	Ar	O ₂	
УМС	7,97	8,12	8,41	1,0
СКТ	6,71	7,23	7,17	1,0
ФАС	8,05	7,95	8,27	1,0

Из данных таблицы видно, что из представленных материалов все образцы не обладают селективностью в отношении аргона или кислорода. Однако, основываясь на различиях в скорости адсорбции компонентов воздуха на углеродных сорбентах, возможно получить материал, обладающий большей селективностью к кислороду или аргону.

4.4.2. Композитные сорбенты - аэрогели, модифицированные углеродными нанотрубками

Аэрогель состоит из индивидуальных наноразмерных частиц или глобул, которые образуют сложную трехмерную структуру. Распространены аэрогели на основе аморфного диоксида кремния, глинозёмов, а также оксидов хрома и олова, получены аэрогели на основе углерода. Адсорбционные свойства по аргону и кислороду были исследованы на двух видах аэрогелей: на основе диоксида кремния и на основе альгината кальция.

Изотермы адсорбции азота при 77К на образцах аэрогелей (на основе альгинатов кальция и на основе диоксида кремния) с многослойными углеродными нанотрубками, вне зависимости от процентного содержания МУНТ, соответствуют микро-мезопористым материалам (Рисунки 75 и 76).

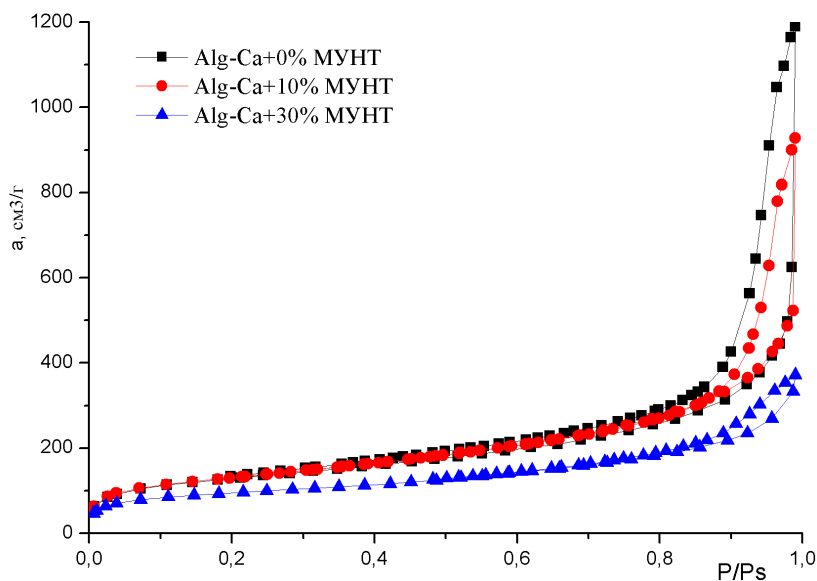


Рисунок 75. Изотерма адсорбции азота при 77 К на образцах аэрогеля на основе альгинатов кальция с МУНТ

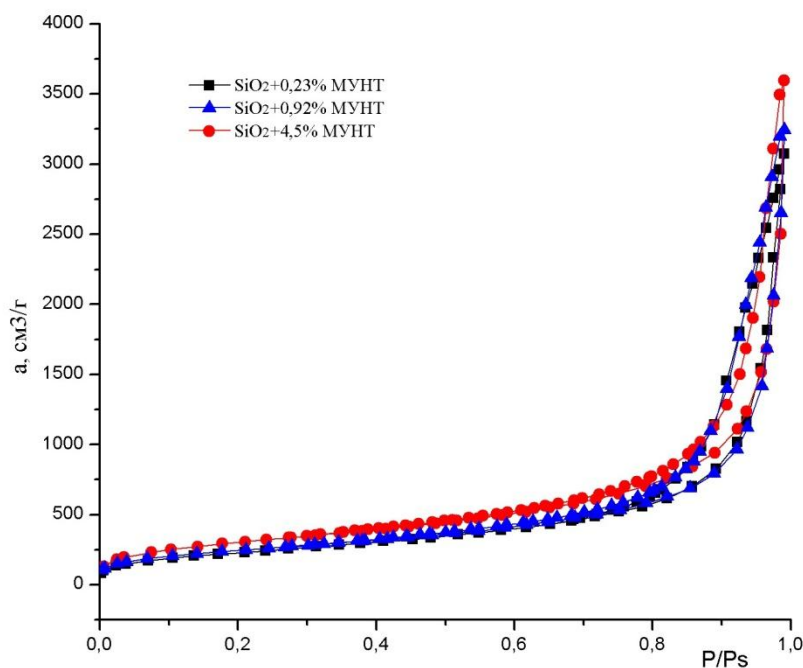


Рисунок 76. Изотермы адсорбции азота при 77 К на аэрогеле на основе диоксида кремния с МУНТ

В таблице 55 приведены структурно-энергетические характеристики образцов аэрогелей с углеродными нанотрубками.

Таблица 55. Структурно-энергетические характеристики образцов

Образец	$S_{уд}(БЭТ),$ $м^2/г$	$E_0,$ $кДж/моль$	$W_0(по Д-Р),$ $см^3/г$	$V_s(по Д-Р),$ $см^3/г$	$\Gamma_{ср},$ нм
Alg-Ca+0 % МУНТ*	449,0	8,81	0,21	1,84	33,34
Alg-Ca+10 % МУНТ	459,0	9,09	0,21	1,44	3,07
Alg-Ca+30 % МУНТ	317,0	9,57	0,15	0,58	4,33
SiO ₂ +0,23 % МУНТ	849,4	9,66	0,33	4,75	20,57
SiO ₂ +0,92 % МУНТ	886,3	8,57	0,38	5,01	24,85
SiO ₂ +4,5 % МУНТ	1097,1	9,62	0,43	5,56	10,46

* концентрация относительно сухого компонента (аэрогеля)

Анализируя структурно-энергетические характеристики образцов аэрогелей с углеродными нанотрубками, можно сделать вывод о том, что при введении МУНТ в структуру аэрогелей происходило небольшое увеличение значений E_0 и возрастала удельная поверхность образцов. У образца Alg-Ca+10% МУНТ не изменилось значение объема микропор, но снизился V_s по сравнению с исходным. Это говорит о сорбции МУНТ в пространстве мезопор, которая привела к существенному (в 10 раз) снижению среднего радиуса пор. У образца Alg-Ca+30 % МУНТ снизились и W_0 , и V_s , что говорит о проникновении МУНТ в микропоры.

Для композитов аэрогеля на основе SiO₂ + МУНТ наблюдали рост объема микропор и сорбирующих пор с увеличением содержания МУНТ в образце.

Кинетические кривые адсорбции макрокомпонентов воздуха на образцах аэрогелей с МУНТ приведены на рисунках 77 - 79.

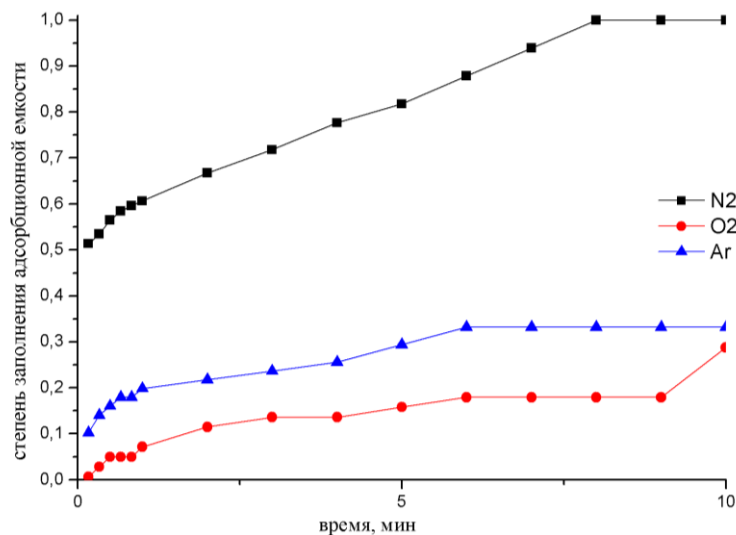


Рисунок 77. Кинетические кривые адсорбции по газам на образце Alg-Ca+0% МУНТ

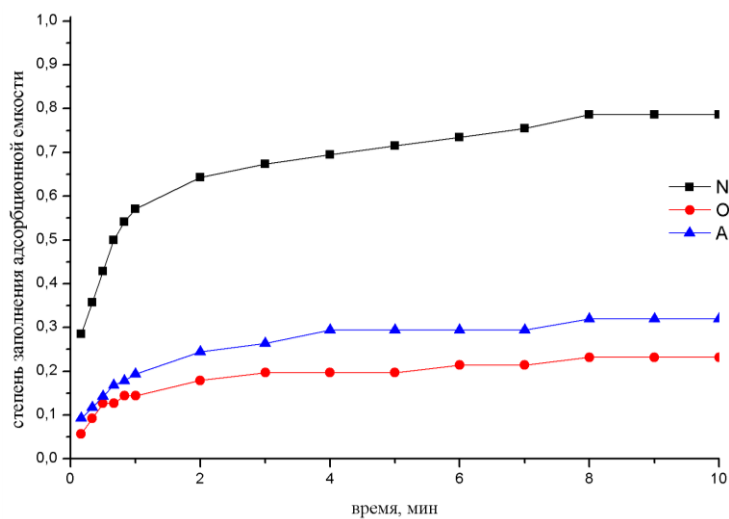


Рисунок 78. Кинетические кривые адсорбции по газам на образце Alg-Ca+10% МУНТ

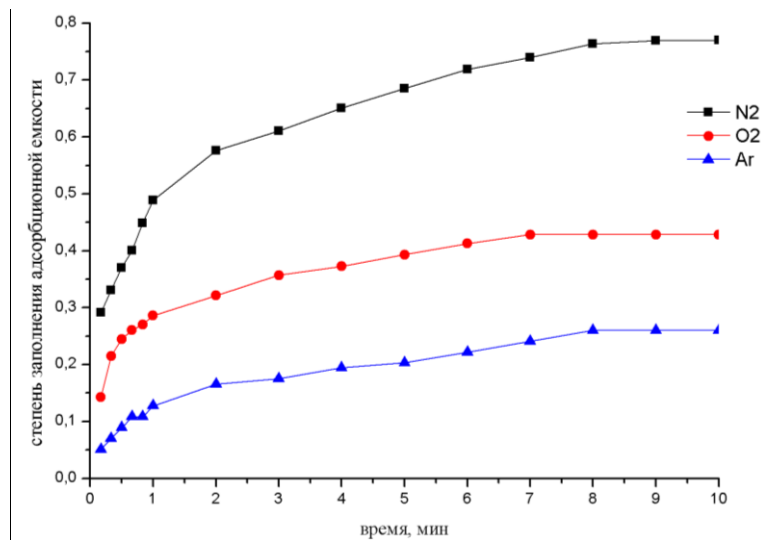


Рисунок 79. Кинетические кривые адсорбции по газам на образце Alg-Ca+30% МУНТ

Как следует из рисунков, наибольшей скоростью отработки адсорбционной емкости всех образцов обладал азот. На исходном Alg-Ca+0% МУНТ и образце Alg-Ca+10% МУНТ с большей скоростью сорбировался аргон, по сравнению с кислородом; а на образце Alg-Ca+30% МУНТ наоборот кислород сорбировался с большей скоростью, чем аргон.

