

И. Н. Павлова (к.х.н., н. с.)¹, И. Х. Аллагузин (асп.)¹, Б. И. Кутепов (д.х.н., проф.)²

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОБМЕННЫХ ФОРМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА Y ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

¹ Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,
лаборатория приготовления катализаторов

450075, Уфа, пр. Октября, 141, тел. (347)2842750, e-mail: ink@anrb.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа

450062, Уфа, ул. Космонавтов 1, тел. (347) 2428931, e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

I. N. Pavlova¹, I. Kh. Allaguzin¹, B. I. Kutepov²

SYNTHESIS, INVESTIGATION OF THE POROUS STRUCTURE AND ADSORPTION PROPERTIES OF THE EXCHANGE FORMS OF GRANULATED ZEOLITE Y OF HIGH DEGREE OF CRYSTALLINITY

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS

141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia, ph.(347)2842750, e-mail: ink@anrb.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, ph.(347)2428931, e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

Синтезированы образцы гранулированных цеолитов Y высокой степени кристалличности с микро-, мезо- и макропористой структурой (Y_{mmm}) в K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах. Исследовано влияние химической природы и концентрации обменного катиона на фазовый состав и характеристики пористой структуры гранул цеолитов. Определены равновесные адсорбционные емкости гранулированных цеолитов Y_{mmm} в K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах по парам H_2O , $n\text{-}C_7H_{16}$, C_6H_6 и CO_2 .

Ключевые слова: адсорбенты; адсорбционная активность; гранулированный цеолит Y; катион; обработка; полость; обменные формы; степень кристалличности; синтез; степень обмена катионов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (проект АААА-А19-119119022290006-2).

Samples of granulated zeolites Y of high crystallinity with micro-, meso- and macroporous structure (Y_{mmm}) in K, Li, Ca, Mg and Zn forms were synthesized. The influence of the chemical nature and concentration of the exchange cation on the phase composition and characteristics of the porous structure of zeolite granules is studied. Determined the equilibrium adsorption capacity of granular zeolite Y_{mmm} K, Li, Ca, Mg and Zn forms in pairs H_2O , $n\text{-}C_7H_{16}$, C_6H_6 and CO_2 .

Key words: adsorbents; adsorption activity; cation; cavity; degree of crystallinity; degree of cation exchange; granular zeolite Y; exchange forms; treatment; synthesis.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the INC UFIC RAS (project АААА-А19-119119022290006-2).

Дата поступления 10.04.19

Большинство способов приготовления цеолитсодержащих катализаторов на основе цеолита Y включает стадии синтеза высокодисперсного цеолита и его модификации, а также последующей формовки в смеси со связующим материалом в гранулы ($d = 1.6\text{--}3.0$ мм и $l = 3\text{--}6$ мм) и термообработки^{1,2}. Различные варианты такого способа синтеза гранулированных цеолитов достаточно хорошо разработаны и освоены в промышленном масштабе. Однако введение связующего материала в состав гранул в количестве 20–30 % мас. снижает содержание цеолита на указанную величину по сравнению с высокодисперсными цеолитами, а в ряде случаев не позволяет обеспечить механическую прочность получаемых таким образом гранулированных материалов.

В последние годы разработаны способы синтеза цеолитов NaY, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов со степенью кристалличности не менее 90% отн. и иерархической пористой структурой (цеолит NaY_{mmm})^{3,4}.

Наличие катионов в пористой структуре цеолитов обуславливает следующие дополнительные особенности последних при адсорбции различных молекул в их полостях или каналах^{1,5}:

- влияние химической природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости или каналы цеолитов;
- при обмене катионов Na⁺ на другие катионы возможно изменение положения последних в полостях, которое приводит к изменению предельного объема для заполнения;
- специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема.

Синтез HNaY_{mmm} с различной степенью обмена Na⁺ на H⁺ описан в⁶. Сведения о приготовлении и адсорбционных характеристиках других катионообменных форм цеолита Y_{mmm} в литературе отсутствуют. В связи с изложенным данная работа посвящена синтезу и изучению характеристик пористой кристаллической структуры, а также адсорбционных свойств K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита Y_{mmm}.

Материалы и методы исследования

Li-, K-, Ca-, Mg- и Zn-формы гранулированного цеолита Y_{mmm} диаметром 1.6 мм (LiNaY_{mmm}, KNaY_{mmm}, CaNaY_{mmm}, MgNaY_{mmm} и ZnNaY_{mmm}) получали из его Na-формы ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. Для сравнения были также приго-

товлены и исследованы аналогичные обменные формы высокодисперсного цеолита Y с размером частиц 1.0–8.0 мкм.

