

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183

НАНОРАЗМЕРНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2021 г. А. А. Грейш^{a,*}, А. Л. Кустов^{a,b,**}, П. В. Соколовский^{a,***}

^a Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского, 119991 Москва, Россия

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия;
ООО Эко-Транс-М, Москва, Россия

*e-mail: greish@ioc.ac.ru

**e-mail: kyst@list.ru

***e-mail: levap90@list.ru

Поступила в редакцию 26.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Исследованы адсорбенты CO₂ на основе мезопористых оксидных матриц, модифицированных оксидами цинка, магния и карбонатом натрия. Показано, что с использованием этих систем возможно увеличение адсорбционной емкости до 25–28 мас. %, то есть 0.25–0.28 г CO₂ на 1 г адсорбента. Регенерация сорбентов с целью удаления адсорбированного CO₂ достигается при температурах не выше 200°C.

Ключевые слова: мезопористые оксидные матрицы, наноразмерные адсорбенты CO₂, адсорбционная емкость, регенерация сорбентов

DOI: 10.31857/S0044453721080112

Современное развитие мировой промышленности поставило проблемы, решение которых является приоритетным для безопасной жизнедеятельности человечества и защиты окружающей среды [1, 2]. К числу таких проблем относится проблема улавливания, хранения и утилизации кислых газов, и в частности CO₂, как наиболее распространенного парникового газа.

Разнообразные процессы и материалы для удаления CO₂ из природного газа, отходящих газов промышленных производств, биогаза, в основном каталитические и адсорбционные, подробно описаны в [3]. Для удаления CO₂ из газовых потоков обычно применяют следующие методы:

1. Для удаления больших количеств используют абсорбцию водным раствором какого-либо амина (МЭА, ДЭА, МДЭА, и т.д.). Выбор амина зависит от состава газовой смеси. Удаление этим методом очень энергоемко, поскольку происходит химическая реакция между кислотным компонентом и амином.

2. Для удаления больших количеств CO₂ используются также физические растворители, в которых кислые газы абсорбируются без реакции: наиболее распространенными являются методы Selexol и Rectisol.

3. Для удаления небольших количеств CO₂ используют методы, основанные на Pressure-Swing Adsorption процессах или короткоциклового адсорбции (КЦА), а также мембранном разделении с применением твердых адсорбентов и мембран. При использовании PSA, регенерация адсорбента осуществляется за счет снижения общего давления в системе.

Известно, что твердые адсорбенты кислых газов, в том числе и CO₂, должны иметь большую удельную площадь поверхности и объем пор.

Среди таких материалов можно выделить следующие типы:

- Цеолиты [4–8],
- Мезопористые мезоструктурированные силикаты MCM (Mobil Composition of Matter) и SBA (Santa Barbara Amorphous) типа [9],
- Другие мезопористые и микропористые оксиды [10–13],
- Мезопористые и микропористые полимерные адсорбенты [14–16],
- Золь-гель оксидные материалы [17, 18],
- Оксидные аэрогели, например, приготовленные в сверхкритических или сонохимических условиях [19, 20],
- Углеродные материалы [21],
- Глины и другие природные сорбенты [22],

- Металлорганические координационные полимеры – Metal Organic Frameworks, сокращенно MOFs и ковалентные органические каркасы (или структуры) – Covalent Organic Frameworks, сокращенно COFs [23–25],

- Ионные жидкости [26, 27].

Для связывания CO_2 на поверхности, она должна быть модифицирована или ионами металлов, показывающими хорошее сродство к CO_2 , или основными функциональными группами, способными взаимодействовать с кислым CO_2 . В обоих вариантах (модификация ионами металлов и основными функциональными группами), регенерация (восстановление) адсорбента требует довольно высоких температур (150–300°C).

Цеолиты обычно малопригодны в качестве адсорбентов CO_2 из-за низкой адсорбционной способности к CO_2 , как правило, не превышающей 0.1–0.15 г/г, а их микропористость приводит к чрезвычайно медленной диффузии CO_2 на стадии десорбции. Кроме того, цеолиты обычно связывают CO_2 очень сильно и чтобы впоследствии высвободить весь адсорбированный CO_2 требуется значительное повышение температуры (более 220–300°C).

Более эффективны металлозамещенные цеолиты (Ca–X и Na–X) и смешанные оксиды металлов (Cu–Mn и Fe–Mn), нанесенные на оксид алюминия [28].

