

Об определенности химического состава свежесинтезированных фожазитов

К. Патриляк^а, А. Яковенко^а, Л. Патриляк^а, Р. Лебода^б, Я. Скубишевска-Земба^б, В. Храновская^а

^аИнститут биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (38 044) 573-25-52;

^бУниверситет им. Марии Кюри-Склодовской,
Польша, 20-031 Люблин, пл. Марии Кюри-Склодовской, 3; факс: (48 81) 533-33-48

Исследована динамика отмывки формованного цеолита промышленного производства NaX от избыточного натрия в аппарате Сокслета при температуре кипения воды. В этих же условиях изучена промывка специально синтезированного монокристаллического цеолита $\text{Na}_{92}\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$. В последнем случае контролировали потерю натрия и алюминия, а исходный и промытый образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота и термопрограммированной десорбции аммиака. Установлена очень большая длительность потери натрия промышленным образцом. Промывка монокристаллического образца ведет к потере как натрия, так и алюминия. Результаты химического анализа промывочных вод согласуются с адсорбционными и термодесорбционными данными и позволяют заключить, что путем промывки свежесинтезированного образца вряд ли можно получить цеолит такого химического состава, который находился бы в удовлетворительном соответствии с его заданным химическим составом.

Введение

Цеолиты характеризуются, как известно, эквивалентностью атомов каркасного алюминия и катионов, компенсирующих отрицательные заряды алюмоокислородных тетраэдров. Теоретически такая эквивалентность может служить, например, критерием правильности химического анализа цеолитных образцов. Однако практически данным критерием не удается воспользоваться, поскольку количество, к примеру, натрия, как правило, превышает таковое алюминия. По этой же причине возникают затруднения при изучении кинетики ионного обмена исходного натрия на другие катионы: количество натрия, перешедшего в раствор при ионном обмене, может превышать количество катиона, вошедшего в цеолит.

Широкопористые цеолиты типа фожазита в натриевой форме синтезируют, как известно, в сильнощелочных средах, поэтому нет ничего необычного в том, что химический состав свежесинтезированных цеолитов свидетельствует часто о сверхэквивалентном содержании натрия. Так, из данных патента [1], видно, что фактическое содержание натрия в 1,5–2 раза выше его эквивалентного содержания, рассчитанного по количеству алюминия, т. е. значительная часть натрия в таком цеолите находится в виде избыточного NaOH. Встречающиеся сведения о сверхэквивалентном поглощении четвертичных аминов цеолитами CaX, CaY и HM [2], а также информацию о сверхэквивалентном содержании других катионов, например меди [3], следует, по-видимому, связывать с упомянутым первоначально избыточным натрием. Последний пример показывает, что избыточный щелочной натрий может стать серьезной помехой на пути экспериментальных исследова-

ний, поскольку при обработке такого цеолита растворами некоторых солей, например $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, в цеолитных полостях могут возникать практически нерастворимые гидроксиды $\text{La}(\text{OH})_3$ или $\text{Cu}(\text{OH})_2$, в результате чего складывается впечатление во-первых, о сверхэквивалентном вхождении определенных элементов в цеолитную структуру, и, во-вторых, о возможности этих элементов в виде гидроксидов сообщать цеолиту нежелательные адсорбционные или каталитические свойства.

Выход, казалось бы, простой: перед проведением тонких исследований с тем или иным исходным образцом или даже перед обычным ионным обменом избыточный натрий следует удалить надлежащей его промывкой. Поэтому отмывка сверхэквивалентного (неструктурного) натрия с доведением химического состава цеолита до химической формулы, отвечающей таковому, является теоретически и практически весьма важной.

