

УДК 533.581;621.593;661.183.12  
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.2.6

## СИНТЕЗ ОБМЕННЫХ ФОРМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА Y ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОЙ ОСУШКИ ГАЗА

© И. Н. Павлова<sup>1,2\*</sup>, Л. Ф. Габдурахманова<sup>1</sup>, Д. Л. Хаматьянова<sup>1</sup>,  
С. Р. Хафизова<sup>1</sup>, И. Е. Алехина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов 1.

<sup>3</sup>Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 36.

\*Email: superirina.pavlova@yandex.ru

*Ионообменной модификацией гранулированного цеолита Y высокой степени кристалличности были синтезированы его K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn- формы. Исследованы характеристики кристаллической структуры, текстурных и адсорбционных свойств полученных образцов. Изучена активность обменных форм гранулированного цеолита Y при адсорбционной осушке природного газа в проточном адсорбере.*

**Ключевые слова:** адсорбенты, адсорбционная активность, гранулированный цеолит Y, обменные формы, степень кристалличности, степень обмена катионов.

### Введение

Одним из способов подготовки газа к транспортировке и дальнейшей переработке, является технология адсорбционной осушки, для которой применяют обычно два вида адсорбентов – силикагели или цеолиты. Выбор того или иного вида адсорбента зависит от конкретных условий его эксплуатации и требуемой степени подготовки газа. Основным показателем, характеризующим адсорбент, является его активность в отношении поглощаемого компонента. Высокая динамическая активность цеолитов в адсорбционной осушке газа, обуславливает их использование в процессах подготовки газа к сжижению и низкотемпературной переработке.

Синтетический цеолит Y применяют в гранулированном виде, как в катализе, так и в адсорбции [1–2]. В работе авторов [3] изложен эффективный метод синтеза гранулированных цеолитов NaY высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (Y<sub>mmm</sub>). Синтезируемые гранулы цеолитов – это единые сростки кристаллов. Подобные кристаллы цеолитов обладают более высокими значениями предельных адсорбционных емкостей и механической прочности, чем гранулы со связующими веществами.

Одним из характерных свойств цеолитов является то, что катионы Na<sup>+</sup>, компенсирующие отрицательный заряд на алюмооксидном тетраэдре, могут быть обменены на другие катионы. Влияние, которое оказывает природа и содержание обменных катионов на размеры входных окон в полости цео-

литов и их кислотно-основные свойства, обуславливает их специфические особенности как адсорбентов, так и катализаторов [4].

Обычно цеолит Y синтезируют в Na-форме. Сведения о синтезе, физико-химических и адсорбционных свойствах различных обменных форм цеолита Y<sub>mmm</sub> в литературе отсутствуют. В то же время применение цеолитсодержащих адсорбентов в технологических адсорбционных процессах, например, для адсорбционной осушки природного газа, осуществляются в проточном адсорбере, поэтому знание равновесных адсорбционных емкостей по различным молекулам-адсорбатам недостаточно. Необходимы сведения и об адсорбционных активностях обменных форм цеолита Y<sub>mmm</sub> в динамическом режиме.

В связи с изложенным выше, проведенное исследование посвящено синтезу и изучению характеристик кристаллической структуры, адсорбционных свойств K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>-форм цеолита Y<sub>mmm</sub>, а также определению их адсорбционных активностей в осушке увлажненного CH<sub>4</sub> в динамическом режиме при 20–25 °С и атмосферном давлении.

### Методическая часть

Li-, K-, Ca-, Mg- и Zn-формы гранулированного цеолита Y<sub>mmm</sub> диаметром 1.6 мм (LiNaY<sub>mmm</sub>, KNaY<sub>mmm</sub>, CaNaY<sub>mmm</sub>, MgNaY<sub>mmm</sub> и ZnNaY<sub>mmm</sub>) получали из его Na-формы ионным обменом в растворах солей LiCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> и ZnCl<sub>2</sub> при исходной концентрации соли в растворе 70 г/л. Эксперименты по ионному обмену проводили при

70 °С, в изотермическом реакторе периодического действия в течение 60 мин. Такие условия ионного обмена выбраны на основании результатов, полученных ранее [5–7].