В случае замены оксида алюминия на алюминаты наблюдается заметное снижение адсорбционной емкости по кислым газам. Так, в работе [29] в качестве адсорбента использовали оксид никеля (II), нанесенный на алюминат кальция.

Мезопористые мезоструктурированные силикаты типа MCM являются силикатами, полученными путем синтеза, характерного для синтеза цеолитов, но с использованием специальных поверхностных темплатов, таких как бромид цетилтриметиламмония [30–32].

Эти материалы обладают определенным упорядочением, так что в них имеются непересекающиеся гексагональные каналы. Изменяя длину молекулы темплата, можно регулировать ширину канала в пределах от 2 до 10 нм. Стенки каналов состоят из аморфного SiO_2 . В литературе описаны подобные силикаты, содержащие алюминий, титан и другие ионы металлов. Среди материалов MCM типа наиболее широко используемым и хорошо изученным является MCM-41.

В качестве эффективных адсорбентов CO_2 также заслуживают повышенного внимания материалы на основе SBA, среди них наиболее хорошо изучен SBA-15, модифицированный наночастицами металлов или оксидов металлов. Например, в [33] описан CuO, нанесенный на SBA-15.

В настоящей работе исследованы адсорбенты на основе мезопористых оксидных носителей, модифицированных оксидами цинка, магния и карбонатом натрия, для улавливания, концентрирования и хранения диоксида углерода (CO_2) в составе отходящих газов теплоэнергетических установок, химических и металлургических производств, в биогазе. Адсорбенты, используемые в системах очистки отходящих газов, должны иметь большую адсорбционную способность при поглощении компонентов при небольших концентрациях их в газовых смесях, обладать высокой селективностью, иметь высокую механическую прочность, обладать способностью к регенерации при сравнительно низких температурах и иметь низкую стоимость. Кроме того, задача осложняется тем, что в горячих газах этих производств содержатся в значительном количестве пары воды, и вода предпочтительно адсорбируется, препятствуя адсорбции CO_2 .

На практике нашли применение следующие адсорбенты: активированные угли, силикагели, алюмогели и цеолиты [34].

Известен адсорбент (оксид алюминия) для очистки отходящих газов [35]. Недостатком использования Al_2O_3 в качестве адсорбента является низкая эффективность очистки газов от газообразных вредных компонентов, а также высокая себестоимость процесса. Также известно применение карбоната кальция в качестве адсорбента для очистки газов, содержащих фториды [36]. Однако использование этих материалов в качестве адсорбентов для очистки газов от вредных примесей сопряжено с рядом недостатков, заключающихся в низкой эффективности, сложности проведения процессов регенерации, что снижает эффективность процесса очистки газов и повышает его себестоимость.

Был исследован адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения CO_2 , состоящий из носителя, с нанесенными на него олигомерами, содержащими аминогруппы, в котором в качестве носителя использована металлорганическая каркасная структура типа MOF-5, имеющая инкапсулированные олигомеры, содержащие полиэтиленамины $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)_n$ -типа PEPA, где значение n находится в пределах от 5 до 10 [37]. Однако у этого адсорбента имеется два существенных недостатка: малая насыпная плотность (около 0.35–0.4 г/см³) и низкая термостабильность и низкая стабильность в присутствии паров воды. В результате при достаточно высокой весовой емкости по CO_2 объемные характеристики поглотителя оказываются невелики вследствие малой насыпной плотности.

Мезопористый оксид магния [38] характеризуется увеличением удельной поверхности в сравнении с традиционно получаемым оксидом маг-

ния. Однако процедура приготовления этого материала весьма сложна, поскольку для процесса нужен органический темплат и токсичный органический растворитель, а многостадийный синтез требует значительного времени. Адсорбционная емкость подобных систем по CO_2 не превышает 10 мас. %. Следует отметить, что мезопористый MgO , модифицированный нитратом калия [39], имеет емкость по CO_2 около 13.9 мас. %.

Известны адсорбенты на основе оксида магния, нанесенного на оксидные или углеродные носители. Оксид магния на углеродном носителе был получен карбонизацией композита, состоящего из оксида кремния, обработанного серной кислотой, триблоксополимера, сахарозы и нитрата магния [40]. Этот адсорбент показал емкость по CO_2 на уровне 9 мас. %, а CO_2 удерживался до температур выше 250°C .