Целью настоящей работы было изучение динамики потери натрия в процессе промывки цеолита NaX водой при температуре, близкой к температуре ее кипения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали формованный цеолит NaX производства "Ишимбай", содержащий 34 % цеолитной фазы ($\text{Si}/\text{Al} = 1,34$), в виде фракций с размером зерна 2–3 и 0,5–1,0 мм (образцы 1 и 2 соответственно), а также синтезированный в специальных условиях [4] монокристаллический (эталонный) образец NaX (образец 3) с размером монокристалликов 0,06 мм состава $\text{Na}_{92}\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$. Масса навесок воздушно-сухих

образцов 1 и 2 составила по 100 г, образца 3 – 10 г. Процедуру промывки проводили в аппаратах Сокслета соответствующих размеров с использованием дистиллированной воды. Ввиду большой длительности опытов на ночь промывку прекращали, а в воде из колбы определяли натрий стандартным методом пламенной спектрофотометрии. Утром промывку возобновляли с использованием свежей воды, которую по завершении процедуры опять-таки анализировали на содержание натрия, суммируя последний с найденным ранее.

В случае эталонного NaX промывочные воды анализировали на содержание не только натрия, но и алюминия, в последнем случае – стандартным методом химического анализа.

Методом низкотемпературной адсорбции азота [5] снимали адсорбционные характеристики образцов 1 и 3, эталонного образца после промывки (образец 4), а также порошкообразного образца NaY (образец 5, Si/Al = 2,35) производства АО "Сорбент" (Россия).

Изучали также термопрограммированную десорбцию (ТПД) аммиака по методике, описанной в работе [6], на образцах 3–5. Площади под соответствующими кривыми ТПД выражали в условных квадратных единицах (у. к. е.). Одна петля дозируемого аммиака ($0,77778 \text{ см}^3$ аммиака, или $2,09 \cdot 10^{19}$ его молекул) соответствовала 3878 у. к. е.

Результаты эксперимента

На рис. 1 приведены результаты промывки образцов 1–3. Заметный разброс точек зависимостей 1 и 2 обусловлен упомянутой прерывистостью опыта. Тем не менее, вне всякого сомнения – значительная потеря натрия образцами 1 и 2, динамика которой возрастает при переходе от величины зерна 2–3 мм (образец 1) к величине зерна 0,5–1,0 мм (образец 2). По виду зависимостей трудно судить, можно ли рассчитывать на появление горизонтального конечного участка, который бы подтвердил конец процесса отмывки.

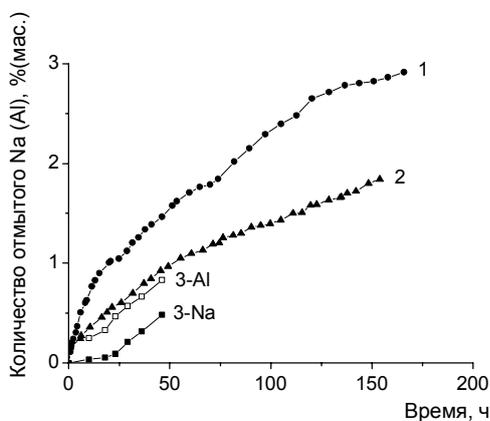


Рис. 1. Потеря натрия образцами 1 и 2, а также натрия и алюминия образцом 3 (% (мас.) на навеску образца) в зависимости от продолжительности промывки

Промывка эталонного NaX (образец 3) также ведет к потере им натрия, правда, более медленной (рис. 1, 3-Na) на исследованном этапе, чем в случае образцов 1 и 2, но также весьма значительной. Характер кривой S-образный. Индукционный период может быть обусловлен постепенным возрастанием числа дефектов в сравнительно совершенной структуре монокристаллов под воздействием воды. Неожиданным оказалось то, что наряду с натрием, образец 3 в опережающем темпе теряет алюминий (рис. 1, 3-Al). Так, суммарная потеря последнего за время промывки составила 0,83 % (мас.), натрия – всего 0,48 % (мас.).

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции азота на образцах 1, 3–5 (изотерма адсорбции для образца 4 из-за ее перекрывания изотермой для образца 3 выведена в отдельную систему координат).