В таблице 56 приведены значения равновесных емкостей по адсорбатам, рассчитанные по кинетическим кривым.

Таблица 56. Адсорбционные характеристики образцов альгинатов

Образец	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г			К-т разделения Ar/O ₂
	N ₂	Ar	O ₂	
Alg-Ca+0% МУНТ	6,62	20,87	19,92	1,1
Alg-Ca+10% МУНТ	6,55	20,38	25,93	0,8
Alg-Ca+30% МУНТ	4,51	18,51	9,28	2,0

Все образцы характеризуются низкой емкостью по азоту (Таблица 56). У исходного Alg-Ca+0% МУНТ величины равновесной адсорбции кислорода и аргона были близки, но некоторую селективность по аргону этот образец проявил. При увеличении содержания МУНТ до 10 % равновесная емкость по кислороду была больше, чем по аргону, а при содержании 30% МУНТ образец проявил 2-х кратное превышение емкости по аргону по сравнению с кислородом, коэффициент разделения составил 2,0.

На рисунках 80 - 82 приведены кинетические кривые адсорбции макрокомпонентов воздуха на композитах SiO₂+МУНТ.

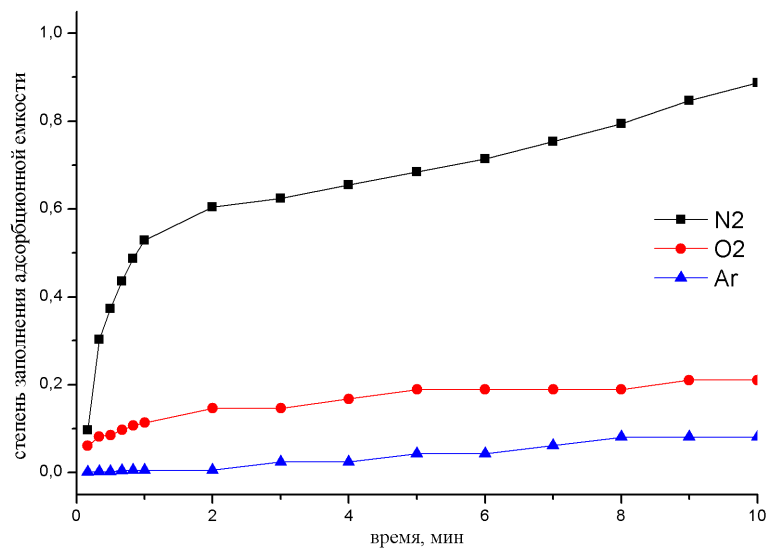


Рисунок 80. Кинетические кривые адсорбции газов на $\text{SiO}_2+0,23\%$ МУНТ

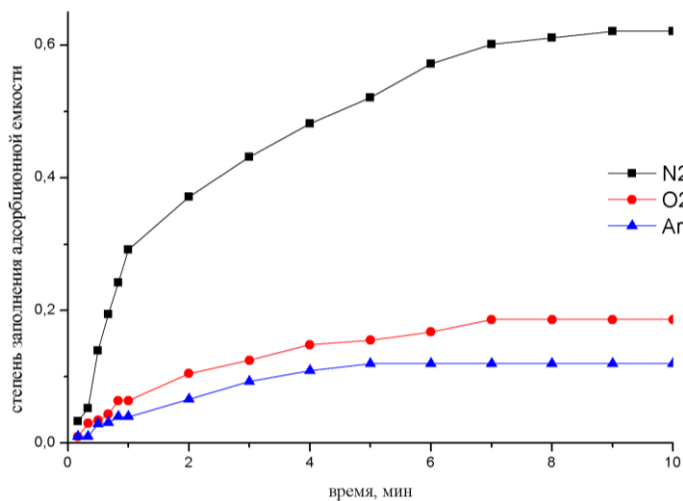


Рисунок 81. Кинетические кривые адсорбции газов на $\text{SiO}_2+0,92\%$ МУНТ

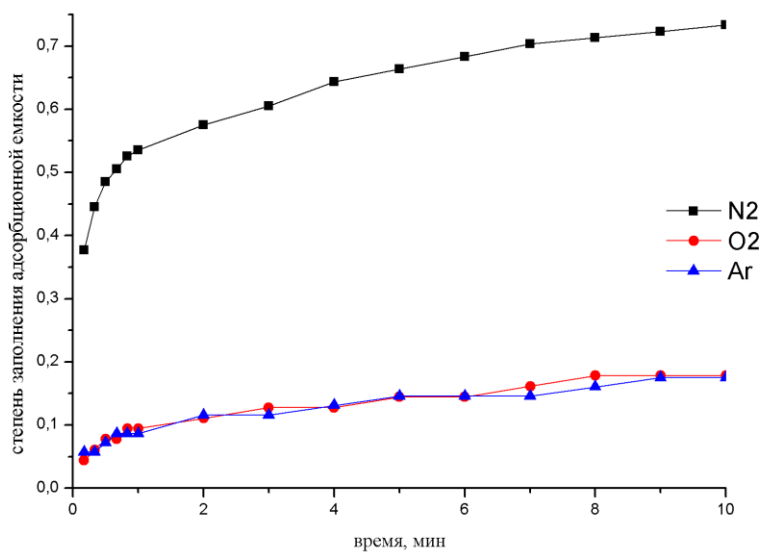


Рисунок 82. Кинетические кривые адсорбции газов на $\text{SiO}_2+4,5\%$ МУНТ

Основываясь на рисунках 80 - 82, можно говорить о том, что введением МУНТ в пористую структуру аэрогеля на основе диоксида кремния сначала получили адсорбент, на котором азот, кислород и аргон сорбировались с различными скоростями (образец $\text{SiO}_2+0,23\%$ МУНТ), но затем, по мере увеличения содержания МУНТ в образцах от 0,92 до 4,5 %, произошло выравнивание скоростей сорбции кислорода и аргона с сохранением высокой скорости сорбции азота.

Адсорбционные характеристики образцов $\text{SiO}_2 + \text{МУНТ}$ представлены в таблице 57.

Таблица 57. Адсорбционные характеристики образцов

Образец	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г			Коэффициент разделения Ar/O ₂
	N ₂	Ar	O ₂	
SiO ₂ +0,23%МУНТ	1,75	9,83	8,28	1,2
SiO ₂ +0,92%МУНТ	1,14	8,00	6,26	1,3
SiO ₂ +4,5%МУНТ	1,18	7,57	6,68	1,1

Как видно из таблицы 57, добавка 0,23% МУНТ к аэрогелю на основе диоксида кремния привела к появлению селективности к аргону. Наибольший коэффициент разделения смеси аргон-кислород наблюдали у образца с содержанием МУНТ 0,92%, которому соответствует наименьшая характеристическая энергия (Таблица 57).

Как следует из литературных данных [147; 148], углеродные нанотрубки внедряются в пространство пор аэрогеля и не оказывают влияния друг на друга, при этом можно говорить об аддитивности дисперсионных взаимодействий. Центрами адсорбции предположительно, могут быть поры между углеродными нанотрубками, внешняя и внутренняя поверхность нанотрубок [147]. Анализ литературных данных [148] указывает на отсутствие хемосорбции и диссоциативной сорбции O₂ поверхностью нанотрубок. Сорбция кислорода на

графитовой поверхности обусловлена исключительно ван-дер-ваальсовым взаимодействием. В случае многослойных углеродных нанотрубок основным центром сорбции является внешняя поверхность.

Выводы из раздела:

Исследование по влиянию модифицирования адсорбентов с целью получения селективного к аргону адсорбента показало, что коэффициент разделения в общем случае коррелирует с минимальной характеристической энергией адсорбции, однако не является единственным определяющим фактором. Для создания энергетически однородной поверхности требовалось удалить активные центры сорбции кислорода, такие как катионы металлов, либо экранировать их наночастицами металлов или углеродными нанотрубками. Модифицирование монтмориллонита методом пилларирования привело к повышению селективности полученных адсорбентов по аргону. Однако поскольку глина является природным материалом и отличается непостоянством состава частиц, в первую очередь набором обменных катионов, то наблюдается разброс по сорбционным свойствам образцов, что ограничивает возможность применения монтмориллонита в качестве промышленного адсорбента. Наибольшую селективность к аргону наблюдали у серебросодержащих образцов цеолитов, полученных двумя методами: взаимодействием с обратноицеллярным раствором и ионным обменом с последующим восстановлением.

Глава 5. Первичный выбор адсорбента для второй ступени установки PSA разделения воздуха с получением чистого кислорода

Предполагаемая технологическая схема двухстадийного процесса PSA для получения чистого кислорода представлена на рисунке 83.

