

Леонова Александра Александровна

**Факторы, влияющие на структуру, стабильность и
адсорбционные свойства низкокремнеземистого цеолита LSX
при обмене внекаркасных катионов и декатионировании**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Мельгунов Максим Сергеевич**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Кутепов Борис Иванович**
доктор химических наук, профессор
ФГБУН Институт нефтехимии и катализа Российской
академии наук, заведующий лабораторией
приготовления катализаторов

Алехина Марина Борисовна
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева, профессор
кафедры технологии неорганических веществ

Ведущая организация: ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук

Защита состоится "18" мая 2022 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного
совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский
центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"30" марта 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Алюмосиликатные цеолиты со структурой фожазита (FAU) характеризуются высокой удельной поверхностью и доступностью микропор, что является основой широкого использования таких материалов в качестве катализаторов и адсорбентов. Уменьшение модуля цеолита (молярного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) позволяет повысить концентрацию внекаркасных заряд-компенсирующих катионов и, тем самым, эффективность процессов адсорбционного разделения газовых смесей, таких, как N_2/O_2 , CO/H_2 , CO_2/CH_4 и др. Особый интерес вызывают низко модульные цеолиты X и LSX (low-silica X), содержащие в качестве внекаркасного катиона литий – ион с наивысшей зарядовой плотностью.

Производство синтетических цеолитов для газоразделения исчисляется миллионами тонн и по объему сопоставимо с производством цеолитов для нефтепереработки. В настоящее время исследования направлены на повышение селективности адсорбции и скорости процесса – за счет катионного состава в микропорах и формирования иерархических структур (развитие мезо- и макропористости при сохранении развитой микропористости). Основной проблемой является низкая устойчивость низко модульных цеолитов при гидротермальных обработках, что накладывает серьезные ограничения на возможные способы модификации. Литиевую форму цеолита LSX пока приходится получать по сложной технологической схеме, включающей многократный ионный обмен с промежуточной сушкой. Методики модификации и свойства получаемых образцов можно найти в многочисленных патентах, тогда как почти отсутствует фундаментальная научная проработка имеющихся проблем. Считается, что высокая концентрация малоустойчивых групп $-\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}-$ не позволяет применить промежуточный обмен на катионы аммония и последующее декатионирование (что традиционно используется для высоко модульных цеолитов). Практически отсутствует информация о возможности получения H-формы низко модульного цеолита LSX и очень скудна имеющаяся литература по смешанным (NH_4, Li) и (H, Li) формам этого цеолита.

Цель работы: исследовать процессы, протекающие при ионном обмене и декатионировании цеолита LSX, выявить факторы, влияющие на кристалличность, текстуру, адсорбционные свойства получаемых материалов, и предложить подходы к формированию иерархических структур.

Для поэтапного достижения указанной цели были поставлены и решены следующие **задачи:**

- 1) определить максимальную степень обмена на катионы аммония и локализацию катионов по внекаркасным положениям в заданных условиях обработок;
- 2) оценить возможность получения высокоокристаллизованной NH_4 -формы цеолита LSX в зависимости от температуры и условий термообработки;
- 3) изучить пределы термической устойчивости высокоокристаллизованной NH_4 -формы цеолита LSX;
- 4) определить максимальное содержание кислотных центров после термообработки NH_4 -LSX с сохранением высокой кристалличности;
- 5) провести анализ факторов, действующих при разрушении кристаллической структуры цеолита LSX и предложить схему протекающих процессов;
- 6) изучить влияние содержания катионов аммония, кальция и лития в цеолите LSX на адсорбционную селективность материалов по отношению к CO_2 , N_2O и CH_4 .

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование процессов, протекающих при ионном обмене внекаркасных катионов низкомолекулярного цеолита LSX (Na,K- и Ca,Na,K-форма) на катионы аммония с последующим декатионированием. С применением комплекса физико-химических методов впервые исследована температурная устойчивость аммонийной формы и протонированной формы цеолита LSX, охарактеризованы промежуточное и конечное состояния образцов. Установлены факторы, ответственные за снижение кристалличности, изменение текстуры и адсорбционных свойств цеолита при декатионировании. Предложена схема протекающих процессов, которая объясняет наблюдающиеся закономерности и расширяет представления о факторах, управляющих превращениями и свойствами данной системы.

Практическая значимость. Разработанные в диссертационной работе методы позволяют получать аммоний-, протон-, и литий-содержащие формы цеолита LSX с высокой кристалличностью и доступностью микропор и открывают новые возможности для модифицирования низкомолекулярных цеолитов внекаркасными катионами различной природы. Разработанные подходы позволяют избежать аморфизации и деструкции образцов при термических обработках и могут быть использованы при работе с цеолитами других типов. Показана возможность формирования вторичной пористости и описаны методы оптимизации пористого пространства цеолита LSX.

Методология и методы исследования. Химический состав образцов был определен методами ИСП-АЭС и рентгено-флуоресцентного анализа; сохранность структуры цеолита LSX изучена методом порошковой рентгеновской дифракции; природа поверхности изучена методами ТПД NH_3 , *in-situ* ИК-спектроскопии, а также ИК-спектроскопии адсорбированных молекул пиридина и CO ; текстура образцов изучена методами низкотемпературной адсорбции азота при 77 К, адсорбции CO_2 при 273 К, морфология пористого пространства – с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии; для оценки селективности адсорбционного разделения в парах $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ и CO_2/CH_4 были проведены адсорбционные измерения для CO_2 , N_2O и CH_4 при 273 К.

Личный вклад автора. Все эксперименты по приготовлению образцов и газовой адсорбции проведены лично автором. Автор непосредственно участвовала в постановке целей и задач исследования, анализе полученных результатов и их подготовке к публикации.

Положения, выносимые на защиту:

- Экспериментальные данные по изменению структуры и текстуры цеолита LSX в зависимости от условий обмена внекаркасных катионов и декатионирования.
- Результаты исследования термической устойчивости цеолита LSX на различных стадиях модифицирования и схема процессов, протекающих при ионном обмене и термических обработках.
- Разработанные методы получения высококристаллических смешанных (NH_4,Li) - и (H,Li) -форм этого цеолита.
- Экспериментальные значения адсорбционной селективности модифицированного цеолита LSX в различных катионных формах по отношению к наиболее распространенным «парниковым газам» (CO_2 , N_2O , CH_4).

Апробация работы. По теме диссертации опубликованы 3 статьи, две из которых опубликованы в научных изданиях, рецензируемых Web of Science и Scopus. Материалы диссертации в качестве устного доклада представлены на 5-и

международных и всероссийских конференций; список дан в конце диссертации и автореферата.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 162 страницах, включая 82 рисунка, 21 таблицу и 395 ссылок на литературные источники.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, описана практическая значимость работы и указаны основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. В первом разделе описываются общие свойства фожазитов, их строение и области применения. Во втором разделе обсуждаются известные способы модификации цеолитов этого типа. Третий раздел посвящен низкомолекулярному фожазиту LSX, особенностям его строения и применения, а также используемым методам модификации структуры. Отмечены имеющиеся трудности при модификации и изучении выбранной системы, недостаток информации о локализации ионов в структуре LSX и возможности целенаправленного изменения текстуры.

Во второй главе представлены базовые методики, использованные при получении аммониевой, протонированной и литиевой форм цеолита LSX. Описаны приемы, применявшиеся при исследовании полученных материалов физико-химическими методами, включая сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию (СЭМ и ПЭМ), порошковую рентгеновскую дифракцию, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), силикатный рентгено-флуоресцентный анализ, ИК-спектроскопию и масс-спектрометрию. Подробно описаны методики адсорбционных измерений с использованием различных адсорбтивов.

Третья глава состоит из семи разделов. В ней представлены и обсуждены результаты исследований цеолита LSX до и после обмена внекаркасных катионов (K,Na) на катионы аммония, а также после частичного декатионирования (перевода в H-форму). Изучены структурные и адсорбционные свойства образцов, полученных в различных условиях, охарактеризована их термическая устойчивость и представлена модель, объясняющая наблюдаемые текстурные и структурные изменения.

Таблица 1. Элементный состав образцов после обработки в растворах NH_4Cl . *

Образец	K	Na	Al	Si	модуль	NH_4
<i>ini</i>	24	72	96	96	2	0
<i>w (am_{0,0})</i>	28	68	96	96	2	0
<i>am_{0,1}</i>	15	51	94	98	2.08	28(30)
<i>am_{0,2}</i>	11	39	95	97	2.04	45(47)
<i>am_{0,4}</i>	7	33	96	96	2.02	56(58)
<i>am_{0,6}</i>	5	33	96	96	2.02	58(60)
<i>am_{0,8}</i>	3	27	91	101	2.24	61(67)
<i>am_{1,0}</i>	2	22	77	115	3	53(69)

*По данным ИСП-АЭС (*Optima 4300DV, Perkin Elmer*) и силикатного рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр *ARL-9900-XP, Thermo Electron*); содержание элементов приведено в расчете на число атомов в элементарной ячейке; содержание ионов аммония определено из баланса по катионам (погрешность $\pm 1-5$ отн.%). Молярная концентрация NH_4Cl в растворе отражена в обозначении образцов (подстрочный символ).