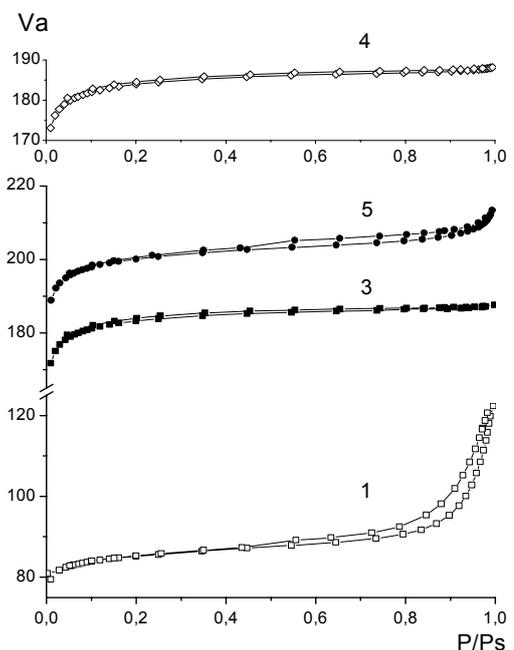


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на образцах 1, 3–5

Интегральные и дифференциальные закономерности распределения пор по диаметрам (ВН, адсорбция) для образцов 1, 3–5 представлены на рис. 3. Все они, строго говоря, однотипны, поскольку практически лишены экстремальных точек. Некоторое исключение составляют лишь закономерности для формованного образца 1.

В таблице приведены итоговые адсорбционные характеристики для образцов 1, 3–5.

Рис. 4 показывает характер кривых ТПД аммиака для образцов 3–5. Как и в случае изотерм адсорбции, кривые ТПД аммиака для образцов 3 и 4 весьма близки по площади ($14\,737$ и $13\,981 \text{ у. к. е.}$ соответственно) и характеру, однако взаимно смещены по температурным максимумам. Кривая десорбции для образца 5, будучи однотипной с двумя предыдущими, очерчивает примерно вдвое меньшую площадь – 8193 у. к. е.

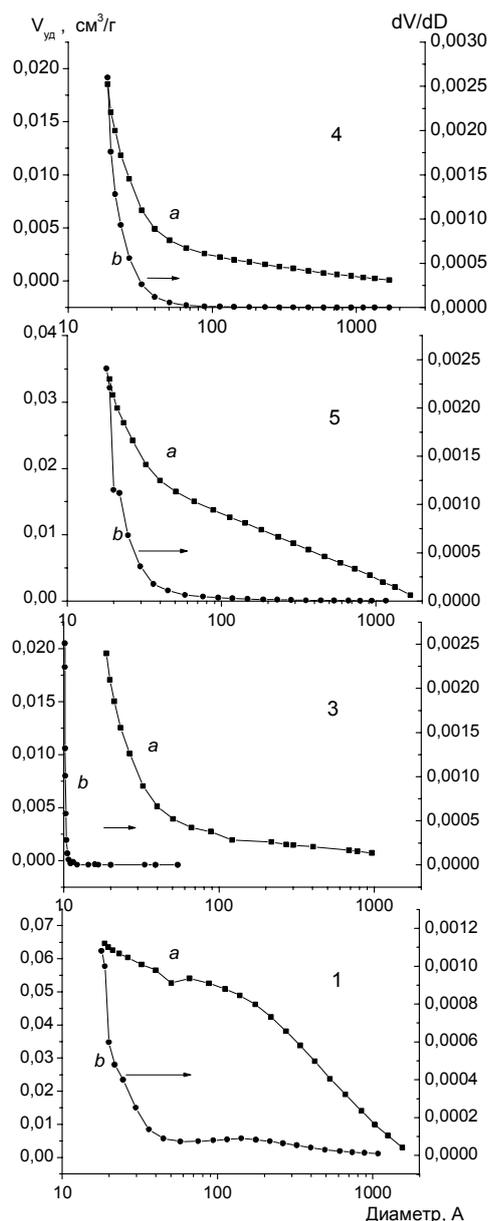


Рис. 3. Интегральные (a) и дифференциальные (b) закономерности распределения пор образцов 1, 3–5 по диаметрам (ВЛН, адсорбция)

