

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АДсорбЕНТОВ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА  
НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ

© 2020 г. И. С. Портякова<sup>а</sup>, И. В. Мишин<sup>а</sup>, Л. М. Кустов<sup>а,б,\*</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

\*e-mail: lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.

После доработки 11.03.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Синтезированы высокотемпературные керамические адсорбенты  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSiO}_3$ , нанесенные на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiC}$ . Проведен рентгенографический анализ и исследовано поведение адсорбентов при поглощении  $\text{CO}_2$ . Показано, что адсорбенты, нанесенные на оксиды кремния и титана, в ходе предварительной термообработки энергично взаимодействуют с носителями и разрушаются с образованием соответствующих шпинелей. Установлено, что адсорбционная способность таких систем практически полностью теряется, в то же время цирконаты и силикаты, нанесенные на карбид кремния, слабо взаимодействуют с носителем и сохраняют значительную динамическую емкость по  $\text{CO}_2$ ; эти системы отличаются повышенной скоростью адсорбции, а после регенерации они восстанавливают исходную поглотительную способность.

**Ключевые слова:** адсорбция  $\text{CO}_2$ , цирконат лития, силикат лития, силикат кальция, оксид кремния, оксид титана, карбид кремния

DOI: 10.31857/S0044453720010264

В 2018 г. выбросы  $\text{CO}_2$  промышленными предприятиями по всему миру составили более 5 млрд тонн углекислого газа, и, по многим прогнозам, рост выбросов  $\text{CO}_2$  продолжится и в ближайшие годы. Если темпы выбросов углекислого газа сохранятся, то, по мнению многих исследователей, в течение последующих десятилетий температура на планете вырастет на  $2.5^\circ\text{C}$ . Это может вызвать крупные климатические изменения.

Для борьбы с выбросами углекислого газа предложено много методов. Среди них химическое поглощение растворами аминов [1, 2], аминами, привитыми на поверхности неорганических материалов [3, 4], физическое улавливание из газовых потоков [5, 6], а также разделение газов пористыми мембранами [7, 8]. Однако технологические решения этих процессов пока еще очень дороги и не позволяют эффективно регенерировать системы поглощения. Поэтому поиск твердых адсорбентов, обладающих высокой емкостью по  $\text{CO}_2$ , большой скоростью сорбции и способностью к регенерации, является актуальной задачей. В последнее время внимание исследователей привлекает разработка адсорбентов для поглощения диоксида углерода при высоких ( $500\text{--}550^\circ\text{C}$ ) температурах. Основу этих адсор-

бентов составляют керамические материалы, такие как цирконаты и силикаты лития и кальция [9–11]. Хотя массивные керамические сорбенты отличаются высокой термостабильностью, их внешняя поверхность не превышает нескольких квадратных метров на грамм.

Поэтому представляет интерес попытка нанести эти сорбенты на мезопористые носители с высокой поверхностью и сформировать на поверхности носителя тонкий слой мелкодиспергированного адсорбента. Можно предположить, что нанесенные адсорбенты с развитой поверхностью покажут повышенную адсорбционную емкость по  $\text{CO}_2$ .

В данной работе описан синтез и свойства высокотемпературных адсорбентов  $\text{CO}_2$ , полученных нанесением сорбирующего материала ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaSiO}_3$ ) на известные мезопористые носители ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiC}$ ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Носители.** Для приготовления высокотемпературных носителей использовали пенокерамический материал из карбида кремния (пористый

карбид кремния), производства фирмы “Русский катализатор” (Россия) содержит более 95% SiC и имеет темно-серый цвет, плотность 0.3–0.5 г/см<sup>3</sup> и пористость 80–90%, площадь поверхности 7 м<sup>2</sup>/г (использовали фракцию 0.5–1 мм). Кроме того, использовали диоксид титана TiO<sub>2</sub> фирмы “Acros organics”, диоксид кремния SiO<sub>2</sub> марки КСК (сорбционный объем пор 0.76–0.93 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность 250–279 м<sup>2</sup>/г, радиус пор 6.1–7.5 нм) и карбид титана TiC по ТУ 1798-111-75420116-2006, гранулы порошка 100–125 мкм. В работе использовали газы CO<sub>2</sub> квалификации по ГОСТ 8050-85 и N<sub>2</sub> по ГОСТ 9293-74. Активную фазу, наносимую на носители, синтезировали из нитратов, ацетатов и гидроксидов Li, Zr, SiO<sub>2</sub> (Aerosil) фирмы “Acros organics”.