Эксперименты по ионному обмену проводили при 70 °С, исходной концентрации соли в растворе, равной 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 в работах^{7–9}.

Химический состав полученных алюмосиликатов анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu), снабженном рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм).

Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Ultima IV «Rigaku» в монохроматизированном CuK α излучении в области углов от 3 до 50 по 2θ с шагом 0.5 °С/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Относительную степень кристалличности оценивали по суммированию площадей пяти наиболее интенсивных пиков. Рентгенофазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных pdf 2 (Rigaku).

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на приборе ASAP-2020 «Micromeritics». Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 350 °С. Удельная поверхность рассчитана по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Распределение размера пор рассчитано по десорбционной кривой методом ВJН (Баррета-Джойнера-Халенды), общий объем пор определен методом ВJН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$. Объем микропор в присутствии мезопор определяли t -методом де Бура и Липпенса.

Суммарный объем макропор размером от 50 нм и более оценивали методом ртутной порометрии на приборе Carlo Erba Porozimetr-2000.

Для определения равновесных адсорбционных емкостей (мг/г) при $T = 20\text{--}23$ °С, $P/P_0 = 0.8$ по H₂O – A(H₂O), C₆H₆ – A(C₆H₆) и $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ – A(C₇H₁₆) полученных обменных форм цеолита Y_{mmm} использовали эксикаторный метод, в случае определения равновесной адсорбционной емкости по CO₂ – A(CO₂) – проточный режим. A(CO₂) определяли при концентрации CO₂ в газовой смеси равной 10% об.^{7–9}.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 и 2 представлены зависимости 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 степень обмена.

Таблица 1
Зависимость степени обмена
 $\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{Li}}$, $\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{K}}$, $\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{Ca}}$, $\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{Mg}}$ и $\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{Zn}}$
от количества обменных
обработок цеолита NaY_{mmm}

Кол-во обработок	$\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{Li}}$	$\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{K}}$	$\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{Ca}}$	$\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{Mg}}$	$\alpha_{\text{Na}\rightarrow\text{Zn}}$
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

Максимальные значения (α_{Na}) при обмене в цеолите NaY_{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^{1,7,8}.

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. Основная причина меньших степеней обмена катионов Na^+ на указанные выше катионы в цеолите NaY_{mmm} заключается в том, что его гранулы представляют собой сростки кристаллов и часть внутрикристаллического пространства остается недоступной для обменных катионов.

По данным РФА степень кристалличности цеолита NaY_{mmm} составляет 90–95 %.

На рис. 1 приведены рентгенограммы гранулированного цеолита Y_{mmm} в ионообменных 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+} степень кристалличности образцов практически не меняется.

Результаты измерения механической прочности гранул на раздавливание по торцу свидетельствуют о том, что для всех ионооб-

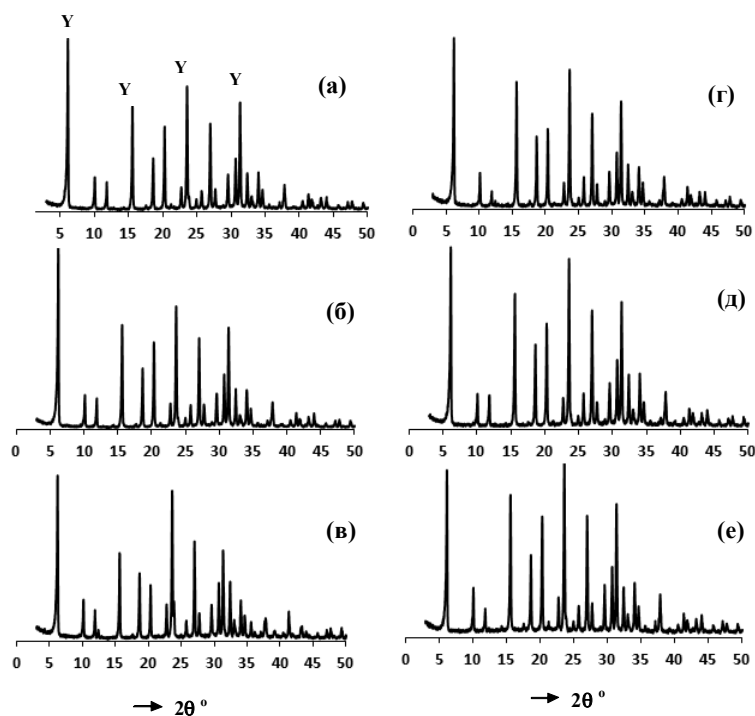


Рис. 1. Рентгенограммы цеолитов:

a – NaY_{mmm} ; *б* – $\text{LiNaY}_{\text{mmm}}$; *в* – KNaY_{mmm} ; *г* – $\text{CaNaY}_{\text{mmm}}$; *д* – $\text{MgNaY}_{\text{mmm}}$; *е* – $\text{ZnNaY}_{\text{mmm}}$.

