

На правах рукописи

Иванова Екатерина Николаевна

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

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Алехина Марина Борисовна
профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Самонин Вячеслав Викторович,
заведующий кафедрой ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

кандидат химических наук,
Петухова Галина Анатольевна,
заведующая лабораторией ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Ведущая организация: ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИК СО РАН)

Защита состоится «19» апреля 2017 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте diss.mustr.ru.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.05
к.х.н., доцент

О. В. Яровая

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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).

Одним из путей повышения эффективности работы кислородных генераторов является оптимизация условий предварительной подготовки цеолитов (активации) перед загрузкой в адсорберы установок разделения воздуха для обеспечения высокой степени 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 кислорода концентрацией не менее 99,2 об. %. Кроме того, с помощью кислорода высокой чистоты можно 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 кислородообогащенном 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.

Цели и основные задачи исследования

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 цеолитов и других 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. Интеркалированием природной монтмориллонитовой глины металлами III, VI 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. Полагаем, что повышение сорбционных свойств аэрогеля к аргону связано с частичным экранированием углеродом ионогенных групп поверхности аэрогеля.

Практическая значимость работы

Разработаны режимные параметры для технологического процесса подготовки цеолитов типа X для разделения воздуха методом КБА с получением кислорода, заключающегося 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(Y3/ИПС)).

Достоверность результатов и выводов работы основывается на использовании современных физико-химических методов исследований: инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) спектроскопии, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов (РФА, РФЛА), термогравиметрического анализа (ТГА), низкотемпературной адсорбции азота; стандартных методик современного инструментального анализа, получении воспроизводимых экспериментальных данных, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям.

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.

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 (Москва-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.

Личный вклад автора

На всех этапах работы автор принимала непосредственное участие в постановке задач работы, планировании и выполнении экспериментов. Автор принимала активное участие в обсуждении и интерпретации полученных результатов, в представлении их на научных конференциях и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка цитируемой литературы, который содержит 153 ссылки, и приложения. Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, иллюстрирована 85 рисунками и 67 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** содержится литературный обзор, в котором представлена

информация по существующим методам получения кислорода, механизмы адсорбции азота, кислорода и аргона на различных адсорбентах, рассмотрены пути совершенствования адсорбционного метода разделения воздуха, включая обзор перспективных адсорбентов на основе цеолитов, слоистых алюмосиликатов и других пористых наноматериалов.

Во **второй главе** приведены характеристики использованных пористых материалов, реактивов и газов, методики модифицирования материалов и исследования их физико-химических и адсорбционных свойств.

Третья глава посвящена оптимизации процесса активации цеолитов типа X методами планирования эксперимента. В качестве критерия оптимизации был выбран коэффициент разделения смеси азот-кислород. Были определены оптимальные условия активации цеолитов типа X: температура 400 °С, скорость нагрева 3,5 °/мин, содержание CO₂ – 2 об.%, удельный объем продувочного азота $0,59 \times 10^{-3}$ л/л.

Графическая интерпретация результатов регрессионного анализа, приведенная на рис.1, позволяет сделать вывод, что величина коэффициента разделения смеси азот-кислород является наиболее чувствительной к изменению количества CO₂ в продувочном газе.

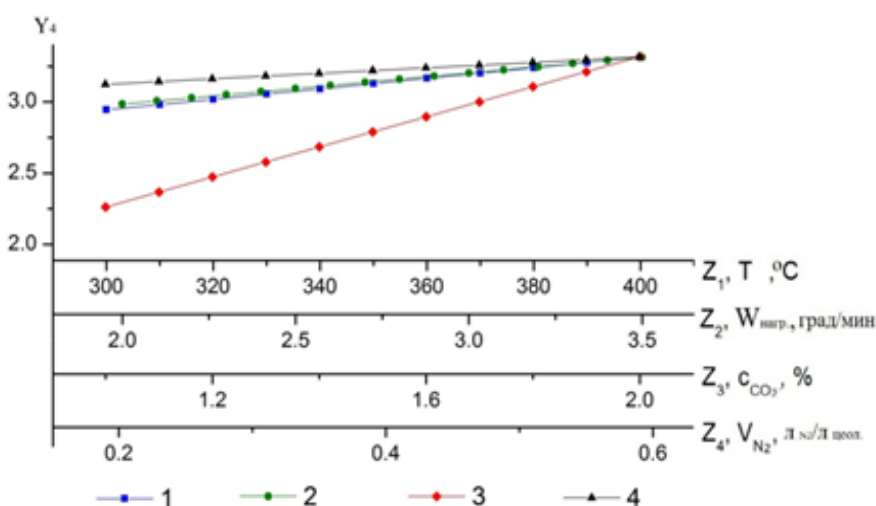


Рис. 1. Индивидуальное влияние факторов на величину коэффициента разделения смеси азот-кислород на цеолите NaX.