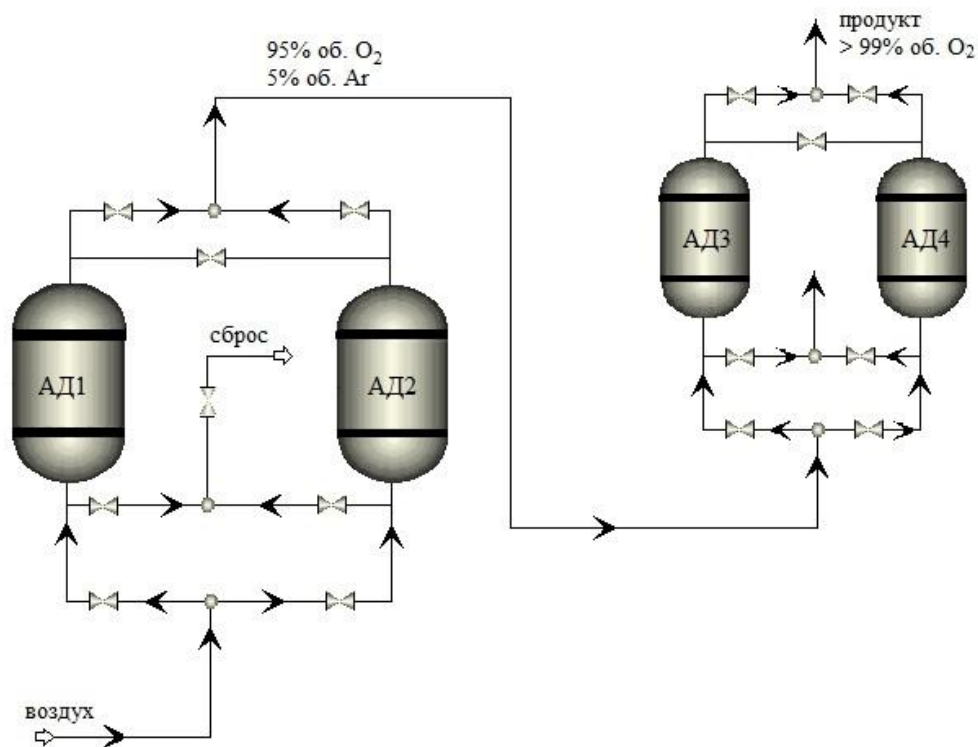


Рисунок 83. Схема двухстадийного PSA процесса для получения чистого кислорода

Получение кислорода планируется в две ступени: на первой ступени – удаление из воздушной среды азота, на второй – удаление аргона. Первая ступень представляет собой два адсорбера, заполненные цеолитом типа X или LSX. На первом шаге очищенный и осушенный атмосферный воздух под давлением 6 – 6,2 ата поступает в адсорбер АД₁, где происходит поглощение азота, в это время в адсорбере АД₂ происходит регенерация адсорбента. Регенерация слоя адсорбента осуществляется сбросом давления в колонне с последующей продувкой кислородообогащенным потоком из адсорбера АД₁ в противоточном режиме.

Кислородобогащенный поток, полученный на 1 ступени, поступает в адсорбер АД₃, заполненный адсорбентом, селективным к аргону. По мере того как смесь проходит через колонну, аргон адсорбируется в слое. На выходе из АД₃ продуцируется кислород с концентрацией выше 99,9 об.%, часть которого направляется на продувку адсорбера АД₄ (и, возможно, адсорберов первой ступени АД₁ и АД₂) во время регенерации.

Исходные данные для проектирования 2-ой ступени установки¹²:

- состав смеси, поступающей на разделение во 2-ую ступень установки: кислород 95 об. %, аргон 5 об. %;
- температура 20-25 °С;
- давление (избыточное) на стадии продуцирования 0,52 МПа с учетом потерь.
- давление на стадии регенерации адсорбента 0,1 МПа.

Циклограмма работы второй ступени установки представлена на рисунке 84.

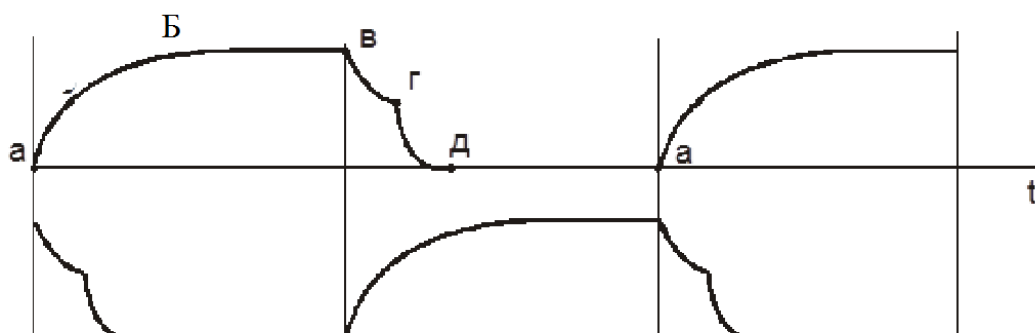


Рисунок 84. Циклограмма работы 2-ой ступени установки

Цикл работы каждого адсорбера включает стадию АВ противоточного заполнения адсорбера, стадию ВВ – продуцирования, ВГ – прямоточного перепуска, ГД – сброса, ДА – обратной продувки.

Только на двух стадиях (продуцирования кислорода ВВ и обратной продувки ДА) давление постоянно. На остальных оно возрастает или убывает с течением времени. В результате перепусков в процессе складываются такие

¹² Автор благодарит проф. Ю.И. Шумяцкого за помощь при проведении расчетов

балансы давлений на стадиях: $P_B = P_{\max}$, $P_B = P_B$, $P_D = P_{\min}$, $P_A = P_D$.

В этих уравнениях P_{\max} и P_{\min} – самое высокое и самое низкое давление процесса.

В качестве возможного адсорбента рассмотрим все исследованные в работе образцы адсорбентов с повышенной селективностью по аргону (Таблица 58). Здесь коэффициент разделения смеси Ar-O₂ рассчитан как соотношение равновесных величин адсорбции аргона и кислорода.

Таблица 58. Равновесная адсорбция кислорода и аргона на исследованных адсорбентах

№ п.п.	Адсорбент	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения смеси Ar-O ₂
		кислород	аргон	
1	ЦВМ	3,00	3,62	1,2
2	Al-PILC № 4 (табл.36)	4,04	6,27	1,6
3	Ag/NaY 2	1,61	2,64	1,6
4	Co/ZSM-5	7,50	9,40	1,3
5	Ag/NaY(УЗ/ИПС)I	5,60	8,20	1,5
6	Alg 1% + 30 % МУНТ	9,28	18,50	2,0
7	SiO ₂ + 0,08 % МУНТ	6,26	8,00	1,3

Изотермы избыточной адсорбции кислорода и аргона на исследованных образцах при значениях давления выше атмосферного не определяли. Изотермы избыточной адсорбции компонентов воздуха имеют экстремальную форму, максимум которых лежит за пределами 0,6 МПа. Для практических расчетов наличие экстремумов не имеет значения, так как интервал парциальных давлений кислорода и аргона в проектируемом процессе PSA лежит значительно левее экстремума и можно говорить о линейности изотерм адсорбции.

Предположим, по аналогии с нашими данными, полученными при адсорбции кислорода и аргона на цеолитах CaA, NaX и NaY (Рисунок 85), и имеющимися литературными данными [149-151] для подобных систем, что

изотермы избыточной адсорбции кислорода и аргона на всех образцах в заданной области давлений являются линейными и описываются уравнением Генри.

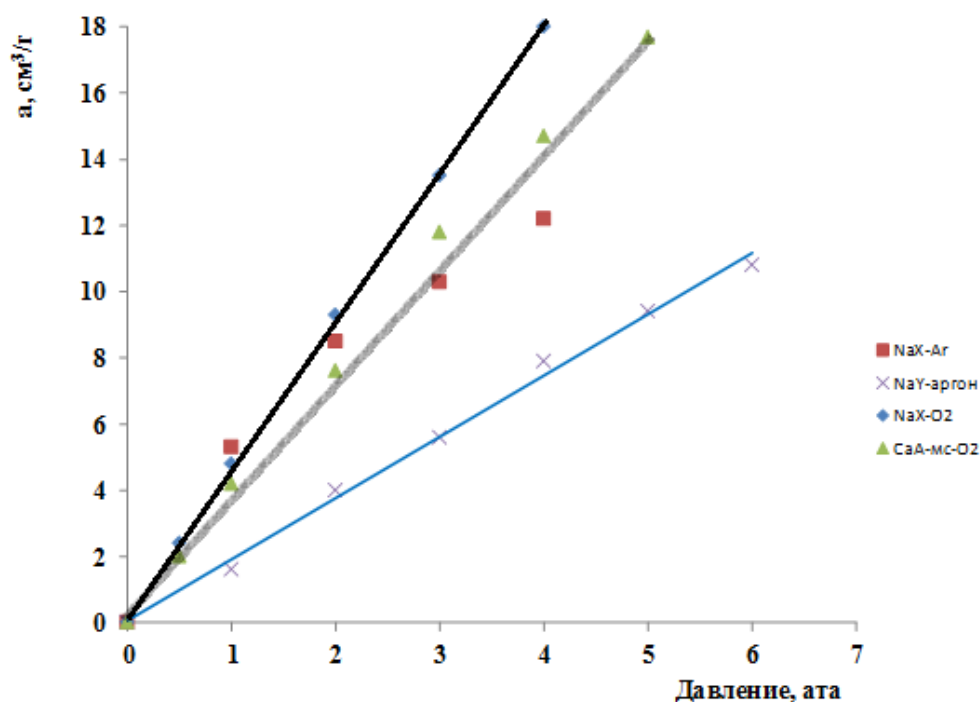


Рисунок 85. Изотермы избыточной адсорбции кислорода и аргона на цеолитах CaA, NaX и NaY при 20 °C [16; 152].

Если изотермы индивидуальной адсорбции компонентов смеси описываются уравнениями Генри, то адсорбцию каждого из них считают независимой от адсорбции других присутствующих компонентов. Это разумное допущение, так как в области Генри степень заполнения адсорбционного пространства невелика (~ 1% и менее) и адсорбирующиеся вещества не вытесняют друг друга [153].

Были определены коэффициенты Генри для всех исследованных образцов и газовой смеси состава: O₂ – 95 об. %, Ar – 5 об. %. При давлении (абсолютном) на стадии продуцирования 0,62 МПа парциальные давления компонентов в этой смеси равны: кислород – 0,59 МПа; аргон – 0,03 МПа.

Далее провели экстраполяцию изотерм адсорбции кислорода на образцах, перечисленных в таблице 58, в область давлений до 0,62 МПа. Для расчета величин равновесной адсорбции компонентов разделяемой смеси использовали

примерные значения величин избыточной адсорбции, определенные экстраполяцией изотерм адсорбции кислорода и аргона. Они приведены в таблице 59.