менных форм цеолитов Y_{mmm} значения механической прочности гранул близки и составляют 1.9–2.2 кг/мм².

Пористая структура цеолитов NaY_{mmm} , состоит из микропористой структуры отдельных кристаллов и вторичной пористой структуры, которая формируется между сростками кристаллов⁴.

Результаты исследования характеристик пористой структуры различных обменных форм цеолита Y_{mmm} представлены в табл. 2.

Таблица 2
Параметры пористой структуры обменных форм цеолита NaY_{mmm}

Катионная форма цеолита	Общ. $V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$	по ртути		$S_M, \text{м}^2/\text{г}$
		$V_{ртут}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	
NaY_{mmm}	0.51	0.17	10	628
$0.72KNaY_{mmm}$	0.47	0.17	11	578
$0.51LiNaY_{mmm}$	0.51	0.16	10	635
$0.68CaNaY_{mmm}$	0.50	0.16	10	596
$0.50MgNaY_{mmm}$	0.51	0.16	10	599
$0.60ZnNaY_{mmm}$	0.49	0.16	10	573

Общ*. $V_{пор}$ – объем пор по водопоглощению

По данным ртутной порометрии, характеризующим вторичную пористую структуру гранул (размер пор от 4 до 10000 нм), объем пор ($V_{пор}$) и удельная поверхность ($S_{уд}$) для всех образцов цеолита Y_{mmm} равны 0.16–0.17 см³/г и 10–11 м²/г, соответственно (табл. 2). Следовательно, после обмена катионов Na^+ на катионы K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} параметры вторичной пористой структуры практически не изменяются.

Общий объем пор гранулированного цеолита складывается из объема пористой структуры отдельных кристаллов и объема вторичной пористой структуры гранул. Видно, что у цеолита Y_{mmm} он изменяется от 0.47 до 0.51 см³/г в зависимости от природы и содержания обменного катиона. При этом минимальная величина у образца $0.72KNaY_{mmm}$. Если учесть, что параметры вторичной пористой структуры при обмене практически не изменяются (табл. 2), то все наблюдаемые нами изменения общего объема пор в результате обмена связаны с изменением объема микропор самих кристаллов.

Величины предельной адсорбционной емкости любого цеолита определяются такими характеристиками, как объем микропористого пространства и его доступность для молекул адсорбата, а также химической природой и содержанием обменных катионов.

Результаты изучения влияния обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+}

в цеолите NaY_{mmm} на равновесные адсорбционные емкости по парам воды – $A(H_2O)$, n -гептана – $A(n-C_7H_{16})$, бензола – $A(C_6H_6)$ и углекислого газа – $A(CO_2)$ приведены в табл. 3.

Таблица 3
Равновесные адсорбционные емкости $A(H_2O)$, $A(n-C_7H_{16})$, $A(C_6H_6)$ и $A(CO_2)$ (мг/г) гранулированного цеолита Y_{mmm} в различных обменных формах

Катионная форма цеолита	$A(H_2O), \text{мг/г}$	$A(n-C_7H_{16}), \text{мг/г}$	$A(C_6H_6), \text{мг/г}$	$A(CO_2), \text{мг/г}$
NaY_{mmm}	319	384	347	129
$0.72KNaY_{mmm}$	266	344	309	175
$0.51LiNaY_{mmm}$	343	389	379	104
$0.68CaNaY_{mmm}$	319	371	351	70
$0.50MgNaY_{mmm}$	342	383	353	81
$0.60ZnNaY_{mmm}$	324	378	339	59

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

Увеличение или уменьшение на 10–20 % $A(H_2O)$ при переходе от одной к другой обменной форме указывает на влияние размеров и расположения катионов в пористой структуре цеолита на величину его предельного адсорбционного объема. Видно, что замена катионов Na^+ на катионы Li^+ или Mg^{2+} приводит к увеличению объема адсорбционного пространства для молекул воды.

Более высокие значения $A(n-C_7H_{16})$, и $A(C_6H_6)$, чем $A(H_2O)$, объясняются наличием в исследованных образцах мезопор, 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. Молекулы диоксида углерода являются квадрупольными и поглощаются цеолитами, как адсорбаты со средней адсорбируемостью. Кроме того, для углекислого газа характерны слабые кислотные свойства, поэтому величина $A(CO_2)$ может зависеть от кислотно-основных свойств обменной формы цеолита. Видно (табл. 3), что большие количества CO_2 адсорбируются на цеолите Y_{mmm} , содержащем катионы щелочных металлов. Следует отметить, что эффект максимальной адсорбционной емкости для $0.72KNaY_{mmm}$ остается не ясным и требует дополнительных исследований.

