УДК 533.581:621.593:661.183.12

ИЗУЧЕНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И АДсорбЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА Y в K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-ФОРМАХ**© И. Н. Павлова*¹, И. Х. Аллагузин¹, И. Е. Алехина²,
А. В. Самойлов³, А. Ю. Шорохов³**¹ Институт нефтехимии и катализа РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

² Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов 1.

*Email: ink@anrb.ru

Синтезированы образцы гранулированных цеолитов Y высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой в K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn- формах. С использованием РФА и адсорбционных методов выяснено влияние химической природы и содержания обменного катиона на фазовый состав и адсорбционные характеристики обменных форм гранулированного цеолита Y.

Ключевые слова: гранулированный цеолит Y, ионообменные формы, степень обмена, адсорбенты, предельная адсорбционная емкость.

Введение

Наиболее крупнотоннажным синтетическим цеолитом, применяемым в катализе, является цеолит Y [1]. В реакторах с неподвижным слоем цеолитсодержащих катализаторов применяют в гранулированном виде [2]. В работе [3] описан способ синтеза гранулированных цеолитов NaY высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (Y_{mmm}), гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов. Подобные гранулированные цеолиты обладают более высокими значениями адсорбционных характеристик и механической прочностью, чем гранулы со связующими веществами.

Наличие катионов в полостях пористой структуры цеолитов обуславливает следующие их особенности как адсорбентов и катализаторов [4]: влияние природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости цеолитов и их кислотно-основные свойства.

Цеолит Y обычно синтезируют в Na-форме. Сведения о синтезе различных обменных форм и физико-химических свойствах цеолита Y_{mmm} в литературе отсутствуют. В связи с изложенным данная работа посвящена синтезу и изучению характеристик кристаллической структуры K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита Y_{mmm} . Для сравнения были также приготовлены и исследованы аналогичные обменные формы высокодисперсного цеолита Y с размером частиц 1.0–8.0 мкм.

Экспериментальная часть

Li-, K-, Ca-, Mg- и Zn- формы гранулированного цеолита Y_{mmm} диаметром 1.6 мм ($\text{LiNaY}_{\text{mmm}}$, KNaY_{mmm} , $\text{CaNaY}_{\text{mmm}}$, $\text{MgNaY}_{\text{mmm}}$ и $\text{ZnNaY}_{\text{mmm}}$) получали из его Na- формы ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. Эксперименты по ионному обмену проводили при 70 °C, исходной

концентрации соли в растворе 70 г/л (избыток второго обменного катиона по отношению к натрию) в изотермическом реакторе периодического действия в течение 60 мин при перемешивании. Такие условия обмена выбраны на основании результатов, полученных ранее и опубликованных в работе [5].

Химический состав образцов анализировали методами комплексонометрического титрования и пламенной фотометрии. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли методом скользящего пучка на дифрактометре D8 Advance Bruker с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) и Ni-фильтра. Условия съемки: диапазон 10 – 75 2 θ , скорость сканирования 2.0 град/мин, напряжение на трубке 25 кВ, ток 20 мА. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Для определения равновесных адсорбционных емкостей (мг/г) при $T = 20\text{--}23 \text{ }^\circ\text{C}$, $p/p_0 = 0.8$ по $\text{H}_2\text{O} - \text{A}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{A}(\text{C}_6\text{H}_6)$ и $n\text{-C}_7\text{H}_{16} - \text{A}(\text{C}_7\text{H}_{16})$ полученных обменных форм цеолита Y_{mmm} использовали эксикаторный метод, в случае определения равновесной адсорбционной емкости по $\text{CO}_2 - \text{A}(\text{CO}_2)$ – проточный режим. $\text{A}(\text{CO}_2)$ определяли при концентрации CO_2 в газовой смеси равной 10.05 об. Полное описание данных методик приведено в [5].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлена зависимость степени обмена катионов натрия (α_{Na}) на катионы $\text{Li}^+(\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})})$, $\text{K}^+(\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})})$, $\text{Ca}^{2+}(\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Ca})})$, $\text{Mg}^{2+}(\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Mg})})$ и $\text{Zn}^{2+}(\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Zn})})$ от количества обменных обработок цеолита Y_{mmm} . Видно, что в цеолите Y_{mmm} для достижения максимальной (α_{Na}) необходимы четыре обменные обработки. Дальнейшее увеличение их количества не оказывает заметного влияния на степени обмена.