Таблица 59. Адсорбция кислорода и аргона на исследованных адсорбентах при значениях их парциальных давлений в смеси кислород-аргон

№ п.п.	Адсорбент	Равновесная адсорбция O ₂ при 25 °С и 0,59 МПа, см ³ /г	Равновесная адсорбция Ar при 25 °С и 0,03 МПа, см ³ /г
1	ЦВМ	18	1
2	Al-PILC № 4 (табл.36)	24	1
3	Ag/NaY 2	10	2
4	Co/ZSM-5	44	3
5	Ag/NaY(УЗ/ИПС)I	33	2
6	Alg-Ca+30% МУНТ	55	3
7	SiO ₂ + 0,08 % МУНТ	37	6

Значения насыпной плотности всех образцов были определены после их дегидратации, они приведены в таблице 60. Для описания адсорбции компонента смеси использовали понятие коэффициента распределения K_i . Оно не связано с жесткой физико-химической трактовкой, характерной для коэффициента Генри, но выполняет многие функции этого коэффициента [153]. По допущению, приняли, что $K_i = G_i$. Так как коэффициент распределения несильно, но меняется с изменением давления, то в обозначении коэффициента распределения будет проставлен подстрочный индекс, указывающий на стадию, т.е. на давление. Например, K_B и K_D .

Значения коэффициентов распределения аргона и кислорода определяли согласно формуле: $K = a/c$, где a – величина равновесной адсорбции аргона или кислорода на образце при соответствующем значении парциального давления; c – концентрация аргона или кислорода в смеси. Коэффициенты распределения кислорода и аргона при 0,62 МПа (K_B) и 0,1 МПа для всех образцов представлены в таблице 60.

Таблица 60. Коэффициенты распределения кислорода и аргона при 0,62 МПа (K_B) и 0,1 МПа (K_D) для всех полученных образцов

№ п.п.	Адсорбент	Насыпная плотность, г/см ³	Коэф. распределения Ar, м ³ /м ³		$K_D(\text{Ar})/K_B(\text{Ar})$
			0,62 МПа	0,1 МПа	
			K_B	K_D	
1	ЦВМ	0,60	11,9	2,2	0,2
2	Al-PILC №4 (табл. 36)	0,65	26,0	4,0	0,1
3	Ag/NaY 2	0,82	16,2	2,2	0,1
4	Co/ZSM-5	0,60	35,8	5,6	0,2
5	Ag/NaY(УЗ/ИПС)I	0,82	48,9	6,7	0,1
6	Alg-Ca+30% МУНТ	0,04	4,8	0,2	0,2
7	SiO ₂ +0,08% МУНТ	0,10	4,0	0,8	0,2

Приведем пример расчета значений K_B аргона при его адсорбции на цеолите ЦВМ. При давлении на стадии продуцирования 0,62 МПа парциальное давление аргона составит 0,03 МПа. Концентрация аргона в смеси - 5 об. %. Выразим концентрацию аргона в более удобной размерности:

$$c_{\text{Ar}} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1,78 \cdot 10^3 = 0,09 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3, \quad (17)$$

где $1,78 \text{ кг/м}^3$ – плотность аргона при нормальных условиях.

Равновесная адсорбция аргона на ЦВМ при 0,03 МПа составит $1 \text{ см}^3/\text{г}$ ($1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{г}$) или:

$$1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,78 \cdot 10^3 \cdot 0,6 \cdot 10^6 = 1,07 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3; \quad (18)$$

где $0,6 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$ – насыпная плотность цеолита ЦВМ (Таблица 60).

Отсюда коэффициент распределения аргона на стадии продуцирования:

$$K_B(\text{Ar}) = 1,07 \cdot 10^3 / 0,09 \cdot 10^3 = 11,9. \quad (19)$$

При расчете K_D аргона и кислорода на стадии обратной продувки ДА (0,1 МПа) использовали значения величины адсорбции при 100 %-ной концентрации аргона и кислорода.

Сопоставляя данные таблицы 60, можно сделать вывод, что наименьшее количество адсорбента в адсорбере потребуется для образца, имеющего самое высокое значение $K_B(\text{Ar})$, т.е. для Ag/NaY(УЗ/ИПС)I.

Самые низкие потери кислорода на обратную продувку в адсорбере объемом 1 м^3 будут иметь место в случае образца с минимальным значением $K_D(\text{Ar})$ – образец Alg-Ca+30% МУНТ. Отношение $K_D(\text{Ar})/ K_B(\text{Ar})$ дает оценку расхода кислорода на обратную продувку с учетом объема адсорбера. Минимальный расход для образцов Al-PILC №4, Ag/NaY 2 и Ag/NaY(УЗ/ИПС)I. Поэтому по предварительному анализу лучшим образцом адсорбента для второй ступени установки PSA является Ag/NaY(УЗ/ИПС)I.

Глава 6. Основные результаты работы и выводы

1. Методами планирования эксперимента разработана методика предварительной термической активации цеолитов типа X для разделения воздуха методом КБА с получением кислородобогащенного потока, и определена комбинация значений факторов, обеспечивающих получение наибольшего значения коэффициента разделения смеси азот-кислород: температура процесса 400 °С, скорость нагрева – 3,5 град/мин, содержание CO₂ в продувочном газе – 2 об. %, удельный объем пропущенного азота – $0,59 \cdot 10^{-3}$ л азота/л цеолита.

Значение коэффициента разделения, рассчитанное как соотношение равновесных емкостей адсорбентов по азоту и кислороду, составило 3,5, в отличие от 2,2 для не модифицированного образца.

2. Установлено, что значение коэффициента разделения наиболее чувствительно к изменению количества CO₂ в продувочном газе (азоте). Цеолиты типа X, активированные в присутствии диоксида углерода в продувочном газе, обладают повышенной адсорбционной активностью по отношению к азоту, благодаря образованию бикарбонатных структур внутри больших полостей цеолита X, способствующих повышению содержания центров сорбции молекул азота.

3. Методами планирования эксперимента выявлены наиболее значимые факторы (среди условий модифицирования), влияющие на селективность по отношению к аргону, и оптимизированы условия модифицирования для получения адсорбента, обладающего наибольшим значением коэффициента разделения смеси аргон-кислород: соотношение $Al^{3+}/OH^{-} = 1:2,4$; температура ионного обмена 25 °С; температура сушки 85 °С, температура прокаливания 550 °С. Наибольшее значение коэффициента разделения для Al-PILC составило 1,6.

4. Модифицированием высококремнистых цеолитов (типов Y и ZSM-5) наночастицами (НЧ) переходных металлов получены адсорбенты с повышенной селективностью в системе аргон-кислород. Установлено, что наибольшей селективностью в отношении аргона обладали образцы цеолитов NaY с наночастицами серебра, полученные двумя способами: модифицированием путем взаимодействия с ОМР НЧ Ag и модифицированием ионным обменом с раствором AgNO_3 с последующим восстановлением в изопропиловом спирте под действием ультразвука (коэффициенты разделения 1,6 и 1,5, соответственно).

5. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что в цеолитах, модифицированных ионами серебра с последующим восстановлением в изопропиловом спирте ультразвуком до НЧ, находятся наночастицы серебра сферической формы со средним размером 3-5 нм.

6. Установлено, что аэрогели на основе диоксида кремния и альгината кальция, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками, обладают селективностью в отношении аргона. Коэффициент разделения Ar/O_2 на композите аэрогеля на основе альгината кальция, содержащем 30% МУНТ составил 2,0.

7. На основе полученных результатов предложена двухступенчатая схема установки получения кислорода с чистотой 99% и более и осуществлен предварительный отбор адсорбентов для удаления аргона из его смеси с кислородом на 2-ой ступени.

Список литературы

1. Бекман И.Н. Мембраны в медицине [Электронный ресурс] // Курс лекций. М.:МГУ им. М.В. Ломоносова.
URL: <http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.files/medmemb2.pdf>
(дата обращения: 05.03.2015).
2. Глизманенко Д.Л. Получение кислорода: 5-е изд.– М.: Химия, 1972. 751 с.
3. William T. K. Cycle to produce low purity oxygen / Патент США № 4704148. 1987
4. Исмагилов Ф.Р. Меренкова Н.П., Никонов В.П. Мембранное разделение воздуха и перспективы его применения. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1990. С. 48.
5. Чекалов Л.Н., Галакин О.Г. Диффузионные способы газоразделения на полимерных мембранах. – М.: ЦИНТИ Химнефтемаш, 1976. С. 34
6. Тиракьян А.С., Макаренко С.Ф., Костров Ю.А. Разделение газовых смесей с помощью мембран из полых волокон // Химволокно. 1988. С. 26.
7. Японская заявка 6340704, МКИ СОІВ13/02. Непрерывно действующая мембранная установка для получения обогащенного кислородом воздуха. Йокои Комэи, К.К. Анрецуто.
8. Бриман И.М., Лейтес И.Л. Эксергетический анализ технологических схем мембранного разделения газовых смесей // Технология химической промышленности. 1988. № 8. С. 462 – 466.
9. Мищенко М.В., Маслов В.А., Дзюбенко О.Л. Повышение экономической эффективности процессов топливных теплоэнергетических установок путем обогащения технологического воздуха кислородом // Современные научные исследования и инновации. 2011. № 7.
URL: <http://web.snauka.ru/issues/2011/11/5024> (дата обращения: 19.02.2015).
10. Cramer R.L. Oxygen generation system / Патент США № 3898047, 1973
11. Киселев С.В. Разработка сорбционного процесса обогащения воздуха с использованием переносчиков кислорода: дис.... канд.техн.наук. – М. Казань, 1990, С. 47-48.