Синтезированы образцы гранулированных цеолитов Y_{mmmm} высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой в K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах. Обнаружено, что в гранулах цеолита Y_{mmmm} 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.

Таким образом, определены равновесные адсорбционные емкости синтезируемых образцов по парам воды, *n*-гептана, бензола, и углекислому газу, причем максимальные значения равновесных адсорбционных емкостей по углекислому газу, характерны для гранулированного цеолита $\text{KNaY}_{\text{mmmm}}$.

Литература

1. Жданов С.П., Хвощев С.С., Смудевич Н.Н. Синтетические цеолиты.— М.: Химия, 1981.— 264 с.
2. Мовсумзаде Э.М., Павлов М.Л., Успенский Б.Г. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение.— Уфа: Реактив, 2000.— 230 с.
3. Павлов М.Л., Травкина О.С., Хазипова А.Н., Басимова Р.А., Шавалеева Н.Н., Кутепов Б.И. Синтез из каолина высокодисперсного и гранулированного без связующих веществ цеолитов Y // Нефтехимия.— 2015.— Т.55, №5.— С.406-410.
4. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I. G., Grigor'eva N.G., Nama Narendra, Pavlov M.L. and Kutepov B.I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-mesoporous structure // RSC Adv.— 2017.— №7.— Pp.32581-32590.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.— М.: Мир, 1976.— 788 с.
6. Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А. Синтез и исследование свойств HNa-форм гранулированных цеолитов Y без связующих веществ // Химическая технология.— 2012.— Т.13, №1.— С.5-9.
7. Павлова И.Н., Илибаев Р.С., Дроздов В.А., Кутепов Б.И. Катионообменные формы гранулированного цеолита X без связующих веществ — синтез и свойства // Химическая технология.— 2011.— №4.— С.198-202.
8. 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.
9. Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Маяк А.А., Кутепов Б.И. Деалюминирование цеолита Y с модулем 5,5 растворами соляной и лимонной кислот. // Химическая технология.— 2017.— Т.18, №8.— С.351-360.

References

1. Zhdanov S.P., Khvoshchev S.S., Smulevich N.N. *Sinteticheskie tseolity* [Synthetic zeolites]. Moscow, Khimiya Publ., 1981, 264 p.
2. Movsumzade E.M., Pavlov M.L., Uspenskii B.G., Kostina N.D. *Prirodnyye i sinteticheskiye tseolity, ikh polucheniye i primeneniye* [Natural and synthetic zeolites, their preparation and use]. Ufa, Reaktiv Publ., 2000, 230 p.
3. Pavlov M.L., Travkina O.S., Khazipova A.N., Basimova R.A., Shavaleeva N.N., Kutepov B.I. *Sintez iz kaolina vysokodispersnogo i granulirovannogo bez svyazuiushchikh veshchestv tseolitov Y* [Synthesis of highly dispersed and granulated kaolin without binder-free of zeolites Y]. *Nefteximiya* [Petrochemistry], 2015, T.55, №5, pp.406-411.
4. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I. G., Grigor'eva N.G., Nama Narendra, Pavlov M.L. and Kutepov B.I. [Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure]. *RSC Advances*, 2017, no.7, pp.32581-32590.
5. Brek D. *Tseolitovye molekuliarnyye sita* [Zeolite molecular sieves]. Moscow, Mir Publ., 1976, 788 p.
6. Khazipova A.N., Pavlova I.N., Grigor'eva N.G., Kutepov B.I., Pavlov M.L., Basimova R.A. *Sintez i issledovanie svoystv HNa-form granulirovannykh tseolitov Y bez svyazuiushchikh veshchestv* [Synthesis and study of properties of HNa-form of granulated without binder free zeolite Y]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2012, no.1, pp.5-10.
7. Pavlova I.N., Ilibayev R.S., Drozdov V.A., Kutepov B.I. *Kationoobmennyye formy granulirovannogo tseolita X bez svyazuyushchikh veshchestv — sintez i svoystva* [Cation-exchange forms of granular zeolite X without binders — synthesis and properties]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2011, no.4, pp.198-202.
8. 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* [Synthesis and studies of thermal stability of NaK-, K-, Na-, and Li forms of LSX zeolite]. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces], 2015, vol.51, no.5, pp. 471-476.
9. Khazipova A.N., Pavlova I.N., Maiak A.A., Kutepov B.I. *Dealuminirovanie tseolita Y s modulem 5,5 rastvorami soliano i limonnoi kislot* [Dealuminated zeolite Y with modulus of 5.5 solutions of hydrochloric and citric acids]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2017, no.4, pp.351-359.