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм) [8–10].

Фазовый состав и степень кристалличности образцов оценивали рентгенографическим методом (РФА). Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Ultima IV “Rigaku” в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$  излучении в области углов от 3 до 50 по  $2\theta$  с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 2 с. Относительную степень кристалличности оценивали по суммированию площадей пяти наиболее интенсивных пиков. Рентгенофазовый анализ проводили в программе PDXL сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2 [11].

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе «Quantachrome NOVA 1200e» и методом ртутной порометрии на приборе «Porosimeter–2000». Общий объем пор определяли по поглощению воды гранулами обменных форм цеолита [12–13].

Значения равновесной адсорбционной емкости цеолитов (мг/г) по  $\text{H}_2\text{O} - \text{A}(\text{H}_2\text{O})$  определяли известным методом описанным в [14], который основан на определении величины полного насыщения цеолита парами воды в эксикаторе в стандартных условиях испитания (20 °С и  $P/P_s = 0.7-0.8$ ). Определение равновесной адсорбционной емкости по  $\text{CO}_2 - \text{A}(\text{CO}_2)$  проводили при концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси равной 10.05 об.

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной адсорбции и десорбции (ТПД) аммиака [15]. Концентрацию кислотных центров в исследуемом образце определяли по количеству десорбированного аммиака и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Адсорбционную осушку природного газа исследовали в проточном адсорбере при атмосферном давлении, температуре 20–25 °С и объеме загруженного адсорбента 150  $\text{см}^3$ . При осушке использовали увлажненный  $\text{CH}_4$  с концентрацией по парам  $\text{H}_2\text{O}$   $14.0 \pm 1.0$  мг/дм<sup>3</sup>. Скорость подачи смеси  $\text{CH}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$  составляла  $1.0 \pm 0.25$  дм<sup>3</sup>/мин. Адсорбционный эксперимент по осушке прекращали при «проскоковой» концентрации по воде, соответствующей точке росы –70 °С.

Значения адсорбционных активностей обменных форм цеолита  $Y_{\text{mmmm}}$  рассчитывали по формуле:

$$D = 1000 \times (M_2 - M_1) / V_{\text{ад}} \times \eta$$

где  $D$  – адсорбционная активность, мг/г;  $M_2$  и  $M_1$  – массы образца после и до адсорбции, г;  $V_{\text{ад}}$  –

объем адсорбента (150  $\text{см}^3$ );  $\eta$  – насыпная плотность, г/см<sup>3</sup>.

## Результаты и обсуждение

Зависимости степени обмена катионов натрия ( $\alpha_{\text{Na}}$ ) на катионы  $\text{Li}^+(\alpha_{\text{Li}})$ ,  $\text{K}^+(\alpha_{\text{K}})$ ,  $\text{Ca}^{2+}(\alpha_{\text{Ca}})$ ,  $\text{Mg}^{2+}(\alpha_{\text{Mg}})$  и  $\text{Zn}^{2+}(\alpha_{\text{Zn}})$  от количества обменных обработок цеолита  $Y_{\text{mmmm}}$  представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость степени обмена  $\alpha_{\text{Li}}$ ,  $\alpha_{\text{K}}$ ,  $\alpha_{\text{Ca}}$ ,  $\alpha_{\text{Mg}}$  и  $\alpha_{\text{Zn}}$  от количества обменных обработок цеолита  $\text{NaY}_{\text{mmmm}}$

Количество обработок	$\alpha_{\text{Li}}$	$\alpha_{\text{K}}$	$\alpha_{\text{Ca}}$	$\alpha_{\text{Mg}}$	$\alpha_{\text{Zn}}$
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
5	0.51	0.72	0.68	0.50	0.64

Видно, что в цеолите  $Y_{\text{mmmm}}$  четыре обработки в растворе соли приводят к достижению максимальной  $\alpha(\text{Na})$ . Установлено, что увеличение их количества до пяти не оказывает заметного влияния на степень обмена.