Увеличение содержания диоксида углерода в продувочном газе от 1 до 2 об. % приводит к резкому повышению коэффициента разделения. При увеличении скорости нагрева и температуры активации коэффициент разделения плавно увеличивается. Наибольший коэффициент разделения смеси N₂-O₂ для цеолита NaX, равный 3,45, был получен при активации в присутствии 2 об. % CO₂ в азоте.

Данные ИК-спектроскопии образцов цеолита NaX после активации, когда содержание диоксида углерода в азоте составляло 0-5 об. %, а также спектр исходного образца цеолита приведены на рис. 2. 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 $1550-1300\text{ см}^{-1}$.

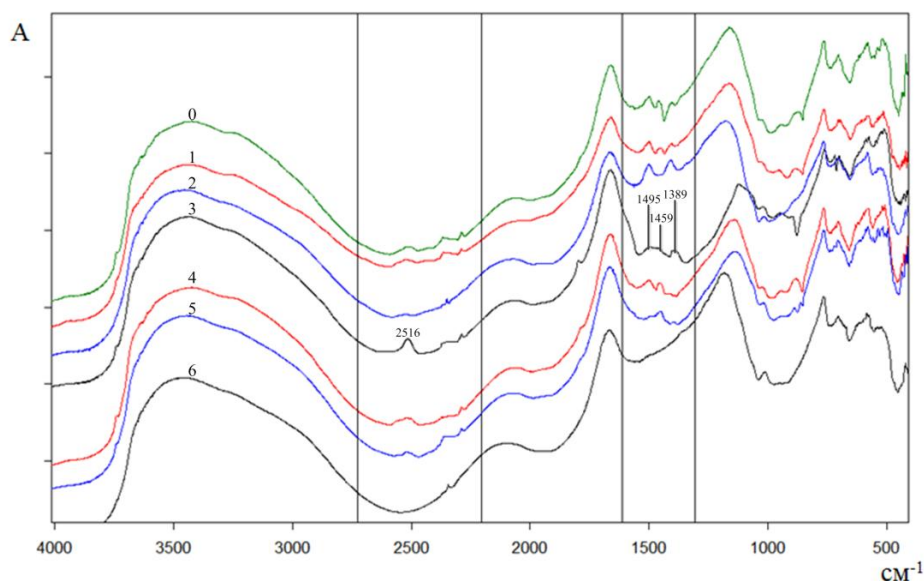


Рис. 2. ИК-спектры цеолита NaX после активации: кривые 0-5 - содержание диоксида углерода в продувочном азоте 5, 4, 3, 2, 1, 0 об. %, соответственно; кривая 6 – спектр исходного образца, не подвергнутого активации.

Область при 2516 см^{-1} соответствует области, характерной для образования бикарбонатной структуры. При содержании диоксида углерода в азоте более 2 об. % во время активации, по-видимому, начинает преобладать образование карбонатов, либо плотность бикарбонатов в полостях становится слишком велика, согласно, наблюдаемым интенсивным дуплетам и триплетам ПП в ИК-спектрах в области $1500-1380\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, наличие определенного количества карбонизованных катионов в больших полостях препятствуют миграции части ионообменных катионов (в условиях высоких температур) в малые полости и шестигранные призмы и, таким образом, обеспечивает высокую катионную плотность в больших полостях цеолита и высокую активность образцов в отношении азота.

Четвертая глава посвящена выбору материала, селективного к адсорбции аргона для разделения газовой смеси аргон-кислород.