Известен мезопористый силикат типа МСМ-41, модифицированный оксидом магния [41]. Для этого адсорбента емкость по CO_2 составила около 4 мас. %.

Адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения диоксида углерода, представляющий собой 4 мас. % MgO на мезопористых неорганических цеолитоподобных носителях типа Al-SBA-15 [42] демонстрируют хорошие адсорбционные свойства по отношению к CO_2 . Температура полной десорбции CO_2 составляла 300°C . Дополнительная модификация такой системы карбонатом калия (5 мас. %) приводит к увеличению адсорбционной емкости, которая, однако, не превышает 5 мас. % ($25 \text{ см}^3/\text{г}$). Эта величина даже не превосходит таковые для цеолитов – например, цеолита 13X [43], для которого емкость составляет $55\text{--}57 \text{ см}^3/\text{г}$ или около 11 мас. %.

Таким образом, недостатком указанного адсорбента (мезопористого силиката типа $\text{MgO}/\text{Al-SBA-15}$) является низкая емкость по CO_2 . Еще одним недостатком указанных систем является достаточно высокая (300°C) температура десорбции CO_2 (стадия регенерации адсорбента).

Наиболее эффективными адсорбентами являются металл-органические каркасные структуры типа MOF-177 и MIL-53 [44, 45], которые при давлениях около 30 атм дают емкость по CO_2 около 25 мас. %. Недостатком этих адсорбентов является низкая емкость при атмосферном давлении (не выше 15 мас. %). Следует отметить, что в большинстве случаев решение задачи удаления (улавливания CO_2) требует высокой емкости именно при атмосферном давлении. Также эффективен адсорбент, содержащий 4 мас. % MgO на мезопористых неорганических цеолитоподобных носителях типа Al-SBA-15 [42]. Недостатком указанного адсорбента (мезопористого силиката типа $\text{MgO}/\text{Al-SBA-15}$) является низкая емкость по

кислым газам. Еще одним недостатком указанных систем является достаточно высокая температура десорбции кислых газов – 300°C (стадия регенерации адсорбента). Кроме того, в присутствии воды емкость этого адсорбента по кислым газам снижается в 2–3 раза.

Задачей настоящего исследования является увеличение адсорбционной емкости адсорбента при атмосферном давлении при одновременном снижении температуры десорбции (регенерации) и увеличение емкости по CO_2 в присутствии паров воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения адсорбента на основе нанесенного оксида цинка использована следующая методика: 1 г воздушно-сухого адсорбента – мезопористого силиката МСМ-41 с удельной поверхностью около 970 или $1350 \text{ м}^2/\text{г}$ и с объемом пор 1.1 или $1.3 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно, пропитывают водным раствором ацетата цинка в несколько приемов с промежуточными сушками таким образом, что количество цинка в расчете на оксид составляет 0.7, 1.0 или 1.5 г ZnO на 1 г силиката МСМ-41. После пропитки полученный адсорбент нагревают в потоке инертного газа до 150°C и выдерживают 2 ч (до постоянного веса). Адсорбент при атмосферном давлении насыщают CO_2 при 30°C , продувают He и взвешивают. Количество поглощенного CO_2 определяют также методом термодесорбции при 150°C (10 град/мин, скорость He – 40 мл/мин) с улавливанием CO_2 в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Количество поглощенного при 30°C и затем выделенного при 150°C CO_2 , отнесенное на 1 г сухого сорбента (1 г силиката МСМ-41 + 0.7, 1.0 или 1.5 г ZnO) (весовое отношение) и выраженное в %, принимаем за адсорбционную емкость сорбента по CO_2 .

Для приготовления адсорбента на основе силиката МСМ-41 с нанесенным карбонатом натрия 1 г воздушно-сухого адсорбента – мезопористого силиката МСМ-41 с удельной поверхностью около $1350 \text{ м}^2/\text{г}$ и с объемом пор $1.3 \text{ см}^3/\text{г}$ пропитывают водным раствором карбоната натрия в несколько приемов с промежуточными сушками таким образом, что количество нанесенного карбоната составляет 15, 20 или 30 мас. % Na_2CO_3 , т.е. 0.15, 0.2 или 0.3 г Na_2CO_3 + 0.85, 0.8 или 0.7 г носителя. После пропитки полученный адсорбент нагревают в потоке инертного газа до 150°C и выдерживают 2 ч (до постоянного веса). Адсорбент насыщают смесью с содержанием 2 об. % H_2O и 2 об. % CO_2 при 30°C и взвешивают. Количество поглощенного CO_2 определяют также методом термодесорбции при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ (10 град/мин, скорость He – 40 мл/мин) с улавливанием CO_2 в ловушке, охлаждаемой жидким азо-