Предельные значения  $\alpha(\text{Na})$ , полученные в результате обмена катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в цеолите  $Y_{\text{mmmm}}$  равны 0.51; 0.72; 0.68; 0.50 и 0.64 соответственно. Различия в значениях максимальной степени обмена обусловлено размерами и энергией гидратации, указанных выше катионов [5]. Рентгенофазовый анализ показал, что степень кристалличности у исходного цеолита  $\text{NaY}_{\text{mmmm}}$  составляет 98% отн. При приготовлении из него обменных форм  $\text{LiNaY}_{\text{mmmm}}$ ,  $\text{KNaY}_{\text{mmmm}}$ ,  $\text{CaNaY}_{\text{mmmm}}$ ,  $\text{MgNaY}_{\text{mmmm}}$  и  $\text{ZnNaY}_{\text{mmmm}}$  степень кристалличности образцов, составляет 96–98% отн.

Характеристики пористой структуры различных обменных форм цеолита  $\text{NaY}_{\text{mmmm}}$  представлены в табл. 2. Пористая структура гранулированных цеолитов, обычно совмещает в себе микропористую структуру самих кристаллов и вторичную пористую структуру, которая образуется между сростками кристаллов.

Таблица 2

Параметры пористой структуры обменных форм цеолита  $\text{NaY}_{\text{mmmm}}$

Катионная форма цеолита	$V_{\text{пор вод}}$ , $\text{см}^3/\text{г}^*$	По ртути		$S_N$ , $\text{м}^2/\text{г}$
		$V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	
$\text{NaY}_{\text{mmmm}}$	0.51	0.17	10.0	628
$\text{K}_{(0.72)}\text{NaY}_{\text{mmmm}}$	0.47	0.17	11.0	578
$\text{Li}_{(0.51)}\text{NaY}_{\text{mmmm}}$	0.51	0.16	10.1	635
$\text{Ca}_{(0.68)}\text{NaY}_{\text{mmmm}}$	0.50	0.16	10.0	596
$\text{Mg}_{(0.50)}\text{NaY}_{\text{mmmm}}$	0.51	0.16	10.2	599
$\text{Zn}_{(0.60)}\text{NaY}_{\text{mmmm}}$	0.49	0.16	10.2	573

\* $V_{\text{пор вод}}$  – объем пор по водопоглощению

Из данных, приведенных в *табл. 2*, следует, что величина удельной поверхности обменных форм цеолита  $\text{NaY}_{\text{mmm}}$ , измеренная по низкотемпературной адсорбции азота, составляет от 573 до 635 м<sup>2</sup>/г.

Было определено, что после обмена катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  параметры вторичной пористой структуры практически, не изменяются, в связи с тем, что результаты ртутной порометрии показали; объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ) и удельная поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) для всех образцов цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$  равны 0.16–0.17 см<sup>3</sup>/г и 10–11 м<sup>2</sup>/г, соответственно (*табл. 2*).

Общий объем пор гранулированного цеолита, определенный по водопоглощению, складывается из объема пористой структуры отдельных кристаллов и объема вторичной пористой структуры гранул. В зависимости от природы и количества обменного катиона, у цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$  он изменяется от 0.47 до 0.51 см<sup>3</sup>/г.

Результаты изучения влияния обмена катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в цеолите  $\text{NaY}_{\text{mmm}}$  на равновесные адсорбционные емкости по парам воды  $\text{A}(\text{H}_2\text{O})$  и углекислого газа –  $\text{A}(\text{CO}_2)$  приведены в *табл. 3*.