Идея поиска адсорбентов с повышенной селективностью к аргону основана на различии механизмов адсорбции молекул кислорода и аргона. По классификации молекул по их способности к различным видам взаимодействия А.В. Киселева¹ аргон относится к группе А, то есть молекулам со сферически симметричной электронной оболочкой, которые взаимодействуют с поверхностью адсорбентов только за счет неспецифических сил, в основном дисперсионного притяжения.

¹ Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.

Кислород, в свою очередь, относится к группе В, в молекулах которых электронная плотность локализована на некоторых связях или атомах, и обладает слабым квадрупольным моментом. Взаимодействие с поверхностью адсорбентов в этом случае происходит за счет неспецифических сил и специфических сил (ориентация диполей и квадрупольей, донорно-акцепторные связи). Эти молекулы могут вступать в специфические взаимодействия, если адсорбент имеет положительный заряд, локализованный на группах малого радиуса (H^+ или Kt^+ в цеолите).

Задача данного раздела работы состояла в создании микропористого адсорбента, поверхность которого менее энергетически неоднородна, чем у цеолитов, традиционно применяющихся для разделения воздуха, чтобы ослабить специфическую (ориентационную) составляющую сил взаимодействия кислорода при адсорбции. В этом случае сила дисперсионного притяжения выше для молекулы аргона, за счет большей массы, чем у молекулы кислорода. В качестве критерия отбора адсорбентов использовали характеристическую энергию адсорбции стандартного пара (азота), рассчитанную по уравнениям Дубинина-Радushкевича или Дубинина-Астахова.

В разделе 4.1 проведен скрининг адсорбентов, способных к селективной сорбции аргона, среди высококремнистых цеолитов (типов Y, BEA, ZSM-12, ZSM-5) и мезопористых силикатов (MCM-41), а также образцов модифицированной монтмориллонитовой глины (Al-PILC). В табл. 1 приведены энерго-структурные характеристики исследованных формованных образцов адсорбентов, величины равновесной адсорбции кислорода и аргона на них при 25 °C и 0,1 МПа, а также значения коэффициентов разделения смеси аргон-кислород, которые были рассчитаны как соотношение равновесных емкостей аргона и кислорода.

Таблица 1. Адсорбция N_2 , O_2 и Ar на исследованных образцах

Адсорбент	$S_{уд}$, м ² /г	E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г	Равновесная адсорбция при 25°C и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэф-т разд-я Ar/O ₂
				O ₂	Ar	
NaY	536,2	36,8	0,28	3,79	3,51	-
HY	494,7	25,4	0,25	3,03	3,01	-
ZSM-5 со связ.	279,7	13,0	0,13	4,32	3,77	-
ZSM-12 со связ.	118,1	10,4	0,05	1,26	0,63	-
BEA со связ.	547,1	15,1	0,24	2,90	2,25	-
ЦВМ	267,7	11,9	0,14	2,97	3,62	1,2
Al-PILC	89,7	13,9	0,04	4,55	6,25	1,5

Из табл. 1 следует, что два образца из исследованных нами материалов проявили

селективность в отношении аргона. Наибольшим коэффициентом разделения обладал образец модифицированной монтмориллонитовой глины (Al-PILC).

В разделе 4.2. отражены результаты исследований по модифицированию монтмориллонитовой глины. В качестве исходного сырья была выбрана глина Таганского месторождения (Республика Казахстан), горизонт № 8, образец, содержащий 90-98 мас. % монтмориллонита.

Модифицирование исходной глины осуществляли методом интеркалирования, который заключается в получении раствора полигидроксокатионов металлов и последующим проведением ионного обмена с катионами глины, находящимися в межслоевом пространстве. При последующей термообработке образуются оксидные столбы, формирующие микропористую структуру. На каждом этапе модифицирования (приготовление модифицирующего раствора, ионный обмен, термообработка) возможно влиять на изменение пористой структуры глины и энергетику ее поверхности². Так, по изотермам адсорбции азота при 77 К на рис. 3 видно, что в зависимости от варьирования параметров модифицирования, в том числе и введения смеси металлов (Al/Cr), образцы имеют разные значения величины адсорбции азота, которые, в среднем, почти в 2-3 раза превышают это значение для исходной глины.