Таблица 1. Адсорбционные свойства модифицированных сорбентов МСМ-41 с нанесенными оксидом цинка и карбонатом натрия по отношению к CO₂

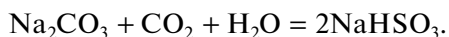
Носитель	Природа нанесенного агента	C	E _{CO₂} , мас. %
МСМ-41 (970 м ² /г)	ZnO	1.5	25
МСМ-41 (1350 м ² /г)	ZnO	0.7	29
МСМ-41 (1350 м ² /г)	ZnO	1.0	33
МСМ-41 (1350 м ² /г)	Na ₂ CO ₃	0.15	10.5*
МСМ-41 (1350 м ² /г)	Na ₂ CO ₃	0.2	15*
МСМ-41 (1350 м ² /г)	Na ₂ CO ₃	0.3	21*

Обозначения: C – содержание нанесенного агента (г/г носителя), E_{CO₂} – адсорбционная емкость по CO₂; * – адсорбент насыщают смесь с содержанием 2 об. % H₂O и 2 об. % CO₂ при 30°C.

том. Количество поглощенного при 30°C и затем выделенного при 200°C CO₂, отнесенное на 1 г сухого сорбента, принимаем за адсорбционную емкость сорбента по CO₂.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поставленная в работе задача достигается использованием в качестве носителя двух образцов мезопористого силиката МСМ-41 с удельной поверхностью около 970 и 1350 м²/г, дополнительно содержащего модифицирующую добавку – оксид цинка в количестве 0.7–1.5 г ZnO на 1 г носителя. Кроме того, исследованы сорбенты на основе МСМ-41, модифицированные карбонатом натрия, при этом поры носителя заполнены в количестве 15–30 мас. % Na₂CO₃, т.е. 0.15–0.3 г Na₂CO₃ на 1 г адсорбента. Поглощение CO₂ в этом случае протекает в соответствии со стехиометрической реакции:



Адсорбционная емкость полученных адсорбентов (1 г МСМ-41 + 0.7–1.5 г ZnO) (весовое отношение) и выраженное в %, составляет 29–34 мас. % (таблица 1).

Отметим, что адсорбционная емкость по CO₂ увеличивается с 25 до 32% до при увеличении удельной поверхности использованного силиката МСМ-41 с 970 до 1350 м²/г и одновременным увеличением объема пор с 1.1 до 1.3 см³/г. Следует учитывать, что собственная адсорбционная емкость силиката МСМ-41 по CO₂ в выбранных условиях испытания не превышает 3–4 мас. %. При увеличении содержания оксида цинка с 0.7 г до 1.5 г при пропитке 1 г сухого силиката МСМ-41 емкость также несколько увеличивается, но до-

стигает максимума при 32 мас. %. Важно отметить, что полная регенерация сорбента (удаление сорбированного CO₂) происходит при достаточно низкой температуре – около 200°C.

При использовании карбоната натрия в качестве поглотителя CO₂ следует отметить, что данный тип сорбента может быть использован для поглощения CO₂ в присутствии паров воды в газовой смеси, тогда как для обычно используемых сорбентов, включая систему ZnO/МСМ-41, адсорбционная емкость существенно уменьшается в присутствии паров воды в пропускаемом газе (приблизительно в 2 раза). Как и в случае нанесенного оксида цинка, емкость адсорбентов на основе нанесенного карбоната натрия несколько увеличивается при увеличении содержания карбоната натрия в образце, но также достигает максимума емкости (21 мас. %) при содержании карбоната 30 мас. %.