В первом разделе главы 3 (раздел 3.1) подробно охарактеризованы образцы $(\text{NH}_4)\text{LSX}$ (далее обозначены как *am*) после обмена катионов Na и K исходного цеолита (*ini*) на катионы аммония в растворах NH_4Cl различной концентрации (0.1–1.0 М) и последующей сушки в обычно применяемых на практике условиях (муфель, 120 °С, 16 ч на воздухе). В Таблице 1 приведен элементный состав для одной из серий таких образцов; в скобках указана степень обмена на катионы аммония. Установлено, что увеличение концентрации NH_4Cl в растворе с 0.1 до 0.8 моль/л повышает как содержание катионов аммония в образце, так и степень обмена. При $[\text{NH}_4\text{Cl}] \leq 0.8$ моль/л содержание Si и Al изменяется незначительно, и модуль цеолита остается на прежнем уровне. После обработки в 1.0 М растворе NH_4Cl содержание ионов аммония в цеолите не возрастает. При этом наблюдается dealюминирование структуры.

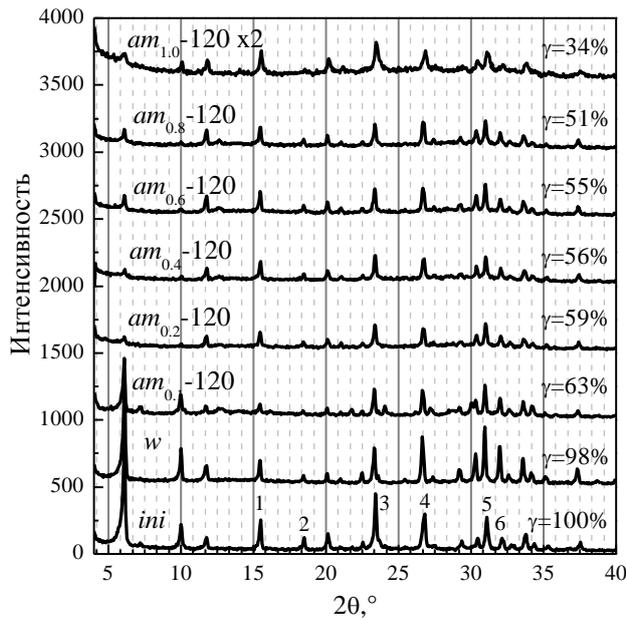


Рис. 1. Порошковые диффрактограммы образцов из таблицы 1.

Результаты порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр *ARL X'TRA*, *Thermo Scientific*) представлены на рис. 1. Рентгенограммы контрольных образцов (*ini* и *w*) характеризуются высокой интенсивностью рефлексов и отсутствием аморфного гало, что соответствует высокой кристалличности образцов. На рентгенограммах модифицированных образцов с высокой степенью обмена наблюдается существенное снижение интенсивности рефлексов и формирование аморфного гало, что указывает на снижение кристалличности материала. При этом новые рефлексы на рентгенограммах не наблюдаются, что исключает формирование новых кристаллических фаз.

Исследование исходного и модифицированных образцов цеолита LSX методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, *JSM-6460LV*, *JEOL*; ПЭМ, *JEM-2010*) показало, что образцы состоят из кристаллитов размером 50–500 нм, которые образуют квази-сферические агломераты (рис. 2а) размером 0.5 мкм и более. В отличие от исходного цеолита, на снимках модифицированных образцов в межкристаллитном пространстве можно наблюдать поры размером около 50 нм (рис. 2в). Можно видеть, что грани и ребра кристаллитов в исходном цеолите (рис. 2а) имеют четкую огранку, а в модифицированных образцах (рис. 2в) они «сглажены». Это также указывает на пониженную термическую устойчивость модифицированных образцов. Согласно данным ПЭМВР (рис. 2б и 2г), внутри кристаллитов исходного образца (*ini*) и образца, обработанного дистиллированной водой (*w*), практически отсутствуют поры размером более 2 нм, тогда как в модифицированных образцах (*am*) четко различимы мелкие мезопоры сферической формы.

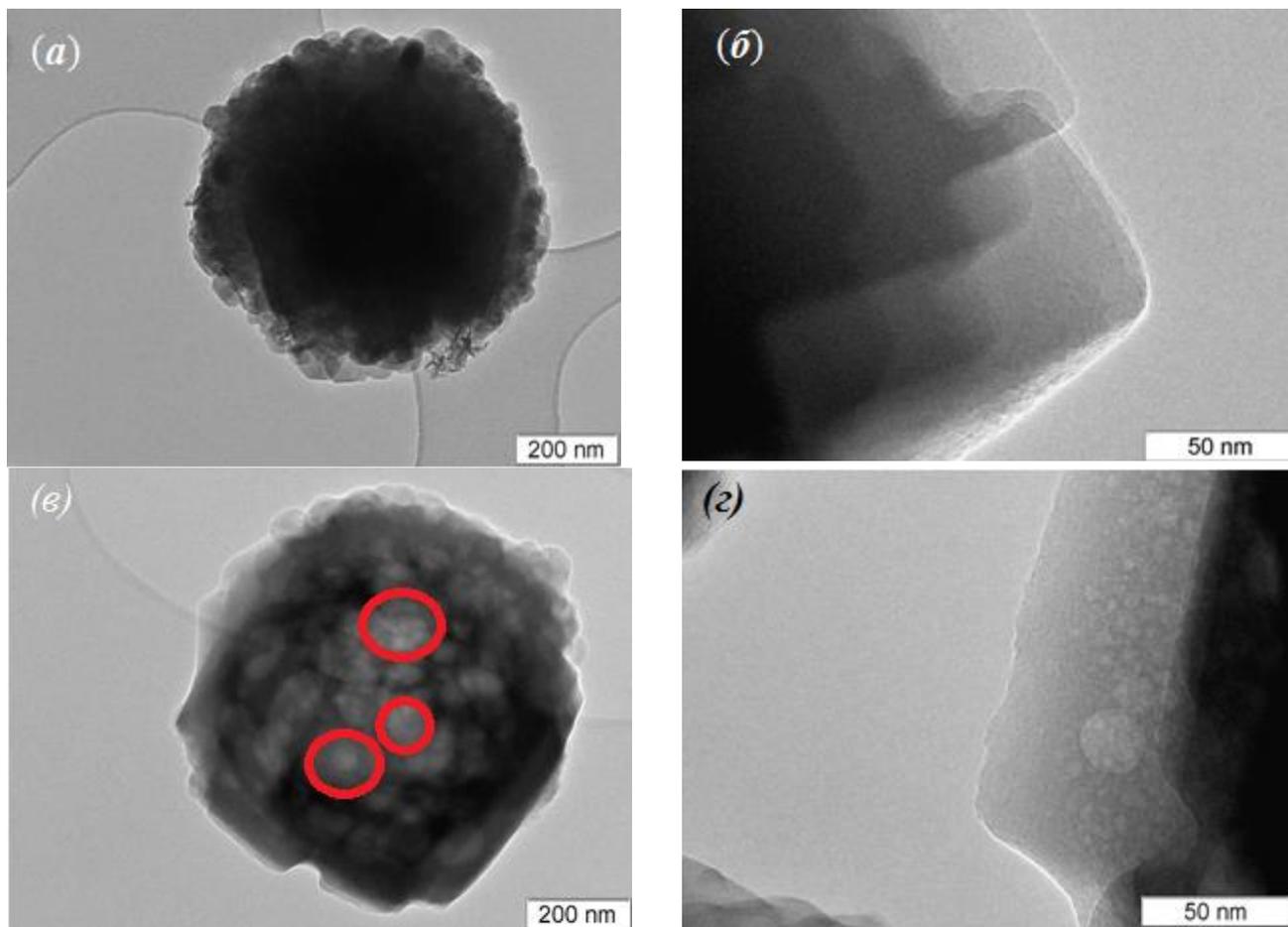


Рис. 2. Типичный вид образцов *ini* (а), *ini u w* (б), *w и am_{0.1}* (в) и *am_{0.1}* (г) на снимках ПЭМВР.

Результаты, полученные разными методами, позволили заключить, что обычно используемые условия ионообменной модификации (ионный обмен в водном растворе + сушка при 120 °С на воздухе) приводят к существенной трансформации структуры цеолита LSX. Дальнейшие исследования были направлены на выяснение ключевых факторов, влияющих на этот процесс.

В разделе 3.2 обсуждены результаты термообработок аммонийной формы цеолита LSX при относительно быстром нагреве. На Рис. 3 приведены ИК-спектры поглощения для образца *am_{0.1}* в вакууме (*in situ*; прибор *Varian Scimitar 1000*) при ступенчатом нагреве (временной отрезок между соседними спектрами около 5 мин).