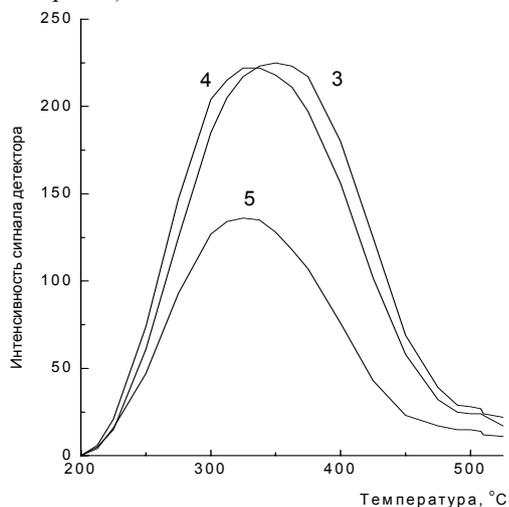


Рис. 4. Кривые термопрограммированной десорбции аммиака для образцов 3–5

Адсорбционные характеристики гранулированного NaX, производства "Ишимбай", монокристаллического эталонного NaX (исходного и отмытого), а также NaY производства АО "Сорбент"

Характеристика и ее размерность	Образец			
	1	3	4	5
Поверхность, м ² /г				
по БЭТ	299,8	645,3	647,5	703,8
по Ленгмюру	372,2	801,1	803,9	874,4
Удельная поверхность (ВЛН) пор в диапазоне диаметров 1,7–300 нм, м ² /г				
по адсорбции	23,4	27,9	26,4	32,0
по десорбции	28,6	31,2	29,1	40,5
Поверхность микропор, м ² /г	269,5	593,0	598,9	650,2
Удельный объем (ВЛН) пор в диапазоне диаметров 1,7–300 нм, см ³ /г				
по адсорбции	0,065	0,020	0,019	0,033
по десорбции	0,071	0,020	0,019	0,038
Объем микропор, см ³ /г	0,119	0,261	0,264	0,286
Средний диаметр пор (4V/A), Å				
по Ленгмюру	19	15	15	15
по адсорбции (ВЛН)	110	28	28	42
по десорбции (ВЛН)	99	25	26	38

Обсуждение

Содержание чистого NaX (в расчете на безводный цеолит) в образцах 1 и 2 составляет по 27,2 г, что при модуле Si/Al = 1,34 эквивалентно содержанию 3,86 г натрия. Потеря натрия образцом 2 равнялась приблизительно 3 % массы навески (рис. 1, 2), т. е. около 3 г, что, безусловно, отражает потерю избыточного натрия. Однако для нас важно не столько общее количество отмытого натрия, сколько ответ на вопрос: можно ли отмыть избыточный, сверхэквивалентный натрий количественно, не затрагивая при этом натрия цеолитного, структурного? Потеря натрия монокристаллическим эталонным образцом 3 определенного химического состава (рис. 1, 3-Na) вынуждает дать отрицательный ответ на поставленный вопрос. Более того, опережающая и более значительная потеря алюминия заставляет говорить прежде всего об dealюминировании цеолита NaX даже в таких весьма мягких условиях (100 °C).