*Кислотное травление поверхности карбида кремния* позволяет удалить с поверхности карбида кремния тонкую оксидную пленку, которая образуется при высокотемпературном (1900–2000°C) синтезе карбида кремния в атмосфере воздуха. Образцы исходных карбидных носителей помещали в раствор, содержащий дистиллированную воду, этиловый спирт и 40%-ную плавиковую кислоту в соотношении 5 : 1 : 1, и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Далее протравленные кислотой образцы отфильтровали, промыли дистиллированной водой до pH 7.0 и сушили при 110°C в течение 2 ч. В результате такой обработки масса образцов уменьшилась на 8–10%.

*Сорбирующие агенты* Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> и Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> получали и осаждали на носители (SiC, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) по аналогии с известным цитратным способом [12].

*Синтез нанесенного 30%Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/SiC.* Раствор Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> получали смешиванием в стехиометрическом отношении ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O и 65%-ной HNO<sub>3</sub>. Затем в раствор при интенсивном перемешивании при 20°C внесли носитель и по каплям добавили раствор LiNO<sub>3</sub> из расчета Zr : Li = 1 : (0.8–2.0), нагрели до 80°C и при этой температуре упарили смесь наполовину. Далее при интенсивном перемешивании в реакционную смесь малыми порциями добавили безводную лимонную кислоту из расчета 2–3 моля C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>7</sub>V на один моль Zr и упарили до сухого твердого остатка горчичного цвета. Полученный предшественник адсорбента сушили 3 ч при 110°C и прокалили 6 ч при 650°C. Получили адсорбент Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/SiC белого цвета.

*Синтез нанесенного 30%Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/SiC.* Для приготовления цитратного комплекса лития навеску LiOH·H<sub>2</sub>O растворили в дистиллированной воде и добавили безводную лимонную кислоту (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) до получения прозрачного цитратного комплекса лития (мольное отношение C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> : Li = 1.4–3.0). В раствор ввели носитель и

перемешивали при 20°C в течение 1 ч. Затем в реактор приливали стехиометрическое количество раствора Аэросила-380 в воде (содержание SiO<sub>2</sub> в воде 20 мас. %) и при интенсивном перемешивании нагрели полученную суспензию до 80°C. При этой температуре реакционную смесь упарили до сухого остатка горчичного цвета. Полученный предшественник адсорбента сушили 3 ч при 110°C и прокаливали 4 ч при 650 или 850°C.

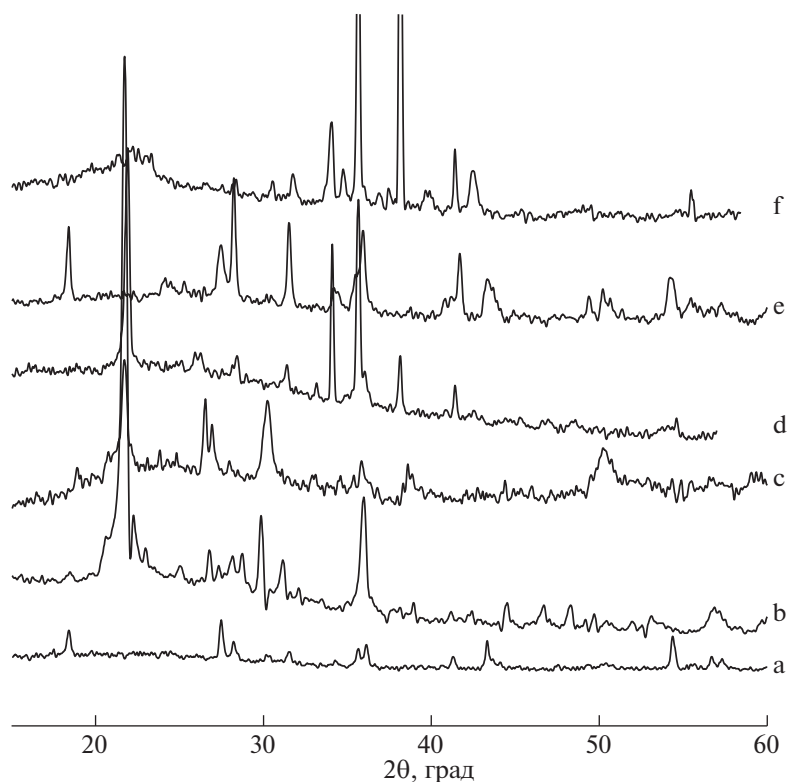
Аналогичным образом из CaO и SiO<sub>2</sub> получали адсорбент 30%CaSiO<sub>3</sub>/SiC.