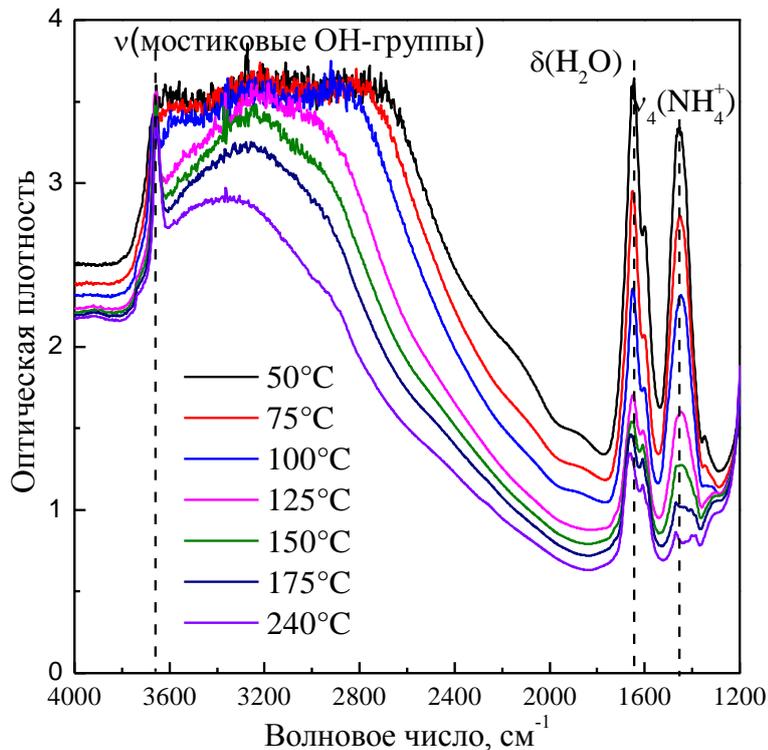


Рис. 3. ИК-спектры образца *am*_{0.1}, записанные при последовательном повышении температуры с одновременным вакуумированием.

В спектре образца при комнатной температуре наблюдаются две характерные полосы поглощения: деформационных колебаний в молекулах физадсорбированной воды (1650 см^{-1}) и валентных колебаний связи N–H в катионе NH_4^+ (1460 см^{-1}). При нагреве интенсивность этих полос снижается симбатно. Практически полное удаление аммиака происходит при $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$. Одновременно с повышением температуры до $\sim 125\text{ }^\circ\text{C}$ проявляется полоса поглощения при 3650 см^{-1} , относящаяся к образующимся при разложении катионов аммония мостиковым OH-группам (фрагменты $-\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}-$), локализованным в больших полостях.

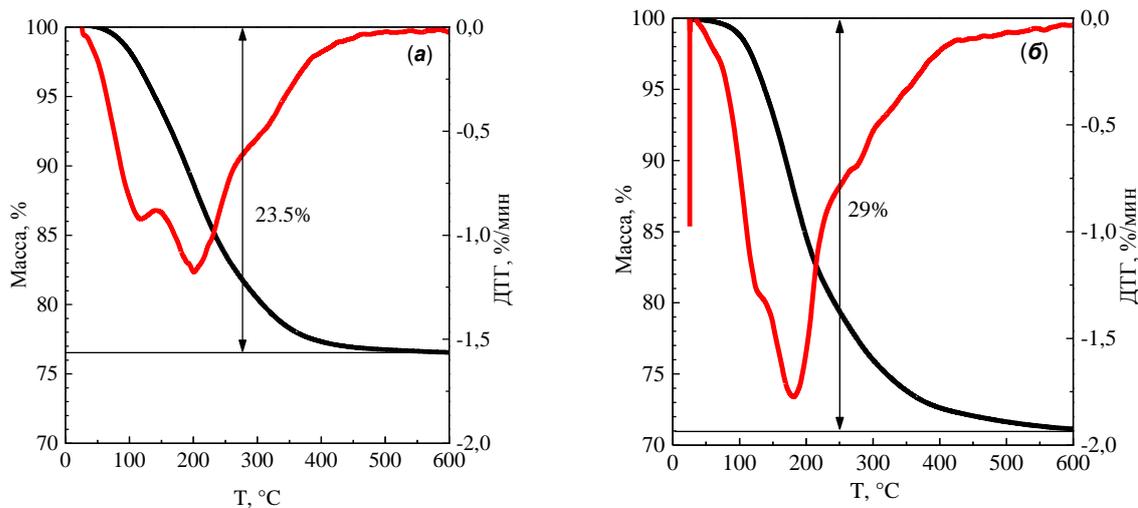


Рис. 4. Данные ДТГ для образцов *ini* (а) и *am*_{1.0} (б), высушенных при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Данные ИКС согласуются с результатами термического анализа образцов методами ТА и ДТГ (*NETZSCH STA 449C*). Согласно данным на Рис. 4, оба пика потери массы наблюдаются при температуре $\leq 200\text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует удалению физически адсорбированной воды и разложению катионов аммония. Различие в потере массы между исходным и модифицированным образцами (5,5 вес. %) соответствует содержанию катионов аммония в Таблице 1.

В разделе 3.3 подробно изучены текстурные свойства образцов. На Рис. 5 представлены изотермы адсорбции азота (77 К) и CO_2 (273 К) (*Autosorb 6B, Quantachrome Instruments*) на некоторых, наиболее показательных образцах: *ini*, *w*, *am*_{0.1}

(концентрация соответствует началу структурных изменений) и $am_{1.0}$ (концентрация, при которой изменяется модуль цеолита); тренировка всех образцов перед измерениями – 200 °С, 3 ч. Согласно изотермам адсорбции, модификация ведет к существенным изменениям текстуры. В то время, как образцы *ini* и *w* являются микропористыми (изотерма типа Ia по номенклатуре ИЮПАК, при слабо выраженном гистерезисе типа H4), модифицированные образцы имеют смешанную, микро-мезопористую структуру (изотерма типа IVa, гистерезис H1). Кроме того, происходит резкое увеличение адсорбции азота в области высоких давлений адсорбтива (77 К; $P/P_0 \rightarrow 1$), что указывает на появление в образцах макропор размером 40–50 нм и более. Таким образом, подтверждаются данные электронной микроскопии, термического анализа и *in situ* ИК-спектроскопии по разложению аммониевых катионов, которое сопровождается частичным разрушением структуры цеолита.

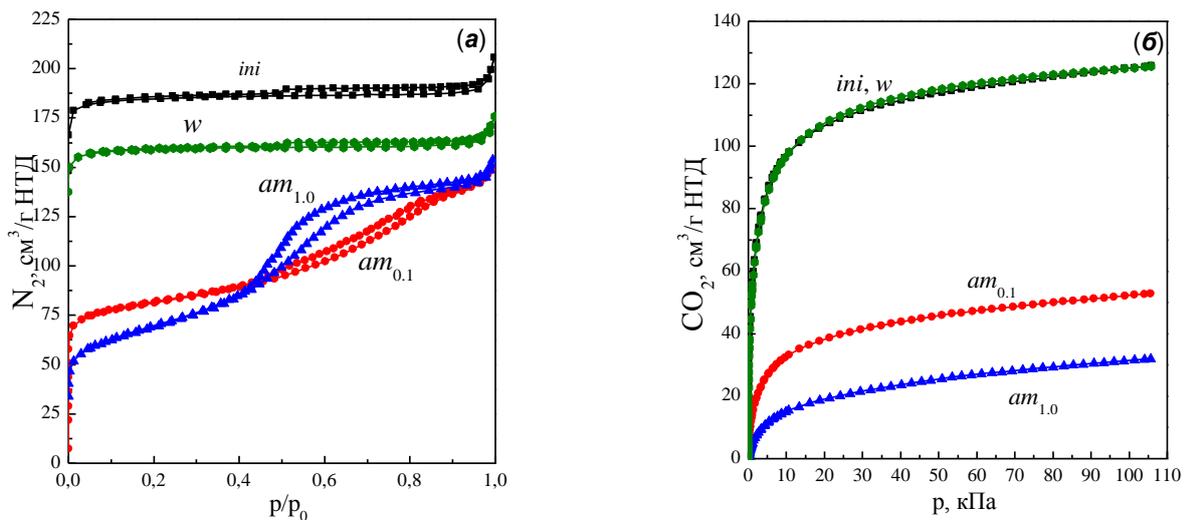


Рис.5. Изотермы адсорбции N₂ (а, 77 К) и CO₂ (б, 273 К) на образцах из таблицы 1.

Анализ изотерм адсорбции N₂ методом расчёта распределений пор по размерам на основе NLDFT и адсорбции CO₂ методом Дубинина-Радушкевича показывает, что микропоры в исходном цеолите LSX одинаково доступны как для N₂ при 77 К, так и для CO₂ при 273 К. Это было ожидаемо и соответствует характерным размерам окон и полостей в структуре фожазита (0,74 и 1,1 нм).

Таблица 2. Удельный объем пор (см³/г), рассчитанный из данных по адсорбции N₂ и CO₂.