Изотермы адсорбции исходного и промытого образцов 3 и 4 не обнаруживают видимых различий. Еле уловимые отличия содержат цифровые данные таблицы для этих образцов. В частности, промывка образца 3 ведет к увеличению поверхности по БЭТ и Ленгмюру примерно на 2 м² с одновременным таким же уменьшением поверхности по ВЛН и некоторым падением объема микропор по ВЛН, тогда как поверхность и объем микропор возрастают примерно на 1 %. Средние диаметры пор остаются неизменными. Мы склонны считать, что эти эффекты все же не ложные, а следствие некоторого dealюминирования образца, по-

скольку с переходом от NaX к NaY поверхности по БЭТ и Ленгмюру возрастают (таблица, образцы 3 и 5), т. е. с повышением соотношения Si/Al поверхность фожазита имеет тенденцию к заметному увеличению.

Якобы прямо противоположную тенденцию обнаруживают площади под ТПД-зависимостями для образцов 3 и 4: промывка ведет к уменьшению площади с 14 737 до 13 981 у. к. е., т. е. примерно на 5%. Разгадка данного феномена опять-таки раскрывается из сопоставления площадей, ограниченных ТПД-кривыми образцов 3 и 4 (NaX), с одной стороны, и образца 5 (NaY) – с другой. Для последнего она в 1,8 раза меньше, чем для образца 3. Цеолиты типа X и Y характеризуются практически одинаковыми параметрами кристаллической решетки, что, однако, не мешает им иметь, как мы видим, заметно различные площади поверхности по адсорбции азота. Последняя представляет собой явление чисто физическое. В результате замены нейтрального азота аммиаком, являющимся основанием Льюиса, адсорбционная картина резко меняется: в "игру" вступает хемосорбция аммиака. Поскольку кристаллографически совершенные структуры монокристаллического NaX (образцы 3 и 4) и в значительной степени NaY (образец 5) практически не содержат трехкоординированного алюминия (за исключением весьма небольшой внешней поверхности кристаллов [6]), который, как кислота Льюиса, сорбировал бы аммиак, то помимо физической адсорбции последнего можно ожидать его хемосорбцию лишь на катионах натрия как весьма слабых кислотных центрах Льюиса. Число катионов натрия в образцах 3 и 5 на навеску массой 0,077 г сухого цеолита [6] составляет $3,13 \cdot 10^{20}$ и $2,07 \cdot 10^{20}$ соответственно. Сопоставление числа катионов натрия с количеством сорбированных образцами 3 и 5 молекул аммиака, рассчитанных через площади под кривыми ТПД ($7,94 \cdot 10^{19}$ и $4,4 \cdot 10^{19}$ соответственно), показало, что первые величины в обоих случаях примерно в 4,5 раза больше последних, т. е. в среднем одна молекула аммиака приходится на 4,5 катиона натрия. Поэтому с уменьшением катионной плотности при переходе от образца 3 к образцу 5 в 2,16 раза количество удерживаемого образцом 5 аммиака уменьшается в 1,8 раза.

Поскольку NaX при отмывке теряет прежде всего алюминий, то потерю натрия можно рассматривать как следствие деалюминирования. В результате NaX не приобретает ожидаемой кислотности от предполагавшейся замены натрия протонами воды, а просто становится несколько более высокомолекулярным Na-цеолитовым образцом 4. Этим и объясняется слегка пониженная сорбция аммиака образцом 4 по сравнению с его

сорбцией образцом 3.

Таким образом, свеже синтезированные фожазиты, если их синтез не проводится в специальных условиях, являются объектами с некоторой неопределенностью химического состава из-за наличия избыточного натрия в виде его гидроксида. Отмывка этого натрия без затрагивания структурного, цеолитного натрия представляется весьма непростой, а может быть и вовсе неразрешимой задачей.

Заключение

Показано, что отмывка избыточного натрия от свеже синтезированного цеолита с приведением химического состава последнего в соответствие с его предполагаемой химической формулой является весьма непростой задачей, поскольку наряду с удалением избыточного натрия происходят деалюминирование цеолита и потеря им структурного натрия, т. е. имеет место непрерывное изменение химического состава образца. Результаты химического анализа промывочных вод находятся в удовлетворительном соответствии с данными низкотемпературной адсорбции азота, а также термопрограммированной десорбции аммиака для исходного и отмытого монокристаллических образцов NaX.