12. George B.H. Apparatus for preparing oxygen from air / Патент США № 3687634, 1972.
13. Казакова А.А., Никифоров Ю.В. Роль скорости массопередачи на характеристики АВРУ (КБА) для получения азота // Тезисы доклада МНУ в честь 90 летия со дня основания кафедры «Холодильная, криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения» МГТУ им. Н. Э. Баумана (Москва, 8 ноября 2010) – Москва, 2010. С. 16-17.
14. Шумяцкий Ю.И. Типы и принципы организации безнагревных адсорбционных процессов очистки и разделения газовых смесей // Хим. пром. 1989. №8. С. 586-590.
15. Шумяцкий Ю.И. Адсорбционный процесс как единое целое // Хим. пром. 1988. №8. С. 490-493.
16. Алёхина М.Б., Конькова Т.В. Цеолиты для адсорбционных генераторов кислорода // Вестник ВГУ. 2011. №2. С. 67-74.
17. Skarstrom C. W. Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption, патент 2944627 США, 1960.
18. http://o2life.com.ua/index.php?do=static&page=princip_raboi (дата обращения: 05.05.2015).
19. Ruthven D.M. Zeolites as Selective Adsorbents // Chemical Engineering Progress. 1988. Vol.84. № 2. P. 42-50.
20. Ruthven D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. - N.Y: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.
21. Zhang X. et al. Removal of O₂ from C₂H₄/O₂ mixture by adsorption // Petrochemical Technology. 1998. Vol. 27. №1. P. 8-12.
22. Акулов А.К. Особенности процессов в установках адсорбционного разделения воздуха // Технические газы. 2006. № 6. С. 39-42.
23. Lemcoff N.O., Gmelin R.C. Pressure swing adsorption method for separating gaseous mixtures / Патент EP 0462778, 1990
24. Gemba T., Tamaru T., Matsuura T. Process for separating nitrogen gas by pressure swing adsorption system / Патент США № 4925461, 1989.

25. Rege S.U., Yang R.T. Kinetic separation of oxygen and argon using molecular sieve carbon // *Adsorption*. 2000. Vol.6 № 1. P. 15-22.
26. Mohamed S.A.B. Pressure swing adsorption method for production of an oxygen-enriched gas / Патент США № 6475265, 2002.
27. Leavitt F. W. Duplex adsorption process / Патент США № 5085674, 1992.
28. Такааки Т. Concentration of krypton in gas mixture of oxygen and nitrogen by pressure-swing adsorption / Патент Япония № 09308811, 1997.
29. Castle W.F. *Procedes commerciaux de separation des gaz de l'air* // *Bull. Instr. Int. froid*. 1999. V. 79. № 5. P. 4-20.
30. Алехина, М. Б. Промышленные адсорбенты: учебное пособие / Алехина, М. Б. - РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 115 с. : ил. - Библиогр.: с. 113-115.
31. Серых А.И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов: дис... док. хим. наук. М., 2014. С. 12-34.
32. Loewenstein W. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates // *American Mineralogist*. 1954. Vol. 39. №1. P. 92-96.
33. Анищик В.М. и др. Наноматериалы и нанотехнологии [под редакцией Борисенко В.Е., Толочко Н.К.]. Минск: Изд.дом БГУ, 2008. 375 с.
34. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.- М.: Мир, 1976. 781 с.
35. Yang R. T. et al. Air separation by pressure swing adsorption using superior adsorbents DE-FG26-98FT40115 FINAL TECHNICAL REPORT // *Ann Arbor*. Vol.1001. September 1, 1998 – August 31, 2001. T. 1001. С. 48109-2136.
36. Baksh M.S.A., Kikkinides E.S., Yang R.T. Lithium Type X Zeolite as a Superior Sorbent for Air Separation // *Separation Science and Technology*. 1992. V. 27, № 3. P. 277-294.
37. Coe C.G и др. Nitrogen Adsorption With a Divalent Cation Exchanged Lithium X-Zeolite / Патент США № 5258058, 1993.
38. Ojo A. F и др. Adsorptive separation of nitrogen from other gases / Патент США № 5464467, 1997.

39. Kirner J.F. Nitrogen adsorption with highly lithium-exchanged X-zeolites with low silicon/aluminum ratio / Патент США № 5268023, 1993.
40. Adsorbant zeolitique amelioré pour la separation des gaz de l'air et son procede d'obtention / Заявка Франция 2766476.
41. Feuerstein M. et al.. Solid-state nuclear magnetic resonance investigation of cation siting in LiNaLSX zeolites //Microporous and Mesoporous Materials. 1998. V. 26. № 1-3. P. 27-35.
42. Mortier W.J., Bosmans H.J., Uytterhoven J.B. Location of Univalent Cations in Synthetic Zeolites of the Y and X Type with Varying Silicon to Aluminum Ratio. II. Dehydrated Potassium Exchanged Forms // The Journal of Physical Chemistry. 1972. V. 76 № 5. P. 650-656.
43. Ogawa N. Adsorbent for air separation, production method thereof, and air-separation method using it / Патент США № 5868818, 1999.
44. Chao C.C. Process for Separating Nitrogen from Mixtures Thereof with Less Polar Substances / Патент США № 4859217 США, 1989.
45. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. CRS Press, 2003. 1175 p.
46. Choudary N.V., Jasra R.V., Bhat S.G.T. Sorption of nitrogen, oxygen and argon in mordenite type zeolites // Indian Journal of Chemistry Section A. 1999. Vol.38. P. 34-39.
47. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. CRS Press, 2003. 1180 p.
48. Жданов С.П., Хвощев С. С., Самулевич Н. Н. Синтетические цеолиты // М.: Химия. 1981. 264 с.
49. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М.. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. – М.: Высш. шк., 1998. 78 с.
50. Sircar S. Vacuum swing adsorption process for production of 95 % N₂ from ambient air. Патент США № 5084075, 1992.
51. Mortier W. J., Bosmans H. J. Location of univalent cations in synthetic zeolites of the Y and X type with varying silicon to aluminum ratio. I. Hydrated potassium

exchanged forms //The Journal of Physical Chemistry. 1971. Vol. 75. №. 21. С. 3327-3334.

52. Yang R.T., Hutson N.D. Lithium-based Zeolites Containing Silver and Copper and Use Thereof for Selective Adsorption. Патент США US 6780806, 2004.

53. Yoshida S. et al. Preparation and characterization of LiCL-occluded LiLSX zeolite // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2004. Vol.77. №2. P. 387-391.

54. Wu C. W., Kothare M. V., Sircar S. Equilibrium isotherm and mass transfer coefficient for adsorption of pure argon on small particles of pelletized lithium-exchanged low silica X zeolite // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. Vol. 54. №. 8. P. 2385-2390.

55. Oka N., Izumi J., Suzuki M. Mechanism of Oxygen Adsorption on Partially K Exchanged NaA Type Zeolite //Adsorption. 2000. V. 6. № 2. P. 149-158.

56. Алехина М.Б. Дегидратация цеолитов и ее влияние на адсорбцию азота и кислорода // Материалы X Всерос. симп. «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». 2005. С. 101.

57. Алехина М.Б., Шумяцкий Ю.И. Влияние содержания остаточной воды в дегидратированных цеолитах на адсорбцию азота и кислорода // Материалы 8-мого Всерос. симп. «Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах». 2003. С. 73.

58. Tyagi B., Chuclasama C.D., Jasra R. V. Separation of oxygen and nitrogen from air by molecular sieve adsorbents // J. Indian Chem. Soc. - 2001. -V. 78, - P. 551-563.

59. Алехина, М.Б. Свойства и особенности поведения микропористых адсорбентов (цеолитов и активных углей), предназначенных для новых процессов очистки и разделения газов: дис...д-ра хим. наук. М.,2006. С. 50-109.

60. Алехина М.Б. Ионнообменные формы цеолита типа X для процессов безнагревного разделения воздуха с получением кислорода // Хим. пром. сегодня. 2005. № 7. С. 9-14.

61. Алехина М.Б., Семенов Г.М. Цеолитная вода и ее влияние на адсорбцию азота и кислорода цеолитами типа NaX // Хим. пром. сегодня. 2011. № 2. С. 12-17.

62. Алехина М.Б., Байкова А.О., Ахназарова С.Л., Конькова Т.В., . Оптимизация процесса активации цеолитов типа X для адсорбционного разделения воздуха // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 5. С. 29-37.
63. Акулов А.К. Производство кислорода 95% и 99% из воздуха методом короткоцикловой безнагревной адсорбции // Нефть и газ. 2014. № 4. С. 38-42.
64. Васильев А. Эффективность применения чистого кислорода при лазерной резке углеродистых низколегированных сталей. // Metallurgy. металлообработка. машиностроение. Индустрия. 2010. №4. С. 44-47.
65. Chiang R.N. et al. Argon/oxygen selective X-zeolite. Патент США № 6432170, 2002.
66. Santos J. C. et al. High-Purity Oxygen Production by Pressure Swing Adsorption // Industrial & engineering chemistry research. 2007. Vol. 46. №. 2. P. 591-599.
67. Rege S.U., Yang R.T. Kinetic Separation of Oxygen and Argon Using Molecular Sieve Carbon // Adsorption. 2000. Vol. 6. № 1. P. 15-22.
68. Verma S.K., Nakayama Y., Walker P.L. Effect of temperature on oxygen-argon separation on carbon molecular sieves //Carbon. 1993. Vol. 31. № 3. P. 533-534.
69. Jin X., Malek A., Farooq S. Production of argon from an oxygen-argon mixture by pressure swing adsorption.// Industrial & engineering chemistry research. 2006. Vol. 45. № 16. P. 5775-5787.
70. Jee J. G., Kim M. B., Lee C. H. Pressure swing adsorption processes to purify oxygen using a carbon molecular sieve // Chemical Engineering Science. 2005. Vol. 60. №3. P. 869 – 882.
71. Mitchell L. Adsorption of light gases and gas mixtures on zeolites and nanoporous carbons : дис. Vanderbilt University, 2014.
72. Knaebel K.S., Kandybin A. Pressure swing adsorption system to purify oxygen / Патент США № 5226993, 1993.
73. Григорян Ф.А. Изучение адсорбции кислорода и аргона на Ag-мордените, полученном из природного морденита Ширака // Химический журнал Армении. 2007. Т. 60. № 3. С. 446-451.