Образец	V _{мик,CO2}	V _{мик,N2}	V _{мезо}	V _{мик,CO2} +V _{мезо}
<i>ini</i>	0,31	0,31	0,03	0,34
<i>w</i>	0,30	0,23	0,04	0,34
<i>am</i> _{0.1}	0,15	0,09	0,16	0,31
<i>am</i> _{0.2}	0,10	0,04	0,15	0,25
<i>am</i> _{0.4}	0,10	0,02	0,17	0,27
<i>am</i> _{0.6}	0,11	0,07	0,16	0,27
<i>am</i> _{0.8}	0,09	0,07	0,15	0,24
<i>am</i> _{1.0}	0,11	0,05	0,17	0,28

* Объем микропор рассчитан по методу Дубинина-Радушкевича из адсорбции CO₂ (V_{мик,CO2}) и по методу NLDFT из адсорбции азота (V_{мик,N2}); объем мезопор (V_{мезо}) рассчитан по методу NLDFT. См. также примечание к таблице 1.

Вместе с тем, из данных в Таблице 3 следует, что в случае модифицированных образцов объем микропор, доступных для CO_2 при 273 К, существенно превышает объем микропор, доступных для N_2 при 77 К. Это указывает на активированный характер диффузии молекул азота в микропорах, что, по-видимому, вызвано частичной блокировкой микропор продуктами разрушения цеолита при модификации. Разрушением кристаллической структуры можно объяснить и снижение суммарного доступного объема пор ($V_{\text{мик,CO}_2} + V_{\text{мезо}}$) модифицированных образцов.

Дальнейшие исследования были направлены на выявление факторов, обуславливающих структурные изменения при получении NH_4 - и H-форм цеолита. **В разделе 3.4** рассмотрены закономерности, проявившиеся при обработке образцов $(\text{NH}_4)\text{LSX}$ в растворах NaCl (обратный ионный обмен). Представлены данные по элементному составу полученных образцов и результаты их исследования с помощью ПЭМ, СЭМ и ИК-спектроскопии, а также адсорбционными методами (N_2 , CO_2). Наиболее существенные изменения отмечены для образцов, которые дегазировали в вакууме (200 °С) перед повторным ионным обменом. Для таких образцов наблюдается существенное снижение кристалличности ($\gamma \rightarrow 55\%$), удельной поверхности ($A_s \rightarrow 180 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема микропор (6-кратное снижение при адсорбции N_2 и трехкратное при адсорбции CO_2). Учитывая, что эти образцы подвергались термическим обработкам (сушка при 120 °С и повторное вакуумирование при 200 °С), сделано заключение, что перевод низкомолекулярного цеолита в протонированную форму в таких условиях приводит к резкому снижению его стабильности.

В разделе 3.5 представлены результаты более подробного исследования процессов, которые могут иметь место при декатионировании NH_4 -формы цеолита LSX . Для сведения к минимуму структурных изменений в процессе ионного обмена и сушки, все обработки цеолита в растворах NH_4Cl проводили при комнатной температуре, с последующей сушкой при 40 °С и пониженном давлении ($\sim 2-5 \cdot 10^{-3}$ атм; 16 ч). Образцы были затем дегазированы (200 °С, 3 ч) и их текстурные и структурные свойства сопоставлены со свойствами образцов, изученных ранее.

На Рис. 6, 7 представлены результаты исследования для одной из серий образцов. Можно видеть, что подготовка материалов в указанных выше условиях позволяет сохранить высокую кристалличность и микропористую структуру образцов (рентгенограмма и изотерма адсорбции N_2 для образца $am_{1.0-40}$ близки к характерным для исходного цеолита, *ini*). На основании этих данных сделано заключение, что предварительное удаление H_2O из пор образца при низкой температуре способствует сохранению структуры цеолита.

На рис. 7 приведены изотермы адсорбции N_2 (77 К), и CO_2 (273 К), свидетельствующие о возможности получения (ионный обмен в высококонцентрированных растворах NH_4Cl , низкотемпературная сушка) материала с высокой адсорбционной емкостью, превышающей адсорбционную емкость исходного цеолита (рис. 7а). Данный эффект объяснен повышением доступности микропор

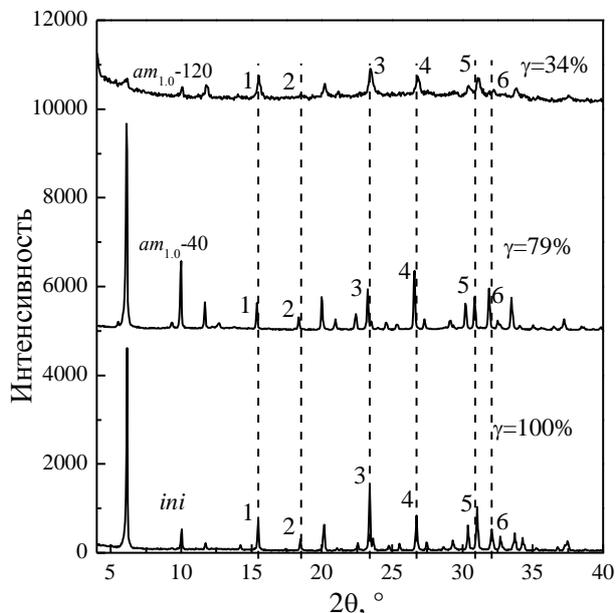


Рис.6. Порошковые рентгенограммы образцов после стандартной и низкотемпературной сушки (при 120 и 40 °С, соответственно) в сравнении с рентгенограммой исходного образца.

благодаря замене «объемных» внекаркасных катионов на протоны. Отмечено, что в результате декатионирования изменяется взаимодействие цеолита с таким адсорбатом, как CO_2 – как за счет изменения кислотно-основной природы поверхностных центров (могут формироваться БКЦ), так и из-за снижения зарядовой плотности внекаркасных катионов (H^+ и NH_4^+ практически не вступают в электростатическое взаимодействие с адсорбтивом). Эти изменения природы поверхности проявлялись в снижении адсорбционной емкости образцов по отношению к CO_2 в области низких давлений (рис. 7б).

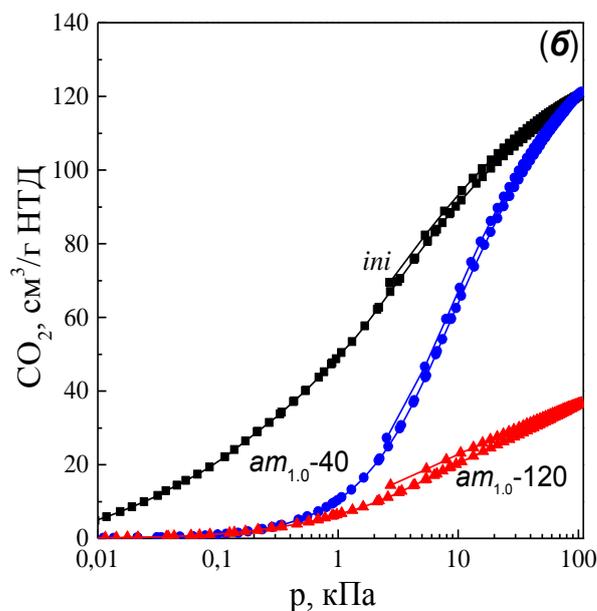
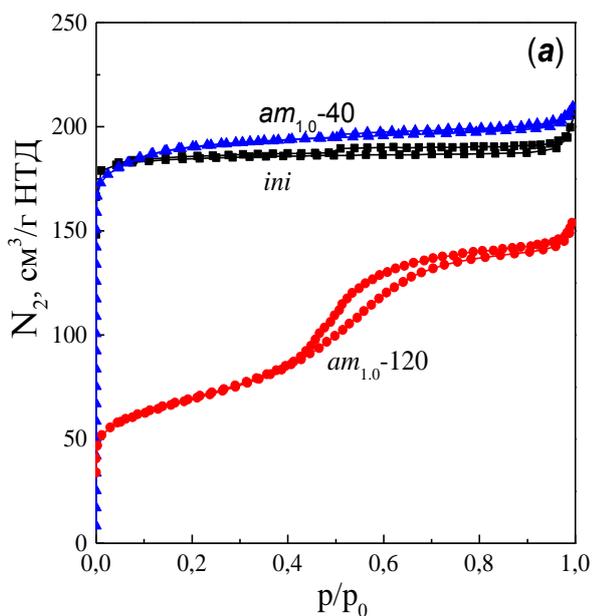


Рис.7. Изотермы адсорбции N_2 (а) и CO_2 (б) на образцах после сушки при 40 и 120 °С.

Влияние температуры дегидратации материалов после ионного обмена было изучено более подробно на примере цеолита LSX в Ca,Na,K-форме. Отмеченные ранее закономерности (связь между способом модификации и текстурными свойствами материалов) имели общий характер и не зависели от катионного состава исходного цеолита. В качестве примера на рис. 8 представлены изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах после ионного обмена и вакуумной сушки в интервале 40–120 °С.