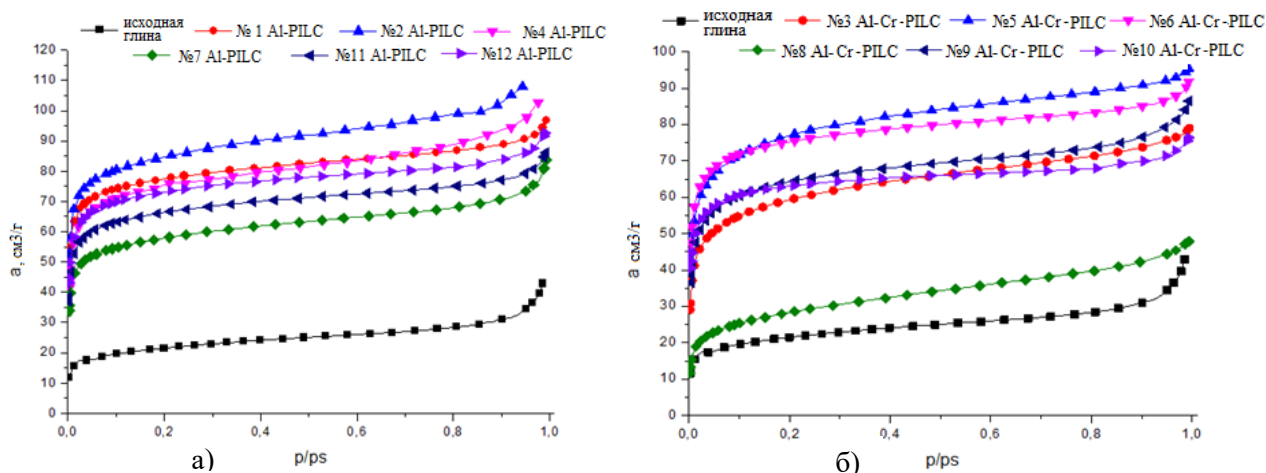


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота при 77 К на исследованных образцах:

а) – Al-PILC; б) – Al-Cr-PILC

Исследования, согласно плану Плакетта-Бермана, были направлены на поиск оптимальных условий модифицирования монтмориллонита для селективной сорбции аргона. Критерием оптимизации был выбран коэффициент разделения смеси аргон-кислород. В качестве независимых факторов были выбраны: X_1 – соотношение Al^{3+}/OH^- (1:2,0 и 1:2,4); X_2 – температура ионного обмена (25-75 °С); X_3 – температура сушки (25-85 °С); X_4 –

² Конькова Т.В., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., Михайличенко А.И. Оптимизация условий пилларирования монтмориллонитовых глин // Химическая технология. 2014. № 6. С. 333-337.

температура прокаливания (400-550 °C); X_5 – соотношение Al^{3+}/Cr^{3+} (1:0 и 1:1).

Энерго-структурные характеристики и адсорбционная способность полученных материалов по O_2 и Ar приведены в табл.2.

Таблица 2. Структурные характеристики, равновесные емкости по кислороду и аргону и коэффициенты разделения на пилларированных глинах

№	Интеркалирующий ион *	$T_{\text{прок}}$ °C	$T_{\text{суш}}$ °C	$T_{\text{ио}}$ °C	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	Равновесная адсорбция при 25 °C и 0,1 МПа, см ³ /г		Коэф-т разд-я Ar/ O_2
							O_2	Ar	
1	Al-PILC(II)	400	85	25	0,12	15,10	4,99	3,72	0,8
2	Al-PILC (II)	550	25	75	0,13	14,51	5,09	5,91	1,2
3	Al-Cr-PILC (I)	400	85	75	0,09	11,98	2,85	3,58	1,3
4	Al-PILC (II)	550	85	25	0,12	12,98	4,04	6,27	1,6
5	Al-Cr-PILC (II)	550	25	75	0,12	11,86	5,44	5,62	1,0
6	Al-Cr-PILC(II)	400	85	75	0,12	13,53	5,62	5,25	0,9
7	Al-PILC (I)	550	85	75	0,09	14,54	5,20	6,44	1,2
8	Al-Cr-PILC (I)	550	85	25	0,04	10,95	5,60	3,70	0,7
9	Al-Cr-PILC (I)	550	25	25	0,10	12,23	3,27	4,16	1,3
10	Al-Cr-PILC(II)	400	25	25	0,10	13,75	3,91	3,88	1,0
11	Al-PILC(I)	400	25	75	0,10	14,59	5,83	6,85	1,2
12	Al-PILC(I)	400	25	25	0,12	14,41	6,06	7,36	1,2
* I – соответствует соотношению Al^{3+}/OH^- равному 1:2,0; а II – соотношению Al^{3+}/OH^- равному 1:2,4, Al-Cr – с добавлением хрома									