Полученные данные показывают, что предлагаемый модифицированный адсорбент приблизительно в 2 раза по характеристикам емкости по CO₂ превосходит известные адсорбенты данного назначения и характеризуется более низкой температурой десорбции CO₂ (150°C) в режиме регенерации адсорбента.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 20-53-54005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beletskaya I.P., Kustov L.M.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. P. 441.
2. *Кустов Л.М., Белецкая И.П.* // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. С. 3.
3. *de Angelis A.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2012. V. 113–114. P. 37.
4. *Khodakov A. Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B., and Williams C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 1393.
5. *Kanazirev V., Dimitrova R., Price G.L et al.* // J. Molec. Catal. 1991. V. 70. P. 111.
6. *Kustov L.M. and Sachtler W.M.H.* // Ibid. 1992. V. 71. P. 233.
7. *Mikhailov M.N., Kustov L.M., and Kazansky V.B.* // Catal. Lett. 2008. V. 120. P. 8.
8. *Khodakov A. Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B. and Williams C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 3251.
9. *Sels B.F. and Kustov L.M.* // Zeolites and Zeolite-like Materials. Elsevier. Amsterdam. 2016. P. 1–459.
10. *Kustov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M. and Romanovsky B.V.* // Environment Int. 2011. V. 37. P. 1053.
11. *Ivanov A.V., Koklin A.E., Uvarova E.B. and Kustov L.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4718.
12. *Uvarova E.B., Kustov L.M. and Kazansky V.B.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1995. V. 94 (C). P. 254.

13. Redina E.A., Kirichenko O.A., Greish A.A. et al. // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 216.
14. Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S. et al. // J. Molec. Catal. A: Chem. 2007. V. 278 (1–2). P. 112.
15. Быков А., Matveeva V., Sulman M. et al. // Catal. Today. 2009. V. 140 (1–2). P. 64.
16. Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda V.Yu. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. 2010. V. 94 (1–2). P. 200.
17. Иванов А.В., Кустов Л.М. // Росс. хим. журн. 2000. Т. 44. С. 21.
18. Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 78. P. 416.
19. Kumar N., Masloboisichikova O.V., Kustov L.M. et al. // Ultrasonics Sonochem. 2007. V. 14. P. 122.
20. Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A. et al. // Topics Catal. 2009. V. 52. P. 344.
21. Kirilin A.V., Hasse B., Tokarev A.V. et al. // Catal. Scie. Technol. 2014. V. 4. P. 387.
22. Zubkov S.A., Kustov L.M., Kazansky V.B. et al. // Clays Clay Miner. 1994. V. 42. P. 421.
23. Isaeva V.I., Barkova M.I., Kustov L.M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 7469.
24. Isaeva V.I., Belyaeva E.V., Fitch A.N. et al. // Cryst. Growth Design. 2013. V. 13. P. 5305.
25. Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Afonina E.V. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 166. P. 167.
26. Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskiy V.G. et al. // Rus. Chem. Rev. 2015. V. 84. P. 875.
27. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. С. 13.
28. Ratnasamy C., Wagner J.P., Spivey S., Weston E. // Catal. Today. 2012. V. 198. P. 233.
29. Koido K., Watanabe Y., Ishiyama T. et al. // J. Cleaner Prod. 2017. V. 141. P. 568.
30. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et al. // Nature. 1992. V. 359. P. 710.
31. Monnier A., Schuth F., Huo Q. et al. // Science. 1993. V. 261. P. 1299.
32. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 834.
33. Karvan O., Sirkecioglu A., and Atakul H. // Fuel Proc. Technol. 2009. V. 90. P. 1452.
34. Li B., Duan Y., Luebke D. and Morreale B. // Appl. Energy. 2013. V. 102. P. 1439.
35. Шуленов И.М. и др. // Экология и пром-ть России. 1999. № 6. С. 4.
36. Пат. РФ № 2088314, 1977.
37. Пат. РФ № 2420352, 2011.
38. Choi S., Drese J.H., Jones C.W. // ChemSusChem. 2009. V. 2. P. 796.
39. Vu A.-T., Park Y., Jeon P.R. and Lee C.H. // Chem. Eng. J. 2014. V. 258. P. 254.
40. Bhagiyalakshmi M., Hemalatha P., Ganesh M. et al. // Fuel. 2011. V. 90. P. 1662.
41. Zukał A., Jagiello J., Mayerov J., and Cejka J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 15468.
42. Zukał A., Pastva J., and Cejka J. // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 167. P. 44.
43. Патент США 2006/0165574, 27.07.2006.
44. Arstad B., Fjellva H., Kongshaug K.O. et al. // Adsorption. 2008. V. 14. P. 755.
45. Llewellyn P.L., Bourrelly S., Serre C. et al. // Angew. Chem. 2006. V. 118. P. 7915.