Таблица 3

Равновесные адсорбционные емкости  $\text{A}(\text{H}_2\text{O})$  и  $\text{A}(\text{CO}_2)$  (мг/г) гранулированного цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$  в различных обменных формах

Катионная форма цеолита	$\text{A}(\text{H}_2\text{O})$ , мг/г	$\text{A}(\text{CO}_2)$ , мг/г
$\text{NaY}_{\text{mmm}}$	319	129
$\text{K}_{(0.72)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	266	175
$\text{Li}_{(0.51)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	343	104
$\text{Ca}_{(0.68)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	319	70
$\text{Mg}_{(0.50)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	342	81
$\text{Zn}_{(0.60)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	324	59

Из данных *табл. 3* следует, что предельные адсорбционные емкости цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$  зависят от природы и содержания обменного катиона в цеолите, также как и от природы молекул адсорбата.

Высокая степень кристалличности синтезированных гранул, подтверждается тем, что равновесная адсорбционная емкость цеолита  $\text{NaY}_{\text{mmm}}$  по парам воды близка к его предельной адсорбционной емкости.

Размер обменного катиона и его расположение в пористой структуре кристаллов цеолита, оказывает влияние на увеличение или уменьшение  $\text{A}(\text{H}_2\text{O})$  при переходе от одной к другой обменной форме. Например, замена катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{Li}^+$  или  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к увеличению адсорбционного объема пористого пространства кристаллов цеолита для молекул воды.

Необходимо отметить, что для всех обменных форм цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$  равновесная адсорбционная емкость по углекислому газу меньше в 2.5 раза, чем величина равновесной адсорбционной емкости по воде. Полученные результаты свидетельствуют о

специфической адсорбции молекул углекислого газа. Как и ожидалось, большие количества  $\text{CO}_2$  адсорбируются на цеолите  $\text{Y}_{\text{mmm}}$ , содержащем катионы щелочных металлов, возможно из-за меньшей силы кислотных центров у этих образцов.

Результаты изучения влияния природы обменного катиона на концентрацию кислотных центров в цеолите  $\text{Y}_{\text{mmm}}$  методом ТПД предварительно адсорбированного  $\text{NH}_3$  приведены в *табл. 4*.

Таблица 4

Влияние природы обменного катиона на концентрацию кислотных центров цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$ .

Катионная форма цеолита	Концентрация сильных кислотных центров, мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}^*$	Общая концентрация кислотных центров, мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$
$\text{NaY}_{\text{mmm}}$	53	375
$\text{K}_{(0.72)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	14	224
$\text{Li}_{(0.51)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	59	374
$\text{Ca}_{(0.68)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	297	936
$\text{Mg}_{(0.50)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	454	1105
$\text{Zn}_{(0.60)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$	320	975

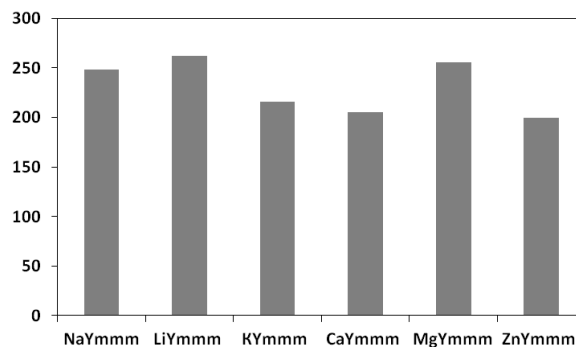
\* Концентрация кислотных центров исследована методом ТПД предварительно адсорбированного аммиака.

Видно, что у цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$ , содержащего щелочные катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{Li}^+$ , концентрация «сильных» кислотных центров и общая концентрация кислотности невысока. При обмене на катионы  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  или  $\text{Zn}^{+2}$  увеличивается концентрация «сильных» кислотных центров, при этом возрастает и общая кислотность с 375 у  $\text{Na}$ -формы до 936–1225 мкмоль  $\text{NH}_3/\text{г}$  для указанных форм цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$ .

Таким образом получило подтверждение наше предположение о влиянии общей кислотности образцов на величину их адсорбционной емкости по углекислому газу  $\text{A}(\text{CO}_2)$ .