После исключения незначимых коэффициентов адекватное эксперименту уравнение регрессии имеет вид:

$$\hat{y} = 1,103 + 0,0514 x_4 - 0,0758 x_5$$

По данным регрессионного анализа на выходную величину (коэффициент разделения смеси Ar/ O_2) не влияют: соотношение Al^{3+}/OH^- , температура ионного обмена и температура сушки в области исследования. В качестве значимых коэффициентов были выделены следующие факторы: температура прокаливания и соотношение Al^{3+}/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 соотношения Al^{3+}/Cr^{3+} , напротив, вызывает

снижение значений выходной величины. Такой результат говорит о том, что в области исследования процесс устойчив к колебаниям параметров.

Раздел 4.3. отображены результаты по модифицированию цеолитов типа Y и ZSM-5 наночастицами переходных металлов.

На основе цеолитов типов Y и ZSM-5 были синтезированы адсорбенты, содержащие наночастицы металлов, которые были получены двумя методами:

- при взаимодействии с обратномиецелярными растворами наночастиц (ОМР НЧ);
- однократным ионным обменом с растворами соответствующих солей и последующим восстановлением ультразвуком в жидких средах.

Первым методом в цеолиты вводили наночастицы кобальта и серебра, вторым методом вводили НЧ серебра, церия, циркония. Энерго-структурные характеристики и адсорбционная способность полученных материалов по O₂ и Ar приведены в табл.3.

Таблица 3. Структурные характеристики, равновесные емкости и коэффициенты разделения на цеолитах

Образец	S _{уд} , м ² /г	E ₀ , кДж/моль	W ₀ , см ³ /г	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, см ³ /г		Кэф-т разд-я смеси Ar/ O ₂
				O ₂	Ar	
Ag/NaY 1	570,7	31,5	0,28	1,6	2,6	1,6
Ag/NaY 2	581,4	32,6	0,30	1,9	2,1	1,1
Ag/HY 1	472,7	21,0	0,22	2,5	3,0	1,2
Ag/HY 2	463,5	21,3	0,23	3,6	3,3	0,9
Co/ZSM-5	261,5	18,3	0,12	7,5	9,4	1,3
Ag/ZSM-5	273,3	18,5	0,13	7,2	8,1	1,1
Ag/NaY(УЗ/ИПС)	440,9	21,0	0,24	5,6	8,2	1,5
Ag/NaY(УЗ/H ₂ O)	416,8	32,4	0,21	5,0	6,5	1,3
Ce/NaY(УЗ/ИПС)	471,0	30,8	0,24	3,8	4,1	1,1
Zr/NaY(УЗ/ИПС)	418,2	26,9	0,21	12,7	12,3	1,0
М/цеолит– наночастицы металла, полученные из ОМР (1 – с (Ag ⁺) = 4 мМ, 2 – с (Ag ⁺) = 8мМ); М/цеолит - наночастицы, полученные методом ионного обмена и воздействием ультразвука (УЗ) в среде воды (H ₂ O) или изопропилового спирта (ИПС)						

По данным табл. 3 видно, что наибольшей селективностью к аргону обладали образцы цеолита Ag/NaY 1 и Ag/NaY(УЗ/ИПС), коэффициенты разделения смеси аргон-кислород составили 1,6 и 1,5, соответственно.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены фактические размеры частиц металлов и их распределение в образцах. Для образца Ag/NaY (УЗ/ИПС)

данные ПЭМ представлены на рис. 4.