*Измерение адсорбционной емкости полученных адсорбентов по CO<sub>2</sub>.* Для измерения адсорбционной емкости полученных адсорбентов по CO<sub>2</sub> использовали трубчатый проточный кварцевый реактор с внутренним диаметром 7 мм, в который загружали образец адсорбента. Реактор помещали в печь с электрообогревом и нагревали адсорбент 2 ч в токе азота (40 мл/мин) при температурах 400–850°C для удаления адсорбированных примесей и стабилизации массы образца. Затем через образец адсорбента, нагретого до соответствующей температуры, со скоростью 40 мл/мин пропускали CO<sub>2</sub> в течение 1 ч. Адсорбционную емкость образцов в пересчете на массу адсорбирующего материала определяли по разности масс реактора с загруженным образцом адсорбента до и после пропускания CO<sub>2</sub>.

*Рентгенографический анализ* проводили на дифрактометре ДРОН-2 в следующем режиме: Cu-K<sub>α</sub>-излучение (30 кВ, 30 мА), Ni-фильтр, сканирование в области 10–60° (2θ) со скоростью 1 град/мин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а–1е показаны рентгенограммы сорбентов, нанесенных на различные носители. На рентгенограмме адсорбента 29%Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, прогретого в течение 5 ч при 750°C, наблюдаются дифракционные максимумы различной интенсивности (рис. 1а). Наиболее сильные отражения при 27.44°, 36.09° и 41.26° (2θ) объясняются присутствием тетрагональной модификации TiO<sub>2</sub>, а рефлексы при 2θ = 28.22° и 31.51° относятся к тетрагональной форме оксида циркония. Менее интенсивные пики при 18.41°; 35.58°; 43.27° и 56.72° относятся к моноклинной модификации TiO<sub>2</sub>. В то же время на рентгенограмме отсутствуют отражения, характерные для фазы Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Очевидно, при прогревании адсорбента цирконат лития взаимодействует с носителем, и в результате образуются титанат лития со структурой шпинели и оксид циркония в тетрагональной форме. Те же продукты разрушения сорбирующего слоя образуются при термообработке адсорбента 30%Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/TiC (рис. 1в), хотя содержание окси-



**Рис. 1.** Рентгенограммы адсорбентов: 29%Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (a), 30%Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/TiC (b), 30%Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/KCK-4 (c), 30%Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/KCK-4 (d), 30%CaSiO<sub>3</sub>/KCK-4 (e) и 30%Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/SiC (f).

да циркония возрастает, а содержание оксида титана снижается по сравнению с образцом 29%Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, подвергнутым термообработке.

На сильное разрушение слоя адсорбента при высокотемпературном взаимодействии с носителем указывает и анализ адсорбента Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, нанесенного в количестве 30% на силикагель КСК-4 и прогретого в течение 6 ч при 760°C (рис. 1c). Основные дифракционные максимумы на рентгенограмме ( $2\theta = 20.86^\circ, 26.60^\circ, 36.45^\circ, 39.45^\circ$  и  $50.09^\circ$ ) принадлежат кварцу (SiO<sub>2</sub>), а силикат лития (моноклинная фаза  $\alpha$ -Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) присутствует в незначительном количестве ( $2\theta = 16.3^\circ, 23.7^\circ, 24.40^\circ$  и  $24.85^\circ$ ). Глубокие структурные изменения происходят при высокотемпературном взаимодействии силикагеля КСК-4 с цирконатом лития (30% Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) при 760°C (рис. 1d). Видно, что в результате этого взаимодействия образуются ромбическая фаза силиката лития (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), кубическая фаза оксида циркония (ZrO<sub>2</sub>) и кристобалита (SiO<sub>2</sub>). Силикат лития представлен на дифрактограмме отражениями при  $2\theta = 18.89^\circ, 26.33^\circ, 33.00^\circ$  и  $38.60^\circ$ , оксид циркония – отражениями при  $30.23^\circ, 34.80^\circ$  и  $50.21^\circ$ , а кристобалит – отражениями при  $21.72^\circ, 28.70^\circ$  и  $35.82^\circ$ .