Таблица 1

Зависимость степени обмена $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow Zn)}$ от количества обменных обработок цеолита Y_{mmm}

Количество обработок	$\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$	$\alpha_{(Na \rightarrow K)}$	$\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$	$\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$	$\alpha_{(Na \rightarrow Zn)}$
	NaY _{mmm}				
1	0.27	0.54	0.47	0.33	0.31
2	0.35	0.59	0.58	0.41	0.48
3	0.49	0.68	0.65	0.47	0.61
4	0.51	0.72	0.68	0.50	0.64

Максимальные значения (α_{Na}) при обмене в цеолите Y_{mmm} на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} равны 0.51, 0.72, 0.68, 0.50 и 0.64, соответственно. Несовпадение значений обусловлено различием собственных размеров и энергий гидратации, указанных выше катионов [5].

Для высокодисперсного цеолита Y значения (α_{Na}) при обмене на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} выше на 10–12%, чем на цеолите Y_{mmm} и составляют 0.56, 0.81, 0.74, 0.55 и 0.70, соответственно. Из сравнения значений $\alpha_{(Na \rightarrow K)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Li)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Ca)}$, $\alpha_{(Na \rightarrow Mg)}$ и $\alpha_{(Na \rightarrow Zn)}$ в гранулированных и порошкообразных образцах при одинаковом количестве обработок следует, что в гранулах обмен протекает медленнее, по-видимому, из-за диффузионных ограничений.

На рис. 1 приведены рентгенограммы гранулированного цеолита Y_{mmm} в катионообменных формах.

Видно, что интенсивности пиков, характерные для цеолита NaY_{mmm}, сохраняются и при приготовлении из него других обменных форм. Таким образом, после обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} степени кристалличности образцов, практически, не меняются.

Результаты изучения влияния степени обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} в гранулированном цеолите NaY_{mmm} на равновесные адсорбционные емкости по парам воды $A(H_2O)$, н-гептана – $A(C_7H_{16})$, бензола – $A(C_6H_6)$ и углекислого газа – $A(CO_2)$ приведены в табл. 2.

Рис. 1. Рентгенограммы цеолитов NaY_{mmm} (а), LiNaY_{mmm} (б), KNaY_{mmm} (в), CaNaY_{mmm} (г), MgNaY_{mmm} (д) и ZnNaY_{mmm} (е).

Таблица 2

Равновесные адсорбционные емкости $A(H_2O)$, $A(C_7H_{16})$, $A(C_6H_6)$ и $A(CO_2)$ (мг/г) гранулированного цеолита Y_{mmm} в различных обменных формах

Катионная форма цеолита	$A(H_2O)$, мг/г	$A(C_7H_{16})$, мг/г	$A(C_6H_6)$, мг/г	$A(CO_2)$, мг/г
NaY_{mmm}	319	384	347	129
$KNaY_{mmm}$	266	344	309	175
$LiNaY_{mmm}$	343	389	379	104
$CaNaY_{mmm}$	319	371	351	70
$MgNaY_{mmm}$	342	383	353	81
$ZnNaY_{mmm}$	324	378	339	59

Из данных табл. 2, следует, что природа и содержание обменного катиона в цеолите, также как и природа молекул адсорбата, оказывают влияние на предельные адсорбционные емкости цеолита Y_{mmm} .

Для понимания полученных результатов следует помнить, что пористая структура цеолита Y_{mmm} формируется из микропор отдельных кристаллов указанного структурного типа, и их объем зависит от природы и содержания обменных катионов. Кроме того, в гранулах цеолита формируется вторичная пористая структура между отдельными кристаллами.

Видно, что равновесная адсорбционная емкость цеолита NaY_{mmm} по парам воды близка к предельной адсорбционной емкости для упомянутого цеолита. Полученные результаты свидетельствуют о весьма высокой степени кристалличности синтезированных гранул.

Увеличение или уменьшение $A(H_2O)$ при переходе от одной к другой обменной форме указывает на влияние размеров и расположения катионов в пористой структуре отдельных кристаллов. Видно, что замена катионов Na^+ на катионы Li^+ или Mg^{2+} приводит к увеличению объема адсорбционного пространства отдельных кристаллов для молекул воды.

Более высокие значения предельных адсорбционных емкостей цеолита по парам н-гептана и бензола объясняются наличием мезопор в исследованных образцах, в которых упомянутые углеводороды частично конденсируются, а молекулы воды, из-за большей температуры кипения, нет.

Необходимо отметить, что для всех обменных форм цеолита Y_{mmm} равновесная адсорбционная емкость по углекислому газу $A(CO_2)$ меньше в 2.5 раза и более, чем по другим исследованным в данной работе адсорбатам. Полученные результаты свидетельствуют о специфической адсорбции CO_2 . Как и ожидалось, большие количества последнего адсорбируются на цеолите Y_{mmm} , содержащем катионы щелочных металлов, в то же время максимальная адсорбционная емкость для калиевой фор-

мы остается не ясной и требует дополнительных исследований.