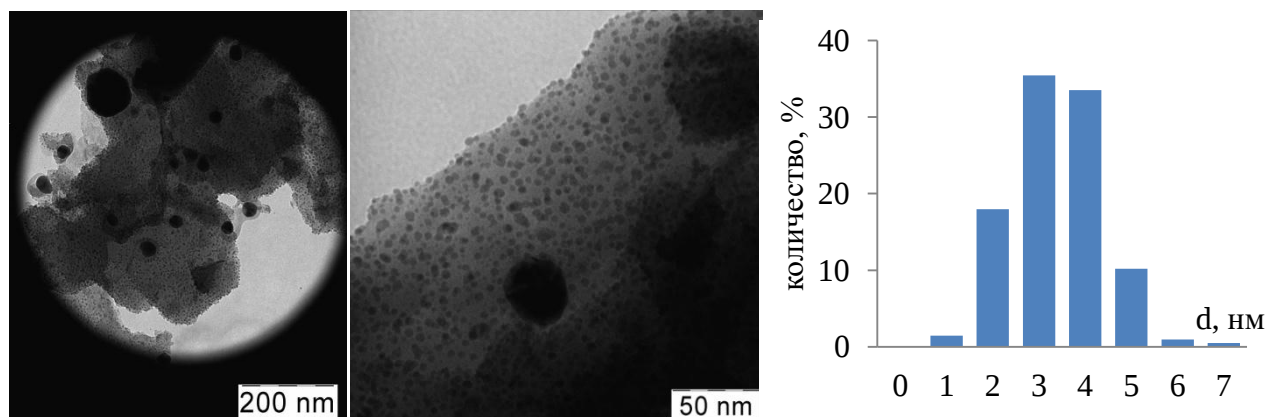


Рис. 4. Микрофотографии и распределение частиц по размерам в образце Ag/NaY (УЗ/ИПС).

Размер детектируемых ПЭМ наночастиц составляет от 1 до 20 нм, при этом ~ 70 % от общего числа наночастиц – это частицы с размерами в диапазоне от 3 до 5 нм. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в процессе модифицирования не происходит разрушения структуры цеолитов, а серебро находится преимущественно в виде металла, а также незначительного количества силиката $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

В разделе 4.4 представлены результаты по изучению сорбционных свойств композитов типа «Аэрогель-МУНТ». Были исследованы аэрогели на основе альгината кальция и диоксида кремния, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Энерго-структурные характеристики и адсорбционная способность полученных материалов по O_2 и Ag приведены в табл.4.

Таблица 4. Структурные характеристики композитов «аэрогель-МУНТ», равновесные емкости по кислороду и аргону и коэффициенты разделения смеси аргон-кислород

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	E_0 , кДж/моль	W_0 , $\text{см}^3/\text{г}$	Равновесная адсорбция при 25 °С и 0,1 МПа, $\text{см}^3/\text{г}$		Коэф-т разд-я Ar/ O_2
				O_2	Ar	
Alg-Ca+0 % МУНТ*	449,0	8,8	0,21	19,92	20,87	1,1
Alg-Ca+10 % МУНТ	459,0	9,1	0,21	25,93	20,38	0,8
Alg-Ca+30 % МУНТ	317,0	9,6	0,15	9,28	18,51	2,0
SiO_2 +0,23 % МУНТ	849,4	9,7	0,33	8,28	9,83	1,2
SiO_2 +0,92 % МУНТ	886,3	8,6	0,38	6,26	8,00	1,3
SiO_2 +4,5 % МУНТ	1097,1	9,6	0,43	6,68	7,57	1,1
* концентрация МУНТ, относительно сухого компонента (аэрогеля)						

Из данных табл. 4 видно, что наибольшей селективностью к аргону обладал образец Alg-Ca+30 % МУНТ, коэффициент разделения смеси аргон-кислород составил 2,0.

В главе 5 предложена технологическая схема двухстадийного процесса КБА для получения чистого кислорода, которая представлена на рис. 5.

Первая ступень установки организована по стандартному циклу Скарстрёма, на 2-й ступени кислородобогащенный поток, полученный на 1 ступени, поступает в адсорбер АД₃, заполненный адсорбентом, селективным к аргону ($P_{изб}=0,52$ МПа). По мере того как смесь проходит через колонну, аргон адсорбируется в слое. На выходе из АД₃ продуцируется кислород с концентрацией 99 об. %, часть которого направляется на продувку адсорбера АД₄ (и, возможно, адсорберов первой ступени АД₁ и АД₂) во время регенерации ($P=0,1$ МПа).