Авторы выражают благодарность И. Манзе, А. Кондратюку и Р. Лихневскому за помощь в проведении эксперимента.

Литература

1. Haden W.L., Pat. 3657154 USA. Publ. 18.04.72.
2. Пионтковская М.А., Тарануха О.М., Бобонич Ф.М. и др., *Неорганические ионообменные материалы*, Межвуз. сб. под ред. Б.П. Никольского, 1974, Вып. 1, Ленинград, Изд-во Ленингр. ун-та.
3. Матковська Л.О., Дис. ... канд. хім. наук, Ін-т фіз. хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, 1998.
4. Bogomolov V.N., Petranovsky V.P., *Zeolites*, 1986, 6 (6), 418.
5. Патриляк К., Яковенко А., Патриляк Л., Выпирайленко В., Лебода Р., Скубишевска-Земба Я., Бартош П. Адсорбционные свойства фожазитов, синтезированных in situ в каолиновых гранулах. *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5), 16.
6. Patrylak L., *Adsorpt. Sci. Technol.*, 1999, 17 (2), 115.

Поступила в редакцию 17 июля 2000 г.

Про визначеність хімічного складу свіжосинтезованих фожазитів

К. Патрляк¹, А. Яковенко¹, Л. Патрляк¹, Р. Лебода², Я. Скубишевська-Земба², В. Храновська¹

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (38 044) 573-25-52

²Університет ім. Марії Кюрі-Склодовської,
Польща, 20-031 Люблін, пл. Марії Кюрі-Склодовської, 3; факс: (48 81) 533-33-48

Досліджено динаміку відмивки формованого цеоліту промислового виробництва NaX від надлишкового натрію в апараті Сохлєта при температурі кипіння води. За цих же умов вивчено промивку спеціально синтезованого монокристалічного цеоліту $\text{Na}_{92}\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$. В останньому випадку контролювали втрату натрію та алюмінію, а вихідний і промитий зразки було досліджено методами низькотемпературної адсорбції азоту та термопрограмованої десорбції аміаку. Встановлено дуже велику тривалість втрати натрію промисловим зразком. Промивка монокристалічного зразка веде до втрати як натрію, так і алюмінію. Результати хімічного аналізу промивних вод узгоджуються з адсорбційнимим та термодесорбційним даними і дозволяють зробити висновок, що шляхом промивки свіжосинтезованого зразка навряд чи можна одержати цеоліт такого хімічного складу, який був би у задовільній відповідності з його заданим хімічним складом.

On the Correspondence between the Sodium and Aluminium in the Fresh Synthesized Faujasites

K. Patrylak¹, A. Yakovenko¹, L. Patrylak¹, R. Lebeda², J. Skubiszewska-Zięba², V. Khranovska¹

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences
of Ukraine; 1, Murmans'ka vul., 02094 Kyiv, Ukraine

²Maria Curie-Skłodowska University; 3, M. Curie-Skłodowska pl., 20031 Lublin, Poland

The dynamics of the excessive sodium removal from the industrial produced NaX by the washing of the last in the Soxhlet's apparatus has been investigated. Under the same conditions the washing of the monocrySTALLINE zeolite $\text{Na}_{92}\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384}$ of the special preparation has been studied. In the last case the loss of sodium and aluminium was controlled, and the parent and washed samples have been investigated by means of the low temperature nitrogen adsorption as well as the ammonia temperature programmed desorption. Very long duration of the sodium loss by the industrial sample has been stated. The monocrySTALLINE sample washing leads both to the sodium and aluminium loss. The results of the chemical analysis of the washings, being in the agreement with the adsorption and temperature programmed desorption data, allow to conclude that by washing of the fresh synthesized sample one could hardly obtain the zeolite of such chemical composition which would be in the satisfactory agreement with the specified chemical composition.