Не сохраняется нанесенная фаза и после прогрева при 700°C образца CaSiO<sub>3</sub> на силикагеле КСК-4. Как видно на рентгенограмме (рис. 1e), основной продукт разрушения – кристаллические фазы прогретого адсорбента – представлен кристобалитом (отражения при  $21.73^\circ, 28.72^\circ, 31.14^\circ$ ), а едва заметные рефлексы при  $25.30^\circ$  и  $29.85^\circ$  указывают на присутствие примеси волластонита – CaSiO<sub>3</sub>.

В отличие от других носителей карбид кремния практически не взаимодействует с сорбирующим слоем. На рентгенограмме сорбента 30%Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/SiC, прокаленного при 650°C, наблюдаются отражения, относящиеся к гексагональной фазе карбида кремния, и незначительные по интенсивности рефлексы, связанные с присутствием оксида циркония в виде несущественных примесей (рис. 1f).

Основные результаты рентгенографического анализа высокотемпературных сорбентов суммированы в табл. 1. Видно, что среди исследованных носителей наиболее инертным материалом, практически не взаимодействующим с сорбционным слоем, оказался карбид кремния.

Рассмотрим, как взаимодействие сорбента с носителем отражается на способности цирконатов и силикатов поглощать CO<sub>2</sub>. Обратимся вна-

**Таблица 1.** Фазовый состав сорбентов, прошедших термическую обработку

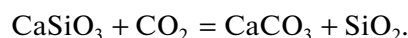
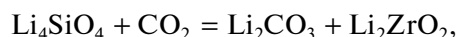
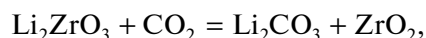
Сорбент	$T_{обр}$ , °C	Кристаллические фазы	
		основные	примесные
29%Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	750	TiO <sub>2</sub> (тетр.), ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (монокл.)
30%Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> /TiC	760	TiO <sub>2</sub> (тетр.), ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (монокл.)
30%Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> /КСК-4	760	SiO <sub>2</sub> (кварц)	α-Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
30%Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> /КСК-4	760	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> (кристобалит)	ZrO <sub>2</sub>
30%CaSiO <sub>3</sub> /КСК-4	750	SiO <sub>2</sub> (кристобалит)	CaSiO <sub>3</sub>
30%Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> /SiC	650	SiC	ZrO <sub>2</sub>

чале к массивным системам. В табл. 2 приведены данные по адсорбции диоксида углерода на цирконатах и силикатах лития и кальция.

Из табл. 2 следует, что силикаты лития и кальция проявляют значительную активность в поглощении диоксида углерода, сравнимую с активностью сорбентов, описанных в литературе. Однако поскольку практическое использование массивных сорбентов ограничено их высокой стоимостью и трудностью регенерации, есть смысл рассмотреть сорбционные свойства сорбентов, нанесенных на различные носители (табл. 3). Данные табл. 3 и проведенные нами ранее исследования [13] показывают, что в ряде случаев путем нанесения сорбента на носитель удается увеличить удельную сорбционную способность керамического материала. Так, емкость массивного цирконата лития составляет 14.2%, а после нанесения 30% Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> на карбид кремния емкость сорбента возрастает до 21.6%. Анализ данных табл. 3 указывает, однако, на то, что не все материалы могут эффективно выполнять роль носителей. После нанесения сорбентов на оксиды титана, карбиды титана и силикагель КСК-4 и соответствующей термообработки сорбционная способность таких материалов резко снижается.