74. Григорян Ф.А. Изучение адсорбционных свойств смеси H_2 , O_2 , N_2 , Ar, CH_4 на природных и модифицированных морденитах Ширака хроматографическим методом // Химический журнал Армении. 2007. Т. 60. № 5. С. 934-938.
75. Sebastian J., Jasra R.V. Sorption of nitrogen, oxygen, and argon in silver-exchanged zeolites // *Industrial & engineering chemistry research*. 2005. Vol.44. № 21. P. 8014-8024.
76. Sebastian J., Jasra R.V. Anomalous adsorption of nitrogen and argon in silver exchanged zeolite A // *Chemical Communications*. 2003. №2. P. 268-269.
77. Anson A. et al. Adsorption of argon, oxygen, and nitrogen on silver exchanged ETS-10 molecular sieve // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. Vol. 109. № 1. P. 577-580.
78. Shi M. et al. Production of Argon Free Oxygen by Adsorptive Air Separation on Ag-ETS-10 // *AIChE Journal*. 2013. Vol. 59. P. 982–987.
79. Anson A. et al. Separation of Argon and Oxygen by Adsorption on a Titanosilicate Molecular Sieve // *Separation Science and Technology*. 2009. V. 44. № 7. P. 1604-1620.
80. Webster C.E., Drago R.S. и Zerner M.C. Molecular dimensions of adsorptives // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120. № 22. P. 5509-5516.
81. Breck D.W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. – N.Y: John Wiley & Sons, 1974. 636 p.
82. Jayaraman A. et al. Adsorption of Nitrogen, Oxygen and Argon on Na-CeX Zeolites // *Adsorption*. 2002. Vol. 8. №4. P. 271-278.
83. Choudary N.V., Jasra R.V., Bhat S.G.T. Process for the preparation of a molecular sieve adsorbent for selectively adsorbing oxygen from a gaseous mixture: пат. 6087289 США, 2000.
84. Jasra R.V., Adavanal S.P, Moharir A.S. A process for the preparation of molecular sieve adsorbent useful for the selective adsorption of oxygen from its gaseous mixture with argon / Патент № WO 2010052736, 2010.

85. Peter S.A., Moharir A.S., Jasra R.V. Sr^{2+} Exchanged Zeolite X as an Adsorbent Material for Chromatographic Separation of Argon-Oxygen Gaseous Mixture // Separation science and technology. 2011. Vol.46. № 3. P. 500-506.
86. Jasra R.V., Chudasama C.D. Process for the preparation of molecular sieve adsorbent for selective adsorption of oxygen from air: патент США № 7319082, 2008.
87. Jain R., Stern S.S. Purification of fluids by adsorption / пат. 5601634 США, 1997.
88. Kovak K.W., Agrawal R., Peterson J.C. Method of purifying argon through cryogenic adsorption: пат. 5159816 США, 1992.
89. Kumar R. et al. Argon purification : пат. 4477265 США, 1984.
90. Singh R. K., Webley P. Adsorption of N_2 , O_2 , and Ar in potassium chabazite // Adsorption. 2005. Vol. 1. № 11. P. 173–177.
91. Yang R.T., Baksh M.S.A. Pillared clays as a new class of sorbents for gas separation // AIChE Journal. 1991. V.37. № 5. P. 679-686.
92. Kloprogge J.T. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalyst: A review // Journal of Porous Materials. 1998. V. 5. №. 1. P. 5-41.
93. Арипов Э.А., Агзамходжаев А. А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция // Ташкент: Фан. 1983. 164 с.
94. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. - Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
95. Мак-Юан Д. М. Изучение и структура глинистых минералов. - М: Мир, 1965. 394 с.
96. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наука, 1988. 248 с.
97. Гольдберг В.М., Скворцов Н.П. Проницаемость и фильтрация в глинах. М.: Недра, 1986. 160 с.
98. Кормош Е.В. Модифицирование монтмориллонитовых глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: дис. канд.техн.наук. Белгород, 2009. 69 с.
99. Трофимова Ф.А Структурное и кристаллохимическое обоснование технологического модифицирования щелочноземельных бентонитов и

бентонитоподобных глин: Автореф. дис. канд. геолого-минерал. наук. Москва, 2006. 24 с.

100. Галль Н.Р. и др. Интеркалирование атомами и молекулами двумерной графитовой плёнки на металлах // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. № 9. С. 72-75.

101. Лазоренко Г.И. Теоретическое исследование влияния нанодобавок на физические свойства монтмориллонитовых глин // Инженерный вестник Дона. 2011. Т.18. №4. С. 100-103.

102. Achma R. B. Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 349. № 1. P. 20-28.

103. Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы: - учеб. пособие для вузов. - М.: ОАО "Издательство "Недра", 1999. 424 с.

104. Финевич В.П. Композиционные наноматериалы на основе кислотно – активированных монтмориллонитов // Российский Химический Журнал (ЖРХО им. Д.И.Менделеева). 2007. Т. 51. № 4. С. 69-75.

105. Zhu H.Y., Lu G.Q. Pore structure tailoring of pillared clays with cation doping techniques // Journal of Porous Materials. 1998. V. 5. № 5. P. 227–239.

106. Galeano L. A., Gil A., Vicente M. A. Strategies for immobilization of manganese on expanded natural clays: Catalytic activity in the CWPO of methyl orange // Applied Catalysis B: Environmental. 2011. V.104. № 3. P. 252-260.

107. de Carvalho M. B., Pires J., Carvalho A. P. Characterisation of clays and aluminium pillared clays by adsorption of probe molecules // Microporous Materials. 1996. Vol.6. №2. С. 65-77.

108. Конькова Т.В., Алехина М.Б., Рысев А.П., Садыков Т.Ф., Федорова С.Н. Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод // Перспективные материалы. 2013. №2. С. 58-63.

109. Molinard A., Vansant E. F. Controlled gas adsorption properties of various pillared clays // Adsorption. 1995. Vol. 1. № 1. P. 49-59.

110. Цыганков П.Ю.и др. Изучение адсорбции газов на композиционном материале "аэрогель на основе альгината кальция-многослойные углеродные нанотрубки". Москва, материалы тезисов «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей». Москва 26-27 мая 2016. 2016. С. 13-14
111. Иванов С.И., Цыганков П.Ю., Худеев И.И., Меньшутина Н.В. Создание функционального материала «диоксид кремния – углеродные нанотрубки». Тезисы докладов Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 4 (163). С. 83-85.
112. Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез, свойства и применение: Автореф. дис. док. хим. наук, 2011. 23 с.
113. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость – М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. – 127 с.
114. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд - М., Химия, 1984, 592 с.
115. Соколова Н.П. Ознакомление с методом инфракрасной спектроскопии: метод. пособие / Н.П. Соколова, И.А. Гагина. Самара: Универс-групп. 2007.
116. Алехина М.Б., Шумяцкий Ю.И. Метастабильное состояние низкокремнистых цеолитов типов А и X и его проявления при адсорбции азота и CO_2 // Тезисы докладов 5-ой Всероссийской цеолитной конф. (Звенигород, 8-11 июня 2008 г.). Звенигород, 2008. С. 133.
117. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В., Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов - 2-е изд. - М., Высш. школа, 1985. 327 с.
118. Ахназарова С.Л., Гордеев Л.С., Глебов М. Б. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов с неполной информацией о механизме: учеб. пособие. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. 100 с.
119. Ахназарова С. Л., Гордеев Л.С. Использование функции желательности Харрингтона при решении оптимизационных задач химической технологи // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2003. 76 с.
120. Накамото К. Инфрокрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир. 1991.

121. Bertsch L., Habgood H.W. An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide by Linde molecular sieve X // *The Journal of Physical Chemistry*. 1963. V. 67. №8. P. 1621-1628.
122. Rege S.U., Yang R.T. A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H₂O and CO₂ on NaX zeolite and γ -alumina // *Chemical Engineering Science*. 2001. V. 56. №12. P. 3781-3796.
123. Jacobs P.A., van Cauwelaert F.H., Vansant E.F. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 1. Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on Na-Ca-Y and Na-Mg-Y zeolites // *Journal of the Chem. Soc. Faraday Trans., I*. 1973. V. 69. № 6. P. 1056.
124. Jacobs P.A., Cauwelaert van F.H., Vansant E.F. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 2. Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on X zeolites exchanged with mono- and bi-valent ions // *Journal of the Chem. Soc. Faraday Trans. I*. 1973. V. 69. № 12. P. 2130.
125. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд. Московского университета, 1977. 175 с.
126. Evans J. V., Whateley T. L. Infra-red study of adsorption of carbon dioxide and water on magnesium oxide // *Transactions of the Faraday Society*. 1967. Vol. 63. P. 2769-2777.
127. Larin A. V. et al. Oxide clusters as source of the third oxygen atom for the formation of carbonates in alkaline earth dehydrated zeolites // *Journal of catalysis*. 2011. Vol. 281. №. 2. P. 212-221.
128. Larin A. V. et al. Theoretical identification of carbonate geometry in zeolites from IR spectra // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. Vol. 173. P. 15-21.
129. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
130. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость // М.М. Дубинин. – М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 127 с.
131. Дубинин М.М., Астахов В.А. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми

адсорбентами. 2. Общие основы теории адсорбции газов и паров на цеолитах. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № I, с. 11-17.

132. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных минералах // Киев: Наукова думка. 2011. С. 365-367.

133. Конькова Т.В., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., Михайличенко А.И. Оптимизация условий пилларирования монтмориллонитовых глин // Химическая технология. 2014. № 6. С. 333-337.

134. Маслова М. Д. Влияние ионного состава почвенного раствора на изменение коллоидно-химических свойств почв: дис.... канд. биол. наук. М., 2015. С. 110-115.

135. Белякова Л.Д. и др. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием γ -облучения, по данным газовой. Хроматографии // Защита металлов. 2008. Т.44. №2. С. 177-182.

136. Talebi J., Halladj R., Askari S. Sonochemical synthesis of silver nanoparticles in Y-zeolite substrate // Journal of materials science. 2010. Vol. 45. №12. P. 3318–3324.

137. Dion J.L. Contamination-free high capacity converging waves sonoreactors for the chemical industry // Ultrasonics Sonochemistry. 2009. Vol. 16. № 2. P. 212-220.

138. Asakura Y., Nishida T., Matsuoka T., Koda S. Effect of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors // Ultrason Sonochem. 2008. Vol. 15. № 3. P. 244–250.

139. Abramov O. V. et al. Pilot scale sonochemical coating of nanoparticles onto textiles to produce biocidal fabrics // Surface and Coatings Technology. 2009. Vol. 204. №. 5. P. 718-722.