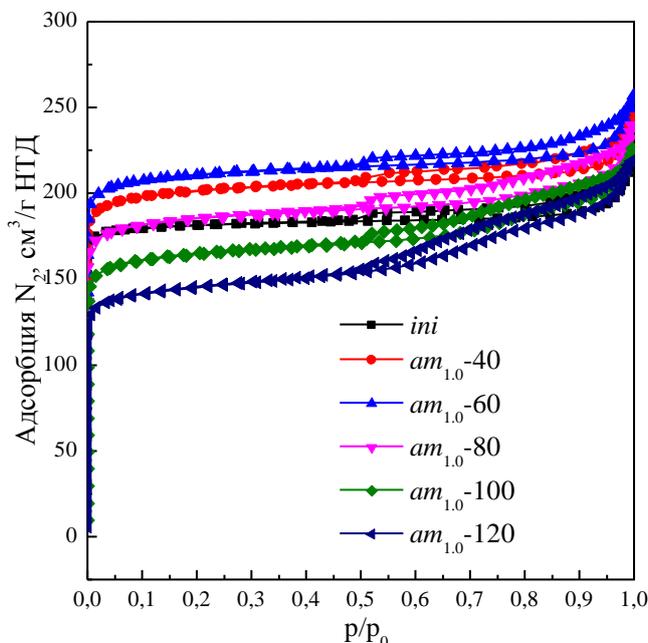
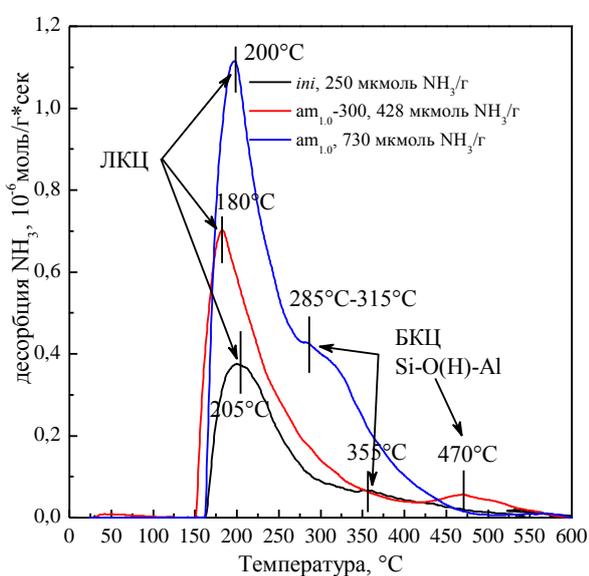


Рис.8. Изотермы адсорбции N_2 в зависимости от температуры сушки для образцов на основе цеолита (Ca,Na,K)LSX (после обработки в 1 M растворе NH_4Cl).

Показано, что с увеличением температуры кристалличность образца последовательно снижается и при 600 °C составляет 18% от кристалличности исходного образца, *ini*. Полученные данные согласуются с результатами азотной порометрии: с увеличением температуры образец постепенно разрушается, превращаясь в материал со смешанной, микро-мезопористой структурой. Вакуумирование в ходе термообработок способствует сохранению кристаллической и микропористой структуры образцов.



Можно наблюдать, что при достижении 80 °C в процессе сушки происходит переход от преимущественно микропористого материала к образцу со смешанной, микро-мезопористой структурой. Таким образом, появляется возможность целенаправленно влиять на микро- и мезопористую структуру цеолита, развивая систему транспортных пор для доставки молекул к активным центрам в микропорах.

В последующих разделах этой главы представлены и обсуждены экспериментальные данные, характеризующие термическую стабильность модифицированного цеолита. В разделе 3.6.1 приведены результаты анализа термической устойчивости образца *am1.0-40* после термообработок при температурах от 300 до 700 °C на воздухе.

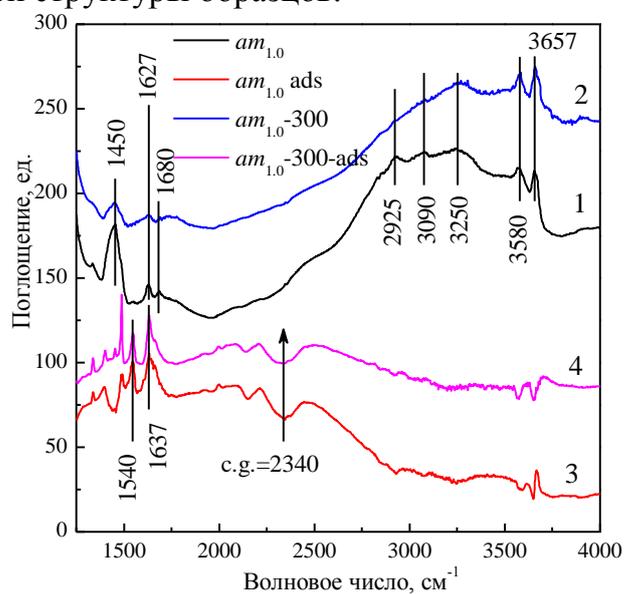


Рис.9. а – ТПД NH_3 с образцов *ini*, *am1.0*, *am1.0-300*; **б** – ИК-спектры образца *am1.0*: 1, 2 – после прокалки в вакууме при 200 и 300 °C, соответственно; 3, 4 – разностные спектры, полученные вычитанием спектров 1 и 2 из спектров после адсорбции пиридина при 150 °C.

Однородность и концентрация поверхностных кислотных центров образцов $am_{1.0}$ -40 после вакуумной тренировки при 200 и 300 °С оценивалась методами ТПД NH_3 и Фурье ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и CO. Некоторые результаты приведены на Рис. 9, *а,б*. Содержание БКЦ, найденное из адсорбции пиридина на образцах $am_{1.0}$ (после вакуумной тренировки при 200 °С) и $am_{1.0}$ -300, составило 230 мкмоль/г и 135 мкмоль/г. Это соответствует снижению концентрации с 4 до 2 БКЦ на 1 ЭЯ при увеличении температуры на 100 °С. Рассчитанные значения согласуются с литературными данными для цеолита Y. Таким образом, полученные результаты позволили определить содержание БКЦ в структуре термообработанной высокоокристаллизованной $NH_4(H)$ -формы цеолита LSX, доступных для адсорбции молекул-зондов.

В следующих разделах (3.6.2 и 3.6.3) рассмотрены последствия, к которым может привести гидратация частично декатионированных образцов. Схема обработок приведена на рис. 10.

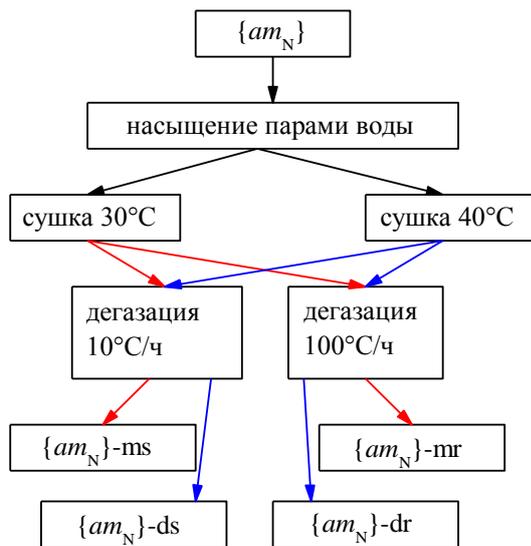


Рис.10. Схема обработок декатионированных образцов. Значение N в обозначении образца соответствует концентрации NH_4Cl в растворе при ионном обмене (моль/л).

В качестве исходных использовались образцы $(NH_4)LSX$, которые были декатионированы в условиях, оптимальных для сохранения цеолитной структуры (вакуумирование при 200 °С после предварительной сушки при 40 °С, как описано в разделе 3.4). Эти образцы затем были насыщены парами H_2O при относительной влажности 35% (в эксикаторе над насыщенным раствором $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) и подвергнуты повторной вакуумной тренировке при 200 °С. Исследовано 4 группы образцов, которые различались режимом термообработок после регидратирования: быстрый (~100 °С/ч, что традиционно используется при модификации цеолитов) и медленный (10 °С/ч) нагрев – после вакуумной сушки при 40 °С (16 ч) или непосредственно после насыщения образца парами H_2O .

Для регидратированных образцов после дегазирования в обычных условиях (нагрев 100 °С/мин) наблюдается существенное снижение адсорбции в тех случаях, когда первоначальный ионный обмен проводили в концентрированных растворах NH_4Cl (см. примеры на рис. 7*а* и 11*а*). В последнем случае наблюдалось существенное снижение удельной поверхности, удельного объема микропор и общей пористости (до 5-7 раз по сравнению с исходным цеолитом). Такие сильные изменения в свойствах декатионированных образцов имели место, несмотря на мягкие условия, использованные для регидратирования (H_2O в газовой фазе, комнатная температура) и дегазирования (нагрев малой навески образца, 150-200 мг, в динамическом вакууме). На основании этих данных сделано заключение, что фрагменты $-Si-O(H)-Al-$, образующиеся при термическом разложении катионов NH_4^+ , при наличии физадсорбированной воды в порах цеолита LSX резко снижают устойчивость кристаллической структуры цеолита и провоцируют его деструкцию.