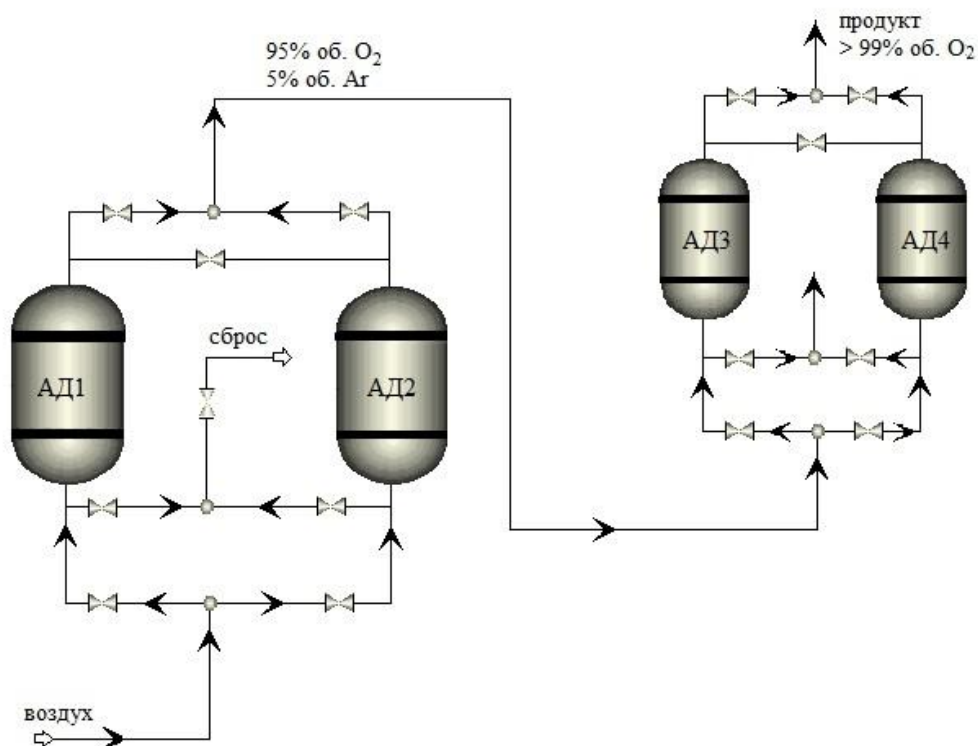


Рисунок 51. Схема двухстадийного КБА процесса для получения чистого кислорода

Исходя из полученных данных по адсорбции аргона и кислорода, представленных в главе 4, предложена методика первичного отбора адсорбента, селективного к аргону, для 2-ой ступени установки. Для описания адсорбции компонента смеси использовали понятие коэффициента распределения K_i , значения которого для кислорода и аргона при 0,62 МПа (K_B) и 0,1 МПа (K_D) для всех образцов представлены в табл. 5. Значения коэффициентов распределения аргона и кислорода определяли согласно формуле: $K = \frac{a}{c}$, где a – величина равновесной адсорбции аргона или кислорода на образце при соответствующем значении парциального давления; c – концентрация аргона или кислорода в смеси.

Сопоставляя данные табл. 5, 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).

Таблица 5. 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	Коэффициенты 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 в таб.2)	0,65	26,0	4,0	0,1
3	Ag/NaY 1	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)	0,82	48,9	6,7	0,1
6	Alg-Ca+ 30 % МУНТ	0,04	4,75	0,2	0,2
7	SiO ₂ +0,92 % МУНТ	0,10	4,0	0,8	0,2

Оценку расхода кислорода на обратную продувку с учетом объема адсорбера проводили по отношению $K_D(\text{Ar}) / K_B(\text{Ar})$, которое минимально для образцов Al-PILC №4, Ag/NaY 1 и Ag/NaY(УЗ/ИПС). Таким образом, учитывая количество адсорбента и расход газа на обратную продувку, по предварительному анализу лучшим образцом адсорбента для второй ступени установки КБА является Ag/NaY(УЗ/ИПС).

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. 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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. 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.
2. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., Конькова Т.В. Оптимизация процесса активации цеолитов с использованием функции желательности Харрингтона // ТОХТ. 2015. Т. 49, № 3. С. 336–346.
3. Иванова Е.Н., Аверин А.А., Алехина М.Б., Соколова Н.П., Конькова Т.В. Термическая активация цеолита типа X в присутствии диоксида углерода // Физикохимия поверхности и

защита материалов. 2016. Т. 52, №2. С. 185-190.

4. Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., Иванова Е.Н., Конькова Т.В. Оптимизация процесса активации цеолитов методом планирования эксперимента // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья, материалы III Международной научной конференции. Белгород. 24-28 сентября, 2012. С. 5-8.
5. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Ахназарова С.Л. Термическая активация цеолитов типа X // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. Т. XXVI, № 8 (137). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 26-30.
6. Алехина М.Б., Ахназарова С.Л., Иванова Е.Н., Конькова Т.В. Оптимизация процесса активации цеолитов с использованием функции желательности Харингтона // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых, 15-19 апреля 2013 года, Москва-Клязьма. С. 83.
7. Ivanova E.N., Alekhina M.B., Aknazarova S.L., Konkova T.V. Choice of preactivation conditions of zeolites X by design of experiments // Book of abstracts 17th International zeolite conference «Zeolites and ordered porous materials: bridging the gap between nanoscience and technology», Moscow, Russia, 7-12 July 2013. P 297.
8. Вахрушева Е.М., Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Джумамухамедов Д.Ш., Ванчурин В.И. Адсорбция макрокомпонентов воздуха на цеолитах и минеральных адсорбентах // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. Тр. Том XXVII, № 7 (147), (Москва, 29 октября – 1 ноября 2013) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 80-84.
9. Иванова Е.Н., Дудолодов А.О., Алехина М.Б., Конькова Т.В. Модифицирование монтмориллонитовой глины для адсорбционного разделения воздуха // X Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014»/ Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXVIII, № 6 (155). - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. С. 19-21.
10. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ревина А.А., Дудолодов А.О. Цеолиты и цеолитоподобные структуры для разделения воздуха с получение чистого кислорода // Материалы V Всерос. науч. конф. "Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции" (г. Плес Ивановской области, 30 июня - 6 июля 2014 г.) - электронный ресурс.
11. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ревина А.А., Маслова О.А. Адсорбенты для разделения газовой смеси кислород-аргон // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Материалы II Всерос. конф. с международным участием и симпозиума, 13-17 апреля 2015 года, Москва-Клязьма. С. 94.
12. Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Аверин А.А., Соколова Н.П., Конькова Т.В. Влияние CO₂ на активацию цеолита NaX // Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и

перспективы. Тезисы докладов 7-ой Всерос. цеолитной конф. (Звенигород, 16-18 июня 2015) – Звенигород, 2015. С. 123-124.

13. Бурмистрова Н.Н., Алехина М.Б., Иванова Е.Н., Конькова Т.В. Синтез и исследование свойств модифицированного нанoadсорбента для разделения воздуха на основе монтмориллонитовых глин // Сб. материалов Всерос. молодежной конф. с межд. участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 26-27 ноября 2015) – Москва, 2015. С. 46-47.

14. Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В. Адсорбенты для разделения газовой смеси кислород-аргон на основе пилларированных монтмориллонитовых глин // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXIX, № 3 (162), (Москва, 24-27 ноября 2015) – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. С. 74-76.

15. Алехина М.Б., Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н. Адсорбенты для разделения аргона и кислорода на основе пилларированных монтмориллонитовых глин // Материалы III Всерос. конф. с международным участием «Актуальные проблемы адсорбции», Москва-Клязьма, 17-21 октября 2016 г. С. 169-170.

Благодарность

Автор выражает благодарность проф., д.х.н., Кутепову Б.И (Институт нефтехимии и катализа РАН), к.х.н., Скорниковой С.А. (Иркутский государственный технический университет), проф., д.х.н., Кирику С.Д. (Институт цветных металлов и материаловедения), проф., д.х.н., Ревиной А.А. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), заместителю директора Маслову А.В. (ООО «Алтайская сырьевая компания»), проф., д.т.н., Меньшутинной Н.В. (МУНЦ трансфера и биотехнологий) за предоставление образцов для исследований, проф., д.х.н., Соколовой Н.П. и Аверину А.А (Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина) за помощь в проведении ИК-спектрального анализа, проф. д.т.н., Шумяцкому Ю.И., к.т.н. Ахназаровой С.Л. за ценные советы и помощь в расчетах.