Выводы

Синтезированы образцы гранулированных цеолитов Y_{mmm} высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой в K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn- формах. Обнаружено, что в гранулах цеолита Y_{mmm} максимальные значения степени обмена Na^+ на Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} различны и составляют 0.51, 0.72, 0.68, 0.50 и 0.64, соответственно. При этом высокая степень кристалличности и параметры вторичной пористой структуры гранул после обмена остаются неизменными.

Определены равновесные адсорбционные емкости синтезируемых образцов по парам воды, н-гептана, бензола, и углекислому газу. Показано, что максимальные значения равновесных адсорбционных емкостей по углекислому газу, характерны для гранулированного цеолита $KNaY_{mmm}$.

Работа выполнена в рамках гос. задания №АААА-А17-117012610058-4 по теме «Синтез, свойства и применение в катализе и адсорбции иерархических цеолитов различного структурного типа».

ЛИТЕРАТУРА

1. Travkina O. S., Agliullin M. R., Filippova N. A., Khazipova A. N., Danilova I. G., Grigor'eva N. G., Nama Narender, Pavlov M. L. and Kutepov B. I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure // RSC Advances. 2017. №7. P. 32581–32590.
2. Жданов С. П., Хвошев С. С., Самулевич Н. Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. С. 264.
3. Толмачев А. М. Исследование цеолитов как селективных ионообменников для разделения смесей близких по свойствам веществ и изотопов. В кн.: Современные проблемы физической химии. М.: МГУ, 1978. Т. 10. С. 134–190.
4. T. F. Degnan Jr., Studies in Surface Science and Catalysis. V. 170. 2007. P. 54–65.
5. Павлова И. Н., Гариева Г. Ф., Травкина О. С., Кутепов Б. И., Фомкин А. А., Школин А. В. Синтез и исследование термической стабильности NaK-, Na- и Li- форм цеолита LSX. Физикохимия поверхности и защита материалов. Т. 51. №5. 2015. С. 471–476.

Поступила в редакцию 21.02.2018 г.

**A STUDY OF THE DEGREE OF CRYSTALLINITY AND ADSORPTION
CHARACTERISTICS OF GRANULAR Y ZEOLITE
IN K, Li, Ca, Mg, AND Zn- FORMS**

© I. N. Pavlova^{1*}, I. Kh. Allaguzin¹, I. E. Alekhina²,
A. V. Samoilov³, A. Yu. Shorokhov³

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: ink@anrb.ru

In fixed bed reactors, zeolite-containing catalysts are used in granular form. The presence of cations in cavities of the porous structure of zeolites determines their adsorptive and catalytic properties such as the effect of nature and the content of exchangeable cations on the size of the entrance windows in the zeolite cavities and their acid-base properties. The samples of granular Y zeolites of high degree of crystallinity with a hierarchical porous structure in K, Li, Ca, Mg, and Zn-forms were synthesized. It was found that in the granules of Y_{mmm} zeolite, the maximum values of the exchange degree of Na⁺ for Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, and Zn²⁺ were different and they rated 0.51, 0.72, 0.68, 0.50, and 0.64 respectively; the high degree of crystallinity and the parameters of the secondary porous structure of the granules after the exchange remained unchanged. For highly disperse Y zeolite, the exchange rates of the mentioned cations after the same number of treatments were 10–12% higher comparing with Y_{mmm} zeolite. The equilibrium adsorption capacities of the synthesized samples were determined for vapors of water, n-heptane, benzene, and carbon dioxide. It is shown that the maximum values of equilibrium adsorption capacities for carbon dioxide are characterizing granular KNaY_{mmm} zeolite.

Keywords: granular Y zeolite, ion exchange forms, degree of exchange, adsorbents, maximum adsorption capacity.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Travkina O. S., Agliullin M. R., Filippova N. A., Khazipova A. N., Danilova I. G., Grigor'eva N. G. RSC Advances. 2017. No. 7. Pp. 32581–32590.
2. Zhdanov S. P., Khvoshchev S. S., Samulevich N. N. Sinteticheskie tseolity [Synthetic zeolites]. Moscow: Khimiya, 1981. Pp. 264.
3. Tolmachev A. M. Issledovanie tseolitov kak selektivnykh ionoobmennikov dlya razdeleniya smesei blizkikh po svoistvam veshchestv i izotopov. V kn.: Sovremennye problemy fizicheskoi khimii. Moscow: MGU, 1978. Vol. 10. Pp. 134–190.
4. T. F. Degnan Jr., Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 170. 2007. Pp. 54–65.
5. Pavlova I. N., Garieva G. F., Travkina O. S., Kutepov B. I., Fomkin A. A., Shkolin A. V. Sintez i issledovanie termicheskoi stabil'nosti NaK, K-, Na- i Li- form tseolita LSX. Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. Vol. 51. No. 5. 2015. Pp. 471–476.

Received 21.02.2018.