Д. К. Хасанов (магистрант) ¹, А. В. Самойлов (магистрант) ¹,
А. Ю. Шорохов (магистрант) ¹, И. Н. Павлова (к.х.н., доц.) ²

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КАТИОНА И КОЛИЧЕСТВА ОБРАБОТОК НА СТЕПЕНЬ ОБМЕНА КАТИОНОВ Na⁺ В ГРАНУЛИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ Y ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа

450062, Уфа, ул. Космонавтов 1, тел. (347) 2428931, e-mail: dinarhasanov6@gmail.com

² Институт нефтехимии и катализа РАН, лаборатория приготовления катализаторов
450075, Уфа, пр. Октября, 141, (347) 2842750, e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

D. K. Khasanov ¹, A. V. Samoilov ¹, A. Y. Shorokhov ¹, I. N. Pavlova ²

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE CATION NATURE AND THE QUANTITY OF PROCESSING ON THE DEGREE OF EXCHANGE OF Na⁺ CATIONS IN GRANULATED ZEOLITE Y OF A HIGH CRYSTALLINE DEGREE

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, ph. (347) 2428931, e-mail: dinarhasanov6@gmail.com

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS

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

Изучено влияние природы катионов и количества обработок на степень обмена катионов Na⁺ на катионы K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ в алюмосиликате, гранулы которого представляют собой единые сростки кристаллов цеолита Y. Показано, что степень обмена возрастает в течение 15 минут обработки, затем устанавливается равновесие и в дальнейшем она не изменяется. Обнаружено, что для достижения максимальной степени обмена необходимо, по крайней мере, четыре ионных обработки. По данным рентгенофазового анализа, после проведения ионных обработок их кристаллическая структура цеолита не нарушается.

Ключевые слова: адсорбент; гранулированный цеолит Y; ионообменные формы; катион; кристалл; обработка; полость; синтез; степень обмена катионов; степень кристалличности.

Наличие катионов в полостях пористой структуры цеолитов обуславливает такие их особенности в качестве адсорбентов и катализаторов, как влияние природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости и кислотно-основные свойства цеолитов ¹.

Цеолиты Y обычно синтезируют в Na форме. Известно, что степень обмена катионов

Дата поступления 30.12.17

The influence of the nature of the cations and the amount of treatments on the degree of exchange of Na⁺ cations on the cations of K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ in aluminosilicate, whose granules are single intergrowths of zeolite Y crystals, has been studied. The degree of exchange is increased during 15 minutes of treatment, then an equilibrium is established and it does not change in the future. It has been found that at least four ion treatments are needed to achieve the maximum degree of exchange. According to X-ray diffraction analysis, it is shown that after the ionic treatments of zeolites, their crystal structure is not violated.

Key words: adsorbent; cation; cavity; crystal; degree of crystallinity; degree of cation exchange; granular zeolite Y; ion-exchange forms; processing; synthesis.

Na⁺ на другие катионы зависит от собственных размеров и энергий гидратации последних ².

Наиболее крупнотоннажным синтетическим цеолитом, применяемым в катализе, является цеолит Y ³. В реакторах с неподвижным слоем цеолитсодержащие катализаторы применяют в гранулированном виде. Синтез последних осуществляют по двум основным направлениям. Первое — приготовление цеолитных гранул с использованием различных связую-

щих веществ⁴. Второе — синтез гранулированных цеолитов Y высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой — (Ymmm), гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов⁵. Подобные цеолитные гранулы обладают более высокими значениями адсорбционных характеристик и механической прочности, чем гранулы со связующими веществами.

В литературе приведены сведения о синтезе различных катионообменных форм высокодисперсного цеолита Y². Для цеолита Ymmm такая информация отсутствует. Можно предположить, что в этом случае основные закономерности обмена катионов сохраняются. В то же время, гранулы цеолита Ymmm представляют собой единые сростки кристаллов, поэтому для них возможны особенности поведения в обменных процессах. В связи с вышеизложенным, данная работа посвящена изучению закономерностей синтеза K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺-форм цеолита Ymmm.