140. Chen W., Zhang J., Cai W. Sonochemical preparation of Au, Ag, Pd/SiO₂ mesoporous nanocomposites // Scripta Materialia. 2003. Vol. 48. № 8. P.1061–1066.

141. Okitsu K. et al. Formation of noble metal particles by ultrasonic irradiation // Ultrason Sonochem. 1996. Vol. 3. P. S249–S251.

142. Wang X.K. et al. Synthesis of dendritic silver nanostructures by means of ultrasonic irradiation // Ultrasonics Sonochemistry. 2009. Vol. 16. № 6. P. 747–751.

143. Okitsu K et al. Formation of palladium nanoclusters on Y-zeolite via a sonochemical process and conventional methods // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2002. Vol.75. № 3. P. 449–455.
144. Fujimoto T. et al. Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts // *Chemistry of Materials*. 2001. Vol. 13. № 3. P. 1057–1060.
145. Nanzai B. et al. Effect of reaction vessel diameter on sonochemical efficiency and cavitation dynamics // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009. Vol. 16. № 1. P. 163-168.
146. Okitso K., Ashokumar M., Grieser F. Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol.109. № 44. P. 20673-20675.
147. Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // *Успехи Физических наук*. 2006. Т. 176, № 6. С. 581-610.
148. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *Успехи Физических наук*. 2004. Т. 174. №11. С. 1191-1231.
149. Матвейкин В.Г. и др. Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового адсорбции // М.:Издательство Машиностроение-1. 2007. 140 с.
150. Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю. Анализ изостер адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах // *Известия Российской академии наук. Серия химическая*. 2007. №3. С. 380-385.
151. Фомкин А.А. Физическая адсорбция газов, паров и жидкостей при высоких давлениях на микропористых адсорбентах: дис. док. ф.-мат. наук. М., 1993 С.78.
152. Абдурахманов Ф.А., Патиев А.Р., Алехина М.Б. Адсорбция азота на цеолитах при повышенном давлении // *Успехи в химии и химической технологии: Сб. научн. тр. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева*. 2010. Т. XXIV. № 9 (114). С. 85-89.
153. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы // М.: КолосС,2009. 183 с.

Приложения

Приложение 1. Математическая обработка результатов эксперимента к главе 3

1.1. Обобщённая функция желательности D

Для построения обобщённой функции желательности D необходимо преобразовать измеренные значения критериев y в безразмерную шкалу с помощью частных функций желательности d и получить из них свёртку в виде обобщённого критерия. Шкала желательности, в которую преобразуются значения частных критериев, является безразмерной психофизической шкалой. Она устанавливает соответствие между значениями критериев в физических шкалах и субъективными оценками желательного значения соответствующего критерия.

В этой задаче имеют место односторонние ограничения на критерии оптимизации вида $y \geq y_{\min}$ для критериев y_2, y_4 и $y \leq y_{\max}$ для критерия y_3 . Поэтому для преобразования измеренных критериев в частные функции желательности d использовали экспоненциальную зависимость вида

$$d = \exp(-\exp(-y')), \quad (20)$$

где d – частная функция желательности, а y' – безразмерный критерий, который вычисляется по формуле:

$$y' = b_0 + b_1 y. \quad (21)$$

Для определения коэффициентов b_0 и b_1 , входящих в выражение (13), использовали следующий приём: худшему значению критерия, полученному по плану (Таблица 21), присваивается значение желательности, равное 0,2, а лучшему – 0,8 (Таблица 61).

Таблица 61. Базовые значения функций желательности и соответствующие значения критериев

Критерии оптимизации	Значения критериев оптимизации y	Значения частных функций желательности d	Желательность значения критерия
y_2	16,47	0,8	хорошо
	5,88	0,2	плохо
y_3	4,06	0,8	хорошо
	6,19	0,2	плохо
y_4	3,31	0,8	хорошо
	1,37	0,2	плохо

Подставив значения d в выражение (12), имеем:

$$\begin{aligned}
 0.8 &= \exp(-\exp(-y')) & \frac{1}{0.8} = 1.25 &= \exp(\exp(-y')) \\
 0.2 &= \exp(-\exp(-y')) & \frac{1}{0.2} = 5.0 &= \exp(\exp(-y'))
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

Дважды логарифмируя выражения (14), получим:

$$\begin{aligned}
 -y' &= \ln(\ln 1.25) & \text{и} & & -y' &= \ln(\ln 5.0) \\
 -y' &= -1.501 & & & -y' &= 0.476
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

Тогда для y_2 имеем:

$$\begin{aligned}
 b_0 + 16.47b_1 &= 1.501 \\
 b_0 + 5.88b_1 &= -0.476
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Решение системы (15) даёт значения коэффициентов $b_0 = -1,579$ и $b_1 = 0,187$.

Аналогично вычисляются коэффициенты для критериев y_3, y_4 .

Преобразования критериев y_2, y_3, y_4 в частные функции желательности d_2, d_3, d_4 имеют вид:

$$\begin{aligned}
 d_2 &= \exp\left[-\exp(1.579 - 0.187y_2)\right], \\
 d_3 &= \exp\left[-\exp(-5.269 + 0.928y_3)\right] \\
 d_4 &= \exp\left[-\exp(1.872 - 1.019y_4)\right].
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

Таким образом, по формулам (16) результаты опытов (Таблица 21) были пересчитаны в частные функции желательности (Таблица 62).

Таблица 62. Функции желательности

№	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	d_2	d_3	d_4	D_G
1	-1	-1	-1	-1	0	0,328	0,637	0,291	0,393
2	+1	-1	-1	-1	1	0,328	0,765	0,373	0,454
3	-1	+1	-1	-1	2	0,313	0,735	0,328	0,423
4	+1	+1	-1	-1	3	0,716	0,2	0,539	0,426
5	-1	-1	+1	-1	1	0,257	0,683	0,234	0,345
6	+1	-1	+1	-1	0	0,227	0,699	0,207	0,320
7	-1	+1	+1	-1	3	0,272	0,575	0,207	0,319
8	+1	+1	+1	-1	2	0,757	0,381	0,646	0,571
9	-1	-1	-1	+1	2	0,672	0,526	0,623	0,604
10	+1	-1	-1	+1	3	0,667	0,401	0,563	0,532
11	-1	+1	-1	+1	0	0,268	0,751	0,284	0,385
12	+1	+1	-1	+1	1	0,346	0,545	0,269	0,370
13	-1	-1	+1	+1	3	0,259	0,653	0,223	0,335
14	+1	-1	+1	+1	2	0,800	0,572	0,800	0,715
15	-1	+1	+1	+1	1	0,200	0,800	0,227	0,331
16	+1	+1	+1	+1	0	0,220	0,704	0,200	0,314

Частные функции желательности d_j , $j = 2, 3, 4$ использовали для получения средней геометрической свертки – обобщённой функции желательности D_G по формуле:

$$D_G = \sqrt[q]{\prod_{j=1}^q d_j}. \quad (26).$$

Значения обобщенного критерия D_G приведены в крайнем правом столбце таблицы 62.

Для проверки гипотезы значимости эффектов факторов необходима информация об ошибке обобщённого критерия. При наличии нескольких критериев y_1, y_2, \dots, y_q дисперсия воспроизводимости по обобщённому критерию D_G оценивается непосредственно по повторным опытам, если повторные опыты для оценки точности по всем критериям проведены в одних и тех же условиях. Однако в рассматриваемой задаче информация о воспроизводимости результатов по критериям y_1 – y_4 получена в различных условиях. Это обстоятельство затрудняет оценку точности обобщённых критериев.

Дисперсия воспроизводимости обобщенного критерия – обобщённой функции желательности оценивалась по правилу накопления ошибок по формуле:

$$s_{D_G}^2 = \sum_{j=1}^q \left(\frac{\partial D_G}{\partial y_j} \right)^2 s_{y_j}^2, \quad (27)$$

где $s_{y_j}^2$ – оценка дисперсии воспроизводимости по j -му критерию, q – число критериев.

Чтобы оценить дисперсию воспроизводимости $s_{D_G}^2$ по формуле (18), необходимо определить частные производные $\frac{\partial D_G}{\partial y_i}$. Прологарифмировав D_G ,

получим:

$$\ln D_G = \frac{1}{q} \sum_{i=1}^q \ln d_i. \quad (28)$$

Продифференцировав выражение (19), получим:

$$\frac{\partial \ln D_G}{\partial y_i} = \frac{1}{D_G} \frac{\partial D_G}{\partial y_i}. \quad (29)$$

Отсюда:

$$\frac{\partial D_G}{\partial y_i} = D_G \frac{\partial \ln D_G}{\partial y_i}. \quad (30)$$

Так как y_i входит только в выражение частной функции желательности d_i , то для односторонних ограничений, наложенных на критерии, имеем:

$$\frac{\partial D_G}{\partial y_i} = \frac{D_G}{q} \frac{\partial \ln d_i}{\partial y_i} = \frac{D_G}{q} b_{1i} [-\exp(b_{0i} + b_{1i} y_i)]. \quad (31)$$

Полученные значения частных производных (22) подставляются в формулу (18) для определения дисперсии воспроизводимости.

Для каждой точки плана (Таблица 21) по формуле (18) с использованием (22) была рассчитана дисперсия воспроизводимости по критерию D_G .

Однородность выборочных дисперсий проверялась по статистике Кохрена [7]:

$$G = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N s_i^2} = \frac{7.63 \times 10^{-4}}{26.51 \times 10^{-4}} = 0.288. \quad (32)$$

Табличное значение статистики Кохрена для уровня значимости $p = 0.05$ и чисел степеней свободы $f_1 = 1$, $f_2 = 16$, $G_{0.05}(1,16) = 0,45$. Так как значение $G < 0.45$, то выборочные дисперсии однородны, опыты равноточны и в качестве дисперсии воспроизводимости по обобщённому критерию D_G можно взять среднюю арифметическую дисперсию:

$$s_{D_G}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N s_i^2}{N} = \frac{26.51 \times 10^{-4}}{16} = 1.657 \times 10^{-4} \quad (33)$$

с числом степеней свободы $f = 16$.