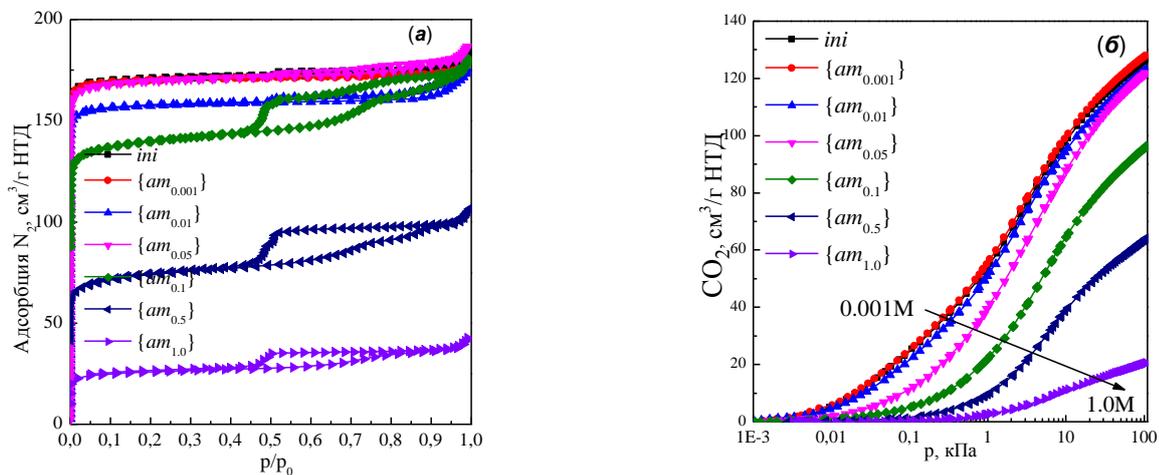


Рис.11. Изотермы адсорбции N_2 и CO_2 на образцах $\{am_N\}$ -mr после повторной гидратации.

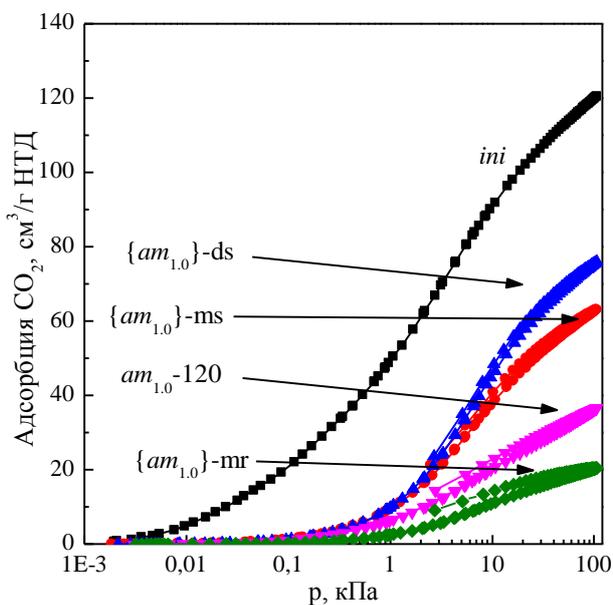


Рис.12. Изотермы адсорбции CO_2 (273 K) на ранее деаминированном образце $\{am_{1.0}\}$ после насыщения парами воды и вакуумной тренировки; для сравнения приведен образец $am_{1.0}$ после сушки при 120 °C.

В разделе 3.6.3 рассмотрены возможные способы минимизации последствий гидратации декаатионированных образцов. Анализ адсорбционных данных для образцов, полученных по схеме на Рис. 10, показал, что степень деструктивных изменений для регидратированных образцов можно понизить путем вакуумирования таких образцов при низкой температуре (40 °C) и/или снижения скорости нагрева при дегазировании (10 °C/мин). Однако полностью подавить деструктивные изменения даже в этом случае оказывается невозможным (см. пример на Рис. 12).

В разделе 3.7 на основе полученных результатов предложена схема деструкции цеолита LSX в NH_4 -форме в ходе термообработок (Рис. 13). Причиной разрушения кристаллической структуры цеолита LSX и формирования аморфной алюмосиликатной фазы является достижение для данного цеолита критической концентрации гидролитически нестабильных групп $-Si-O(H)-Al-$ (более 4 групп на 1 ЭЯ, по данным ИКС). Сферическая морфология пор внутри кристаллитов (Рис. 2z) объясняется нуклеационными эффектами – образованием пузырьков пара внутри микрокристаллов. Микрофрагменты разрушающейся алюмосиликатной фазы концентрируются на поверхности пузырьков и частично блокируют входные апертуры (окна), что проявляется в дальнейшем в активированной диффузии азота при 77 K. Крупные поры в

межкристаллитном пространстве (Рис. 26) могут формироваться в результате интенсификации процессов нуклеации.

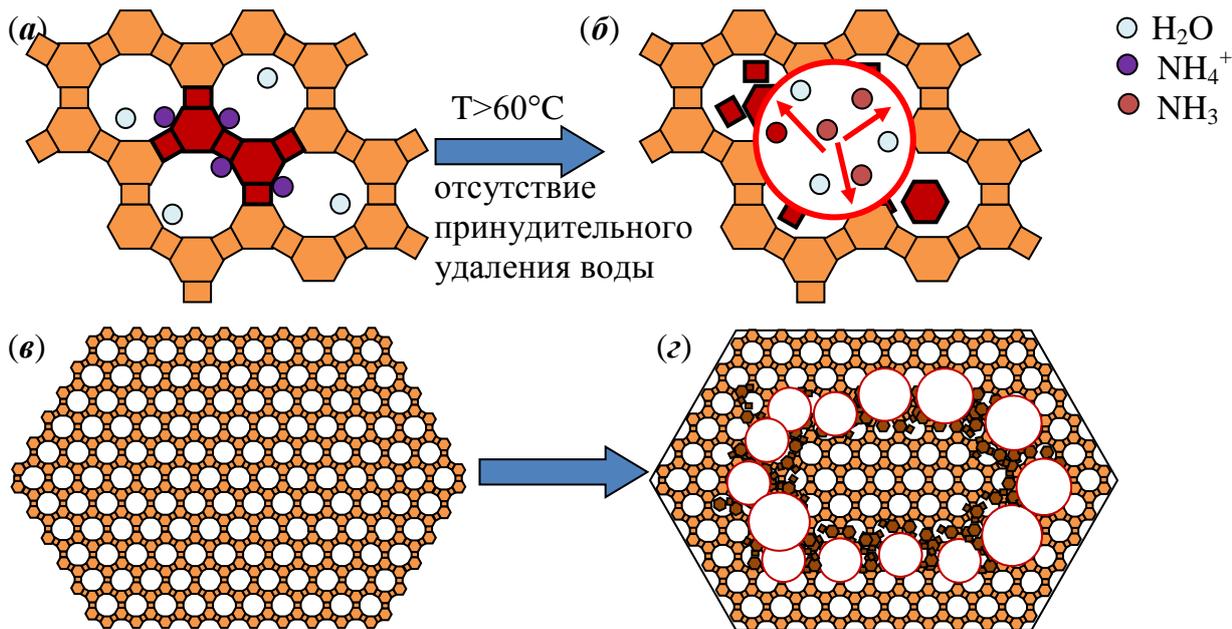


Рис. 13. Схема процессов, протекающих при разрушении (NH₄/H)-формы цеолита LSX.

В главе 4 описаны подходы к получению Li-содержащего цеолита LSX и адсорбционные свойства полученных образцов по отношению к N₂ и некоторым «парниковым» газам (CO₂, N₂O, CH₄).

Для оптимизации процесса получения Li-содержащих образцов цеолита LSX (раздел 4.1) был подробно изучен эффект кратности ионообменной модификации. Показано, что многократный ионный обмен при комнатной температуре в 1 М водных растворах хлоридов аммония и лития не позволяет достигнуть 100% степени обмена без проведения промежуточного дегазирования (200°C). Увеличение кратности ионного обмена при комнатной температуре слабо сказывается на степени обмена. Наиболее интересные результаты были достигнуты при одно- и трехкратной обработках. В Таблице 3 представлены результаты элементного анализа Li-содержащих образцов, полученных двумя различными методами: через прямой ионный обмена на литий и через промежуточное получение NH₄-формы (двухстадийный обмен). Отмечено, что достигаемая степень обмена на ионы лития при «прямом» ионном обмене (исходя из [Ca,K,Na]LSX) оказывается выше, чем при двухстадийном. Важно, что двухстадийная модификация позволяет получить смешанную, (NH₄,Li)-форму, что свидетельствует о неселективном ионном обмене.

Данные порошковой рентгеновской дифракции показывают, что все полученные образцы не имеют примесей иных кристаллических фаз. Аморфное гало в результате модификации не образуются, интенсивность рентгенограмм и отдельных рефлексов не снижается, характерные для структуры FAU рефлекссы не уширяются, что соответствует высокой кристалличности полученных образцов.