Материалы и методы исследования

Li, K, Ca, Mg и Zn-формы гранулированного (диаметр = 1.6 мм, длина = 3–6 мм) цеолита Ymmm (LiNaYmmm, KNaYmmm, CaNaYmmm, MgNaYmmm и ZnNaYmmm) получали из его Na-формы ионным обменом в растворах соответствующих хлоридов. Эксперименты по ионному обмену проводили при 70 °С, исходной концентрации соли в растворе 70 г/л (избыток второго обменного катиона по отношению к натрию) в изотермическом реакторе периодического действия в течение 20–120 мин при перемешивании. Такие условия обмена выбраны на основании результатов, полученных ранее в работе⁶. Там же приведено более подробно описание методики обмена катионов, а также описание методик определения химического состава жидкой и твердой фаз, фазового состава обменных форм цеолита Ymmm.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты изучения влияния продолжительности первого обмена на степень обмена (α_{Na}) катионов Na⁺ на катионы Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ в цеолите Ymmm. Видно, что она возрастает в первые 15 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки не приводит к росту значения (α_{Na}) из-за установления равновесия в результате выравнивания скоростей прямого и обратного обмена. Поэтому для увеличения (α_{Na}) использовали повторные обменные обработки.

Таблица 1
Влияние продолжительности первого обмена катионов Na⁺ на катионы Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ в цеолите Ymmm

Продолжительность обмена, мин	Степень обмена натрия на:				
	Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺
5	0.19	0.33	0.31	0.15	0.15
10	0.21	0.42	0.40	0.27	0.24
15	0.27	0.54	0.47	0.33	0.31
20	0.27	0.48	0.47	0.33	0.31
40	0.27	0.47	0.47	0.33	0.31
80	0.27	0.48	0.47	0.33	0.31
120	0.27	0.54	0.47	0.33	0.31

В дальнейшем было изучено влияние природы обменного катиона и влияние количества обработок на (α_{Na}) при обмене на катионы Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ в цеолите Ymmm. Для сравнения были также получены аналогичные обменные формы высокодисперсного цеолита Y с размером частиц 1.0–8.0 мкм.

На рис. 1 представлена зависимость степени обмена (α_{Na}) катионов натрия на катионы Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ от количества обменных обработок цеолита Ymmm.

Рис. 1. Зависимость степени обмена катионов натрия α_{Na} на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} от количества обменных обработок цеолита Ymmm

Литература

1. Жданов С.П., Хвощев 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. // Современные проблемы физической химии. — 1978. — №10. — С.134-190.
3. Degnan T.F.Jr. Recent progress in the development of zeolitic catalysts for the petroleum refining and petrochemical manufacturing industries // Studies in Surface Science and Catalysis. — 2007. — V.170, №1. — Pp.54-65.
4. Мовсумзаде Э.М., Павлов М.Л., Успенский Б.Г., Костина Н.Д. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение. — Уфа: изд-во «Реактив», 2000. — 230 с.
5. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Nama Narender, Pavlov M.L., Kutepov B.I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure // RSC Advances. — 2017. — №7. — P.32581-32590.
6. Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Павлова И.Н., Травкина О.С. Получение высокоэффективных цеолитных адсорбентов KNaA, не содержащих связующих веществ. // Химическая технология. — 2009. — №3. — С.132-136.

References

1. Zhdanov S.P., Khvoshchev S.S., Samulevich N.N. *Sinteticheskie tseolity* [Synthetic zeolites]. Moscow, Khimiya Publ., 1981, 264 p.
2. Tolmachev A.M. *Issledovanie tseolitov kak selektivnykh ionoobmennikov dlya razdeleniya smesey blizkikh po svoystvam veschestv i izotopov* [Investigation of zeolites as selective ion exchangers for separation of mixtures of substances and isotopes close in properties]. *Sovremennyye problemy fizicheskoi khimii* [Modern problems of physical chemistry], 1978, no.10, pp.134-190.
3. Degnan T.F.Jr. [Recent progress in the development of zeolitic catalysts for the petroleum refining and petrochemical manufacturing industries]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, vol.170, no.1, pp.54-65.
4. Movsumzade E.M., Pavlov M.L., Uspenskii B.G., Kostin N.D. *Prirodnyye i sinteticheskie tseolity, ikh poluchenie i primeneniye* [Natural and synthetic zeolites, their production and application]. Ufa, Reaktiv Publ., 2000, 230 p.
5. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Nama Narender, Pavlov M.L., 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.
6. Kutepov B.I., Pavlov M.L., Pavlova I.N., Travkina O.S. *Poluchenie vyisokoeffektivnykh tseolitnykh adsorbentov KNaA, ne soderzhaschikh svyazuyushchikh veschestv* [Preparation of highly effective zeolite adsorbents KNaA, which do not contain binders]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2009, no.3., pp.132-136.