На *рис. 1* приведены величины динамической адсорбционной емкости  $\text{D}(\text{H}_2\text{O})$  для  $\text{K}$ -,  $\text{Li}$ -,  $\text{Ca}$ -,  $\text{Mg}$ - и  $\text{Zn}$ -форм цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$ . Видно, что для гранул цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$  при замене катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  значения адсорбционной емкости определенной в динамическом режиме изменяются в интервале от 200 до 262 мг/г. Максимальное значение динамической адсорбционной емкости соответствует форме цеолита  $\text{Li}_{(0.51)}\text{NaY}_{\text{mmm}}$  и равно 262 мг/г.

$\text{D}(\text{H}_2\text{O})$ , мг/г

Рис. 1.  $\text{D}(\text{H}_2\text{O})$   $\text{K}$ -,  $\text{Li}$ -,  $\text{Ca}$ -,  $\text{Mg}$ -,  $\text{Zn}$ -форм цеолита  $\text{Y}_{\text{mmm}}$ .

Адсорбционные емкости исследуемых обменных форм гранул цеолита  $Y_{\text{mmmm}}$ , определенные в динамическом режиме, имеют более низкие значения относительно адсорбционных емкостей тех же форм, полученных в статических условиях. Известно, что из-за малого времени контакта газовой смеси с адсорбентом величина  $D(\text{H}_2\text{O})$  всегда меньше, чем величина  $A(\text{H}_2\text{O})$ . В тоже время, величина  $D(\text{H}_2\text{O})$  зависит от размера гранул и скорости диффузии адсорбируемых молекул во внутрикристаллический объем цеолита.

### Заключение

Синтезированы гранулированные цеолиты  $Y_{\text{mmmm}}$  высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой в K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах. Установлено, что высокая степень кристалличности и параметры вторичной пористой структуры гранул после обмена остаются неизменными.

Определены равновесные адсорбционные емкости синтезируемых образцов по парам воды и углекислому газу. Для всех обменных форм цеолита  $Y_{\text{mmmm}}$  равновесная адсорбционная емкость, определенная по углекислому газу меньше в 2.5 раза, чем величина равновесной адсорбционной емкости определенная по воде.

Исследованы кислотные свойства обменных форм цеолита  $Y_{\text{mmmm}}$  методом предварительно адсорбированного аммиака. Установлено, что при обмене катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  и  $\text{Zn}^{+2}$  происходит увеличение концентрации, как сильных кислотных центров, так и общей кислотности образцов до 936–1225 мкмоль/г.

Изучена активность обменных форм цеолита  $Y_{\text{mmmm}}$  при адсорбционной осушке природного газа. Определено, что для цеолита  $Y_{\text{mmmm}}$  при замене катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  значения величины динамической адсорбционной

емкости изменяется в интервале от 200 до 262 мг/г. Максимальное значение динамической адсорбционной активности соответствует форме цеолита  $\text{Li}_{(0.51)}\text{Na}Y_{\text{mmmm}}$  и равно 262 мг/г.

*Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП №019-05-595-000-058 с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов С. П., Хвошев С. С., Самулевич Н. Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. С. 264.
2. 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.
3. 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.
4. Павлова И. Н., Гариева Г. Ф., Травкина О. С., Кутепов Б. И., Фомкин А. А., Школин А. В. Синтез и исследование термической стабильности NaK, K, Na и Li-форм цеолита LSX // Физикохимия поверхности и защита материалов. Т. 51. №5. 2015. С. 471–476.
5. Павлова И. Н., Аллагузин И. Х., Шорохов А. Ю., Алехина И. Е. Изучение степени кристалличности и адсорбционных характеристик гранулированного цеолита Y в K, Li, Ca, Mg и Zn- формах // Вестник Башкирского университета. 2018. С. 61–64.
6. Павлова И. Н., Аллагузин И. Х., Кутепов Б. И. Синтез, исследование пористой структуры и адсорбционных свойств обменных форм гранулированного цеолита Y высокой степени кристалличности // Башк. хим. ж-л. 2019. Т. 26. С. 11–15.
7. Катализаторы крекинга микросферические и молотые. Методы испытаний. ОСТ 38. 01161-78. 1973. С. 84.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976 с.
9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 237.
10. Мышляева Л. В., Краснощеков В. В. Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972. С. 210.
11. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 788 с.