Таблица 3. Элементный состав Li-содержащих образцов.*

	Ca	Na	K	Li	NH ₄	Al	Si
<i>ini</i>	31	26	10	0	0	96	96
<i>am</i> ₁	25	4	1	0	41	96	96
<i>am</i> ₁ - <i>Li</i> ₁	13	6	1	36	27	96	96
<i>am</i> ₁ - <i>Li</i> ₂	13	4	0	48	18	96	96
<i>am</i> ₁ - <i>Li</i> ₃	13	3	0	52	13	96	96
<i>am</i> ₃	14	9	0	0	59	96	96
<i>am</i> ₃ - <i>Li</i> ₁	14	3	0	33	32	96	96
<i>am</i> ₃ - <i>Li</i> ₂	12	3	0	47	22	96	96
<i>am</i> ₃ - <i>Li</i> ₃	15	1	0	46	18	96	96
<i>Li</i> ₁	18	11	9	37	0	96	96
<i>Li</i> ₂	15	7	7	53	0	96	96
<i>Li</i> ₃	14	4	6	58	0	96	96

*В обозначении образца указано число стадий (подстрочный индекс) и последовательность обработок; в качестве исходного (*ini*) использован цеолит (K,Na,Ca)LSX. См. также примечания к таблице 1.

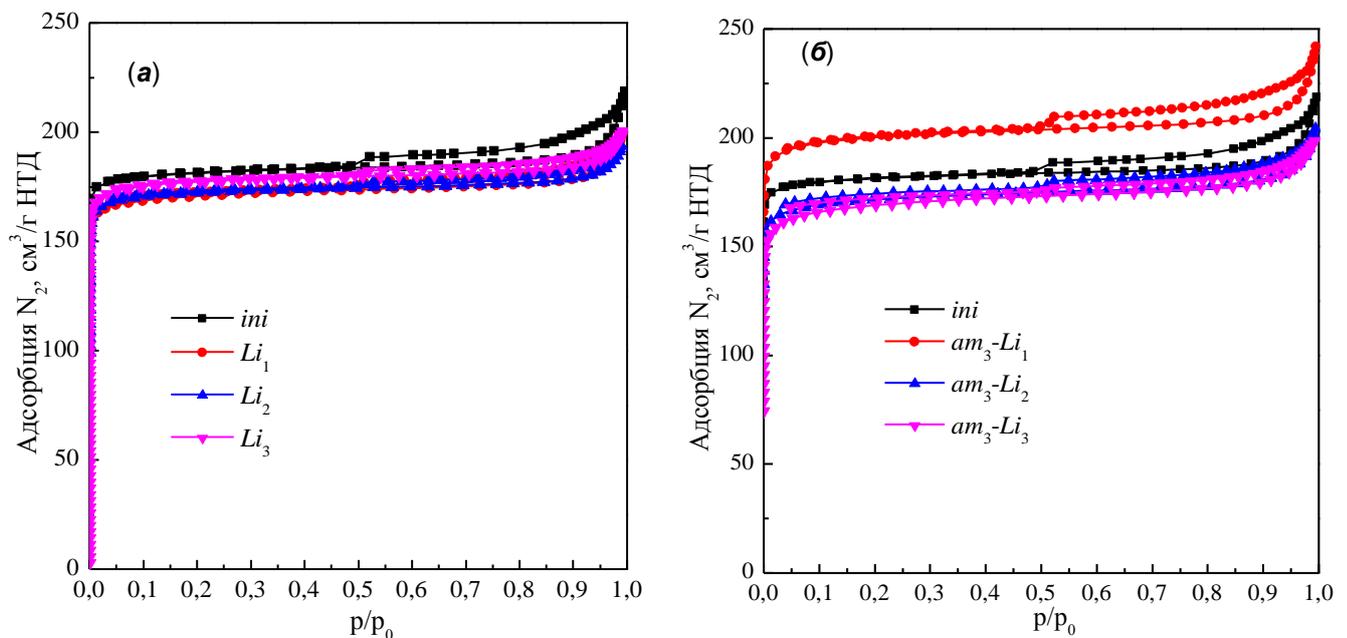


Рис.14. Изотермы адсорбции азота на Li-содержащих образцах, полученных многократным обменом, исходя из цеолита (Ca,Na,K)LSX (*a*) и аммонийной формы (*б*).

Данные низкотемпературной азотной порометрии (Рис. 14) показали, что все образцы являются микропористыми и характеризуются высокой адсорбционной емкостью во всем диапазоне давлений. При прямом ионном обмене наблюдается некоторое снижение объема пор (Рис. 14*a*). При термическом разложении NH₄-формы (двухстадийная модификация) при первом обмене на Li⁺ происходит увеличение доступного объема пор, однако повторный обмен в растворах LiCl приводит к его снижению (рис. 14*б*). Наблюдаемые изменения можно объяснить перераспределением катионов по

внекавказным позициям. Вне зависимости от последовательности обработок, ионы лития при малой степени обмена занимают экранированные позиции SI/SII', вытесняя крупные катионы (Na^+ , K^+ , CaOH^+ и NH_4^+) в позиции SII/SIII, что в целом согласуется с известными литературными данными.

В разделе 4.2 представлены данные по адсорбционной емкости образцов по отношению к таким «парниковым» газам, как CO_2 , N_2O и CH_4 . **В разделах 4.2.1 и 4.2.2** изучено влияние природы внекавказных катионов на адсорбционную селективность цеолита по отношению к CO_2 и N_2O . В экспериментах использовались образцы, описанные ранее в разделах 3.6.2 и 4.1. Из полученных изотерм адсорбции CO_2 и N_2O при 273 К были оценены отношения адсорбционной емкости по N_2O и CO_2 , взятой при одинаковых давлениях. Соответствующие данные для некоторых образцов приведены на Рис. 15. Показано, что замена внекавказных ионов Ca, K и Na на протоны и ионы Li позволяет изменить адсорбционные свойства цеолита по отношению к CO_2 и N_2O и существенно повысить адсорбционную селективность к закиси азота. Вместе с тем, конечный результат в существенной степени зависел от последовательности и режима проводившихся обработок. Отмечено также, что адсорбционная селективность Ca-содержащего цеолита LSX по отношению к CO_2 существенно ниже, чем у Na,K-формы, что может быть обусловлено низкой зарядовой плотностью группы CaOH^+ по сравнению с ионами щелочных металлов. Полученные результаты согласуются с различием квадрупольных моментов этих молекул ($-11 \times 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$ для N_2O и $-15 \times 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2$ для CO_2) и наличием большего дипольного момента у молекулы N_2O (0.167 D).

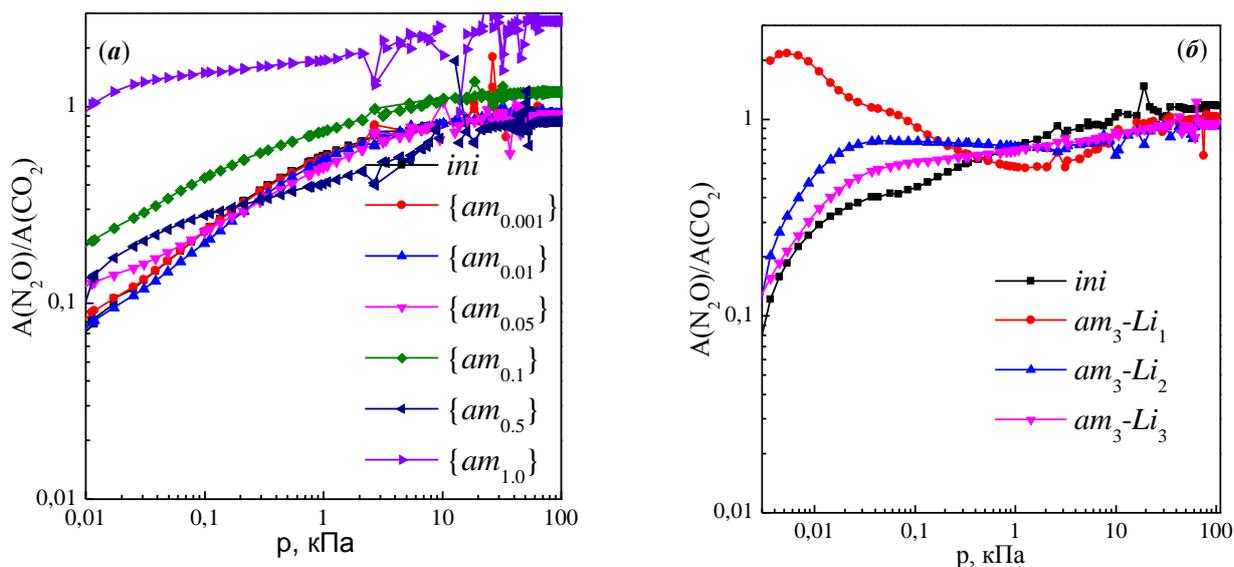


Рис.15. Примеры адсорбционной селективности по отношению к N_2O и CO_2 : **a** – частично декатионированные образцы $\{am_N\}$ -mg (приготовлены через обмен $[\text{K},\text{Na}] \rightarrow \text{NH}_4$, при двойном термолизе с регидратацией); **b** – Li-содержащие образцы (через предварительный обмен $[\text{Ca},\text{K},\text{Na}] \rightarrow \text{NH}_4$).