Используя формулу для линейного ортогонального плана, получим ошибку для эффектов факторов x_1-x_4 для обобщённого критерия D_G :

$$s_{b_j} = \sqrt{\frac{1.657 \times 10^{-4}}{16}} = 0.322 \times 10^{-2} \quad (34)$$

Оценку значимости коэффициентов уравнения регрессии производили по t -критерию Стьюдента, в результате имеем $t_1 = 10,87$, $t_2 = 10,87$, $t_3 = 6,52$, $t_4 = 6,52$. Табличное значение критерия Стьюдента $t_{0,05}(16) = 2,12$. Таким образом, было показано, что все факторы значимы.

Значимость различия между уровнями фактора x_5 проверялась с помощью множественного рангового критерия Дункана [116].

Нормированная ошибка среднего значения функции желательности $s_{\bar{D}_G}$ равна:

$$s_{\bar{D}_G} = \sqrt{\frac{s_{\text{воспр}}^2}{4}} = 0.644 \times 10^{-2} \quad (35)$$

Для уровня значимости $p = 0.05$, $n_D = f_{\text{воспр}} = 16$ и $\rho = 2, 3, 4$ в [118] приведены следующие значения рангов r :

ρ	2	3	4
r	3,0	3,15	3,23
$HЗР = r \cdot s_{\bar{D}_G}$	0,019	0,020	0,021

Здесь $HЗР$ – наименьшие значимые ранги: ранги, r , умноженные на нормированную ошибку среднего значения функции желательности.

Расположив средние значения функции желательности \bar{D}_G в порядке возрастания, имеем для фактора x_5 :

$$\begin{aligned} \bar{D}_G^{(0)} &= 0.353 & \bar{D}_G^{(1)} &= 0.375 & \bar{D}_G^{(3)} &= 0.403 & \bar{D}_G^{(2)} &= 0.578 \\ \bar{D}_G^{(2)} - \bar{D}_G^{(0)} &= 0.578 - 0.353 = 0.225 > 0.021 & - & \text{различие значимое} \\ \bar{D}_G^{(2)} - \bar{D}_G^{(1)} &= 0.578 - 0.375 = 0.203 > 0.020 & - & \text{различие значимое} \\ \bar{D}_G^{(2)} - \bar{D}_G^{(3)} &= 0.578 - 0.403 = 0.175 > 0.021 & - & \text{различие значимое} \\ \bar{D}_G^{(3)} - \bar{D}_G^{(0)} &= 0.403 - 0.353 = 0.05 > 0.021 & - & \text{различие значимое} \\ \bar{D}_G^{(3)} - \bar{D}_G^{(1)} &= 0.403 - 0.375 = 0.028 > 0.021 & - & \text{различие значимое} \\ \bar{D}_G^{(1)} - \bar{D}_G^{(0)} &= 0.360 - 0.298 = 0.022 > 0.021 & - & \text{различие значимое} \end{aligned}$$

1.2. Обобщённая функция желательности D к плану – полуреплике от полного факторного эксперимента 2^4

Таблица 63. План эксперимента – дробная реплика от полного факторного эксперимента 2^4 и результаты опытов

№	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4
1	1	1	1	1	3,21	15,94	4,62	3,45
2	-1	1	1	-1	4,87	9,08	3,32	2,73
3	1	-1	1	-1	3,34	14,77	4,96	2,98
4	-1	-1	1	1	3,58	9,86	4,26	2,31
5	1	1	-1	-1	2,40	6,45	3,32	1,94
6	-1	1	-1	1	2,58	6,93	3,66	1,89
7	1	-1	-1	1	2,12	7,21	4,17	1,73
8	-1	-1	-1	-1	2,31	7,59	4,50	1,69

Дисперсия воспроизводимости обобщенного критерия – обобщённой функции желательности оценивалась по правилу накопления ошибок по формуле (18).

Для каждой точки плана (Таблица 63) по формуле (18) с использованием (22) рассчитали дисперсию воспроизводимости по критерию D_G . Однородность выборочных дисперсий проверяли по статистике Кохрена:

$$G = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N s_i^2} = \frac{11.52 \times 10^{-4}}{30.37 \times 10^{-4}} = 0.379. \quad (36)$$

Табличное значение статистики Кохрена для уровня значимости $p = 0.05$ и чисел степеней свободы $f_1 = 1, f_2 = 8, G_{0.05}(1,8) = 0.6798$. Так как значение $G < 0.6798$, то выборочные дисперсии однородны, опыты равноточны и в качестве дисперсии воспроизводимости по обобщённому критерию D_G можно взять среднюю арифметическую дисперсию:

$$s_{DG}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N s_i^2}{N} = \frac{30.37 \times 10^{-4}}{8} = 3.796 \times 10^{-4} \quad (37)$$

с числом степеней свободы $f = 8$.

Дисперсия адекватности равна:

$$s_{ad}^2 = 3.26 \times 10^{-4}.$$

Так как $s_{ad}^2 < s_{воспр}^2$, то, следовательно, уравнение регрессии адекватно эксперименту.

Значимость коэффициентов проверялась по критерию Стьюдента. Ошибка коэффициентов $s_{b_j} = 4,87 \times 10^{-3}$. Значения t -критериев:

$$t_1 = 1,565; t_2 = 9,649; t_3 = 20,53; t_4 = 1,257.$$

Табличное значение $t_{0,05}(8) = 2,31$.

Таким образом, значимыми в диапазоне исследования являются только факторы x_3 (количество CO_2 в продувочном газе) и x_2 (скорость нагрева), причем x_3 существенно влияет на критерий оптимизации.

Приложение 2. Уровни факторов для оптимальных значений критериев оптимизации

В соответствии с проведенными расчетами все эффекты значимы, факторы X_1, X_2, X_3, X_4 влияют на величину остаточного влагосодержания в цеолите после активации. Наибольшее влияние оказывает изменение количества CO_2 в продувочном газе ($b_3 = 0,665$), наименьшее – объем пропущенного азота при заданной температуре ($b_4 = 0,145$). Регрессионный анализ позволяет записать следующий ранжировочный ряд для Y_1 : $b_3 > b_1 > b_2 > b_4$

Наибольшее значение коэффициента разделения смеси азот – кислород достигается при остаточном содержании равном 3,21. Таким образом, в таблице 64 указаны уровни факторов, при которых достигается данное оптимальное значение остаточного влагосодержания.

Таблица 64. Уровни факторов для оптимального значения эффекта Y_1

Факторы	Значения
Температура обработки	400 °С
Скорость нагрева	3,5 °С/мин
Наличие CO_2 в продувочном газе	2,0 об.%
Объем пропущенного азота, отнесенный к объему цеолита при заданной температуре	$0,59 \cdot 10^{-3}$ л/л

Равновесная адсорбция азота, Y_2

Скорость нагрева не влияет на величину равновесной адсорбции азота. Факторы X_1, X_3, X_4 существенно влияют на величину равновесной адсорбции азота. Наибольшее влияние на емкость цеолита по азоту оказывает количество CO_2 в продувочном газе ($b_3 = 2,684$), наименьшее – скорость нагрева до заданной температуры ($b_2 = 0,129$). Регрессионный анализ позволяет записать следующий ранжировочный ряд для Y_2 : $b_3 > b_4 > b_1 > b_2$.

Для оптимизации конечного результата (максимальный коэффициент разделения воздуха) равновесная адсорбция азота (фактор Y_2) должна быть

максимальна. В таблице 65 указаны значения факторов, увеличивающие равновесную адсорбцию азота.

Таблица 65. Значения факторов для максимального Y_2 в области исследования

Факторы	Значения
Температура обработки	400 °С
Скорость нагрева	2 °С/мин
Наличие CO ₂ в продувочном газе	2,0 об.%
Объем пропущенного азота, отнесенный к объему цеолита	$0,59 \cdot 10^{-3}$ л/л

Данный опыт не был реализован в матрице планирования, однако для проверки условий было принято решение провести его отдельно.

Температура обработки	Скорость нагрева	Количество CO ₂ в продувочном газе	Объем пропущенного азота, отнес. к объему цеолита	Равновесная емкость по азоту, см ³ /г
400 °С	2 °С/мин	2,0 об.%	$0,59 \cdot 10^{-3}$ л/л	15,98

Таким образом, было подтверждено, что при данных условиях наблюдается наибольшее значение равновесной емкости по азоту.

Равновесная адсорбция кислорода, Y_3

Количество пропущенного азота не влияют на величину равновесной адсорбции кислорода. В соответствии с приведенными неравенствами, можно сделать вывод, что эффекты X_1 , X_2 , X_3 , существенно влияют на величину равновесной адсорбции кислорода. Наибольшее влияние оказывает скорость нагрева цеолита до заданной температуры ($b_2 = 0,371$), наименьшее – количество пропущенного азота через слой цеолита ($b_1 = 0,076$).

Регрессионный анализ позволяет записать следующий ранжировочный ряд для Y_3 : $b_2 > b_3 > b_1 > b_4$.

Для оптимизации конечного результата (максимальный коэффициент разделения воздуха) равновесная адсорбция кислорода (фактор Y_3) должна быть минимальна. В таблице 66 указаны значения факторов, снижающие

равновесную адсорбцию кислорода.

Таблица 66. Значения факторов для минимального Y_3 в области исследования

Факторы	Значение
Температура обработки	300 °С
Скорость нагрева	3,5 °С/мин
Наличие CO_2 в продувочном газе	1 об.%
Объем пропущенного азота, отнесенный к объему цеолита	Не значим

Коэффициент разделения воздуха Y_4

В соответствии с проведенными расчетами все эффекты значимы, факторы X_1 , X_2 , X_3 , X_4 существенно влияют на коэффициент разделения воздуха. Наибольшее влияние оказывает количество CO_2 в продувочном газе ($b_3 = 0,528$), наименьшее – количество пропущенного азота через слой цеолита ($b_1 = 0,096$).

Регрессионный анализ позволяет записать следующий ранжировочный ряд для Y_4 : $b_3 > b_1 > b_2 > b_4$. В таблице 67 указаны значения факторов, увеличивающие коэффициент разделения воздуха.

Таблица 67. Значения факторов для наибольшего Y_4

Факторы	Значения
Температура обработки	400 °С
Скорость нагрева	3,5 °С /мин
Наличие CO_2 в продувочном газе	2,0 об.%
Объем пропущенного азота, отнесенный к объему цеолита	$0,59 \cdot 10^{-3}$ л/л

Данные значения факторов соответствуют опыту № 1 в матрице планирования, где наблюдается наибольший коэффициент разделения смеси азот – кислород.