*Поступила в редакцию 09.02.2020 г.*

*После доработки – 03.03.2020 г.*

**SYNTHESIS OF EXCHANGE FORMS OF GRANULATED  
ZEOLITE Y OF A HIGH DEGREE OF CRYSTALLITY  
FOR ADSORPTION DRYING OF GAS**

© I. N. Pavlova<sup>1,2\*</sup>, L. F. Gabdurakhmanova<sup>1</sup>, D. L. Hamatyanova<sup>1</sup>,  
S. R. Hafizova<sup>1</sup>, I. E Alekhina<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>*Ufa State Petroleum Technological University  
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>3</sup>*Bashkir State University  
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

\*Email: [superirina.pavlova@yandex.ru](mailto:superirina.pavlova@yandex.ru)

Zeolite Y is normally synthesized in the Na-form. Information about the synthesis, physical, chemical, and adsorption properties of various exchange forms of Y<sub>mmm</sub> zeolite is not available in the literature. At the same time, the use of zeolite-containing adsorbents in industrial adsorption processes, for example for adsorption drying of natural gas, is carried out in a dynamic mode; therefore, the knowledge of the equilibrium adsorption capacities for certain adsorbates is insufficient. Information is also needed about the adsorption activity of exchange forms of zeolite Y<sub>mmm</sub> in the dynamic mode. The authors synthesized samples of granular Y zeolites with a high degree of crystallinity with a hierarchical porous structure (Y<sub>mmm</sub>) in K-, Li-, Ca-, Mg-, and Zn-forms. The influence of the chemical nature of the exchange cation on the phase composition and characteristics of the porous structure of zeolite granules was studied. The adsorption activities of granular Y<sub>mmm</sub> zeolites in K-, Li-, Ca-, Mg- and Zn- forms in the drying of natural gas in a dynamic mode at 20–25 °C and atmospheric pressure were also studied.

**Keywords:** adsorbents; adsorption activity, granular zeolite Y, treatment, cavity, exchange forms, degree of crystallinity, synthesis, degree of cation exchange.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Zhdanov S. P., Khvoshchev S. S., Samulevich N. N. Sinteticheskie tseolity [Synthetic zeolites]. Moscow: Khimiya, 1981. Pp. 264.
2. 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.
3. 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.
4. Pavlova I. N., Garieva G. F., Travkina O. S., Kutepov B. I., Fomkin A. A., Shkolin A. V. Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. Vol. 51. No. 5. 2015. Pp. 471–476.
5. Pavlova I. N., Allaguzin I. Kh., Shorokhov A. Yu., Alekhina I. E. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2018. Pp. 61–64.
6. Pavlova I. N., Allaguzin I. Kh., Kutepov B. I. Bashk. khim. zh-l. 2019. Vol. 26. Pp. 11–15.
7. Katalizatory krekinga mikrosfericheskije i moloty. Metody ispytani. OST 38. 01161-78. 1973. Pp. 84.
8. Sharlo G. Metody analiticheskoi khimii [Methods of analytical chemistry]. Moscow: Khimiya, 1965.
9. Schwarzenbach G., Flashka G. Kompleksonometricheskoe titrovaniye [Complexometric titration]. Moscow: Khimiya, 1970. Pp. 237.
10. Myshlyayeva L. V., Krasnoshchekov V. V. Analiticheskaya khimiya kremniya [Analytical chemistry of silicon]. Moscow: Nauka, 1972. Pp. 210.
11. Breck D. Tseolitovye molekulyarnye sita [Zeolite molecular sieves]. Moscow: Mir. 1976.

*Received 09.02.2020.*

*Revised 03.03.2020.*