В последнем разделе (4.2.3) показана возможность изменения адсорбционной селективности, выраженной как отношение адсорбционной ёмкости по CO_2 при разных давлениях к адсорбционной ёмкости по метану при 100кПа, Li-содержащего низкомолекулярного цеолита LSX по отношению к CO_2 и CH_4 посредством изменения

содержания лития и способа получения образцов (см. примеры на Рис. 16). В то время как адсорбционная емкость исходного цеолита по диоксиду углерода превышает емкость по метану всего в 3 раза, после ионного обмена на литий это соотношение увеличивается до 6.5 (при прямом ионном обмене) и до 8.5 (для смешанной [Li,H]-формы).

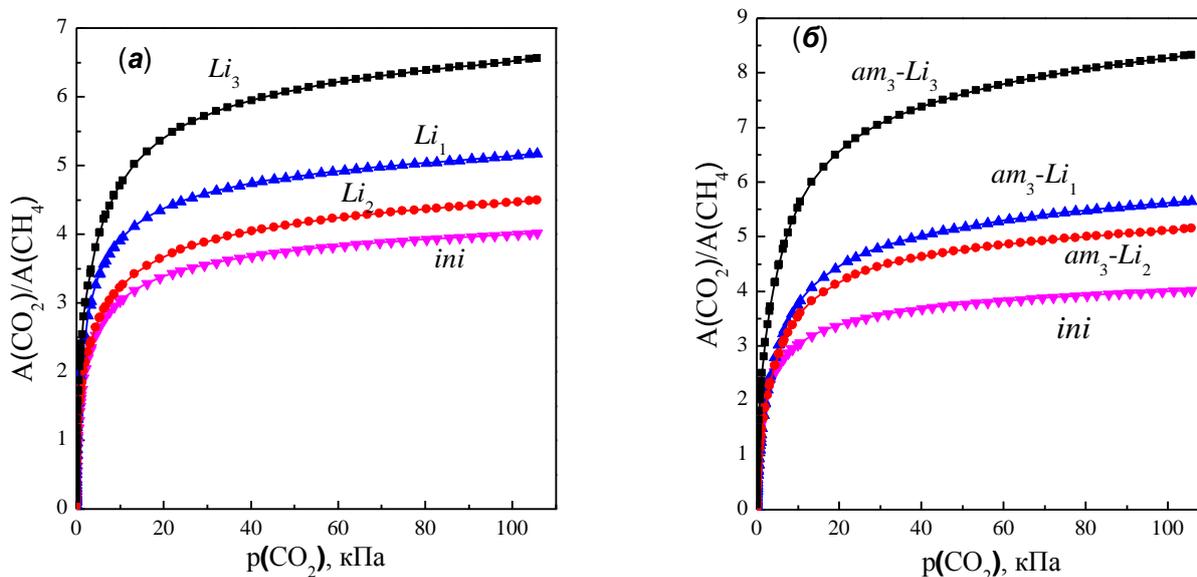


Рис.16. Селективность по отношению к CO₂ и CH₄ после многократного ионного обмена на литий.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при концентрации NH₄Cl ниже 1.0 моль/л замещение (Na⁺, K⁺) на NH₄⁺ протекает по положениям SII/SII' и SIII и позволяет достигать 60% степени обмена, тогда как последующий обмен на Li⁺ проходит по позициям SI/SI' и SII', что снижает степень обмена до 50%.
2. Установлено, что дегидратация аммоний-замещённого LSX в мягких условиях ($T \sim 40-60$ °C, $P \sim 2-3$ кПа) происходит без изменений пористой структуры и позволяет сохранить кристалличность на исходном уровне. Более жёсткие условия термических обработок ($T \sim 80-120$ °C, $P \sim 2-3$ кПа; $T \sim 120-700$ °C, $P \sim 100$ кПа) позволяют формировать иерархическую микро-мезопористую структуру, причем мезопоры формируются как внутри кристаллитов цеолита, так и в межкристаллитном пространстве.
3. Показано, что термообработка высокоокристаллизованной NH₄-формы цеолита LSX при 150-300°C ($P \sim 10-20$ Па) приводит к разложению катионов аммония с образованием БКЦ, концентрация которых не превышает 4 центров на одну элементарную ячейку.
4. Предложена схема начальных этапов трансформации и последующего разрушения структуры LSX при термообработках, учитывающая гидролиз алюмосилоксановых связей и возможность нуклеационных эффектов и объясняющая влияние условий

термообработок, сферическую морфологию образующихся мезопор, активированный характер диффузии азота и полное разрушение отдельных кристаллитов.

5. Показана возможность регулирования адсорбционных свойств высокоокристаллизованного цеолита LSX по отношению к наиболее распространенным парниковым газам (CO_2 , N_2O , CH_4). Высокое содержание ионов $\text{Ca}^{2+} \sim 15$ шт/ЭЯ, $\text{NH}_4^+ \sim 18$ шт/ЭЯ, $\text{Li}^+ \sim 46$ шт/ЭЯ в полученных образцах позволяет повысить селективность $S(\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2)$ с 0.07 до 1.69, а значение $S(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ с 3.5 до 8.5, в сравнении с исходным цеолитом LSX в Na,K-форме.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. **Леонова А.А.**, Аюпов А.В., Mel'gunov M.S. On the Possibility of Retaining the Microporous Structure of the LSX Zeolite During Ion Exchange of $\text{K}^+, \text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces – 2019. – V.55. – №2. – P. 316-320.
2. **Леонова А.А.**, Аюпов А.В., Fenelonov V.B., Mel'gunov M.S. Adsorption and Textural Properties of LSX Zeolite at the Initial Stages of Destruction // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces – 2017. – V.53. - №6 – P. 989-994.
3. **Леонова А.А.**, Mel'gunov M.S. Alteration of Adsorption Selectivity of LSX Zeolite in Li^+ and H^+ forms towards CO_2 and N_2O // Catalysis for Sustainable Energy – 2017. – V.4. - №1 – С. 31-35.
4. **Леонова А.А.**, Аюпов А.В., Мельгунов М.С. «Условия термообработки как фактор, влияющий на физико-химические свойства цеолита LSX», XVI Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Клязьма – 2017. – С.261-263.
5. **Леонова А.А.**, Аюпов А.В., Мельгунов М.С. «Адсорбционные свойства цеолита Li-LSX с различной степенью катионного обмена по отношению к N_2 , CO_2 , N_2O , CH_4 », XVI Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Клязьма – 2017. – С.137-139.
6. **Леонова А.А.**, Аюпов А.В., Мельгунов М.С., Фенелонов В.Б. «Ионный обмен в низкомодульном цеолите LSX как способ формирования мезопор», Всероссийская конференция «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Клязьма – 2014. – С. 68.
7. **Леонова А.А.**, Аюпов А.В., Мельгунов М.С., Фенелонов В.Б. «Ионный обмен в низкомодульном цеолите LSX как способ формирования мезопор», конференция «Менделеев-2014», Санкт-Петербург – 2014. – С. 124.
8. **Леонова А.А.**, Мельгунов М.С. «Ионный обмен в низкомодульном цеолите LSX как способ формирования мезопор», конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург – 2014. – С. 152.
9. Аюпов А.В., Fenelonov V.B., Mel'gunov M.S., **Леонова А.А.** Ion Exchange as a Technique of Mesopore Formation in Low-Silica Zeolite X // На конференции 17th International Zeolite Conference (17th IZC), 07 - 12 Jul 2013, P-1.3-31.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Мельгунову Максиму Сергеевичу, а также сотрудникам Института катализа СО РАН: Аюпову А.Б. и д.х.н. Лисицыну А.С. за помощь, оказанную при подготовке диссертации, к.х.н. Шефер К.И., к.х.н. Яшник С.А., Коденеву Е.Г. и д.х.н. Паукштису Е.А. за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов; Бондаренко Н.А., к.х.н. Герасимову Е. Ю., Серковой А.Н., Краевской И.Л., Яцко Н.П., к.х.н. Чесалову Ю.А., к.х.н. Хабибулину Д.Ф. за исследование материалов физико-химическими методами; к.х.н. Казакову М.О. за рецензирование подготовленной диссертации и полезные рекомендации.

ЛЕОНОВА Александра Александровна

**ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТРУКТУРУ, СТАБИЛЬНОСТЬ И
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО ЦЕОЛИТА LSX
ПРИ ОБМЕНЕ ВНЕКАРКАСНЫХ КАТИОНОВ И ДЕКАТИОНИРОВАНИИ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 04.03.2022. Заказ №4. Формат 60x84/16. Усл. печ. л.1. Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5