Для объяснения различного поведения носителей следует иметь в виду, что в основе процесса поглощения диоксида углерода лежат обратимые

реакции образования карбонатов металлов по следующим схемам:



Согласно этим схемам, эффективное образование карбонатов возможно при наличии на поверхности сорбента катионов щелочных и щелочно-земельных металлов. В то же время полученные рентгенографические данные свидетельствуют о том, что оксиды титана и кремния в ходе предварительной термообработки очень интенсивно взаимодействуют с сорбентом, и адсорбционный слой подвергается разрушению. При обработке образуются титанаты и силикаты лития и кальция, инертные в отношении адсорбции CO<sub>2</sub>. Наиболее эффективным носителем оказался карбид кремния, отличающийся термической и механической стабильностью. Карбид кремния не имеет поверхностных функциональных групп типа бренстедовских или льюисовских кислотных или основных центров и это является причиной его незначительного взаимодействия с сорбционным слоем. Таким образом, карбид кремния может служить хорошей основой для формирования на поверхности эффективных в адсорбции стабильных цирконатов и силикатов лития и кальция.

Таким образом, рентгенографическое и адсорбционное исследование массивных и нанесенных цирконатов и силикатов лития и кальция показало, что интенсивность взаимодействия носителя и сорбционного слоя на стадии термообработки определяет стабильность центров адсорбции диоксида углерода. Наиболее эффективные адсорбенты были сформированы на основе карбида кремния, который практически не взаимодействовал с адсорбционным слоем даже при температуре 900°C. В то же время взаимодействие

**Таблица 2.** Сорбционная емкость по диоксиду углерода ( $E$ ) для массивных сорбентов, определенная при 550°C ( $T_{пр}$  — температура прокаливания)

Сорбент	$T_{пр}$ , °C	$E$ , мас. %
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	650	14.2
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	675	24.6
CaSiO <sub>3</sub>	900	25.3

**Таблица 3.** Сорбционная емкость по диоксиду углерода ( $E$ ) для нанесенных сорбентов, определенная при 550°C ( $T_{\text{пр}}$  – температура прокаливания)

Сорбент	$T_{\text{пр}}$ , °C	$E$ , мас. %
30%Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> /КСК-4	650	0.68
29%Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	650	0.80
29%Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> /SiC	650	21.6
30%Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> /КСК-4	675	0.79
30%Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	650	0.20
30%Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> /SiC	650	19.5
	850	23.2
30%CaSiO <sub>3</sub> /КСК-4	650	2.60
30%CaSiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	650	0.84
30%CaSiO <sub>3</sub> /SiC	850	23.2

оксидов титана и кремния с адсорбционным слоем уже при 650°C сопровождается разрушением адсорбционного слоя и его активных центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rochelle G.T. // Sci. 2009. V. 325. P. 1652.
2. Bishnoi S., Rochelle G.T. // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. P. 5531.
3. Ming Bo Yue, Lin Bing Sun et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. V. 114. № 1–3. P. 74.
4. Ming Bo Yue, Lin Bing Sun et al. // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. <https://doi.org/10.1002/chem.200701467>
5. Chiesa P., Consonni S.P. // J. Eng. Gas Turbines Power. 1999. V. 121. P. 295.
6. Little R.J., Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M. // Chem. Eng. Sci. 1991. V. 46. P. 3308.
7. Luis P., Van Gerven T., Van der Bruggen B. // Progress in Energy and Combust. Sci. 2012. V. 38. № 3. P. 419.
8. Scholes C.A., Smith K.H., Kentish S.E., Stevens G.W. // Int. J. Greenhouse Gas. Con. 2010. V. 4. P. 739.
9. Ochoa-Fernández E., Rønning M., Grande T., and Chen D. // Chem. Mater. 2006. V. 18(6). P. 1383.
10. Puccini M., Seggiani M., Vitolo S. // Chem. Eng. Trans. 2003. V. 35. P. 373.
11. Wang M., Lee C.G. // Energy Convers. Manag. 2009. V. 50, P. 636.
12. Денисова А., Бакланова Я.Б., Максимова Л.Г. Способ получения порошка цирконата лития, патент РФ № 2440298 // Б.И. 2012. № 2.
13. Игнатов А.В., Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Портякова И.С. Способ получения высокотемпературных адсорбентов CO<sub>2</sub>, патент РФ № 2659256 // Б.И. 2018. № 16.