

БАНАХ О.С.

**ЭФФЕКТ МАЛЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ  
КАТИОНОВ  $Na^+$  НА  $K^+$  У ЦЕОЛИТАХ ТИПУ Y**

писано маловідоме явище – ефект малих заміщень катіонів на основі результатів газохроматографічного дослідження зразків цеоліту  $NaY$ , модифікованого різною кількістю обмінних катіонів  $K^+$  у межах від 0 до 100 %. На цих модифікаціях у хроматографічних колонках розділено модельні суміші газів, що склалися з насичених і ненасичених вуглеводнів  $C_1$ – $C_4$ , а також  $O_2$ ,  $N_2$  і  $CO$ . На тлі поступової зміни об'ємів хроматографічного затримування, а також термодинамічних параметрів адсорбції цих газів під впливом збільшення кількості обмінних катіонів  $K^+$  виявлено аномальне підвищення параметрів для затримування компонентів  $O_2$ ,  $CH_4$  і  $C_2H_6$  на зразку  $0,1 KNaY$ , що містить біля 10% обмінних катіонів  $K^+$ , замість  $Na^+$ . Це явище названо ефектом малих заміщень. Показано вплив температури цеолітної колонки на величини питомих об'ємів затримування газів і на ширину їхніх хроматографічних зон.

**Ключові слова:** цеоліти, газова хроматографія, адсорбція, ефект малих заміщень катіонів.

Описано малоизвестное явление – эффект малых замещений катионов на основании результатов газохроматографического исследования образцов цеолита  $NaY$ , модифицированного разным количеством обменных катионов  $K^+$  в пределах от 0 до 100%. На этих модификациях в хроматографических колонках разделены модельные смеси газов, состоящих из предельных и ненасыщенных углеводородов  $C_1$ – $C_4$ , а также  $O_2$ ,  $N_2$  и  $CO$ . На фоне постепенного изменения объёмов хроматографического удерживания, а также термодинамических параметров адсорбции этих газов под влиянием увеличения количества обменных катионов  $K^+$  обнаружено аномальное повышение параметров для удерживания компонентов  $O_2$ ,  $CH_4$  и  $C_2H_6$  на образце  $0,1KNaY$ , содержащем около 10% обменных катионов  $K^+$ , вместо  $Na^+$ . Это явление названо эффектом малых замещений. Показано влияние температуры цеолитной колонки на величины удельных объёмов удерживания газов и на ширину их хроматографических зон.

**Ключевые слова:** цеолиты, газовая хроматография, адсорбция, эффект малых замещений катионов.

*We describe a little-known phenomenon called the Effect of Small Cations Substitutions on the base of chromatographical investigation of samples of zeolite  $NaY$  modified by a various amount of exchanged cations  $K^+$  in the range from 0 till 100%. On these zeolite modifications in chromatographic columns we separated model gas mixes consisting of saturated and non-saturated hydrocarbons  $C_1$ – $C_4$  and also  $O_2$ ,  $N_2$  and  $CO$ . On the background of*

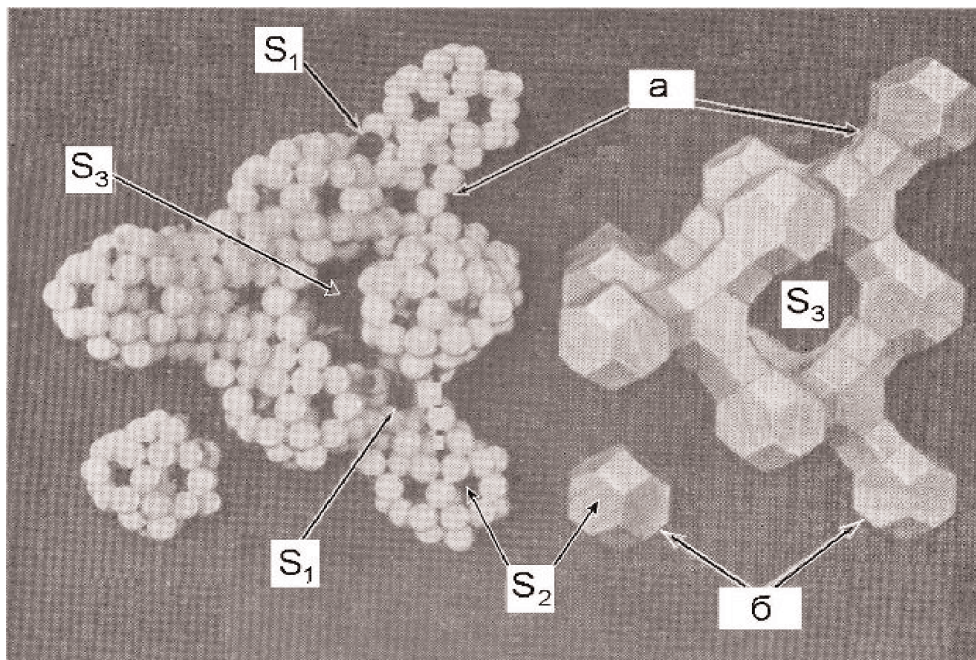
gradual change of the volumes of chromatographic retention and thermodynamic parameters of these gases adsorption, depending on the increase of the number of exchange cations  $K^+$ , we discovered an anomalous growth of these parameters for retention of the components  $O_2$ ,  $CH_4$  and  $C_2H_6$  on the sample 0,1  $KNaY$  with 10% of cations  $Na^+$  exchanged by  $K^+$ . This phenomenon is called the Effect of Small Substitutions of Cations. It is shown the influence of the temperature of the zeolite column on the values of specific retention volumes of gases and the width of their chromatographic zones.

**Keywords:** zeolite, gas chromatography, adsorption, effect of small cations substitution.

### Вступ

В останні десятиріччя цеоліти як специфічні алюмосилікатні адсорбенти набули широкого використання в різних галузях виробництва і в наукових дослідженнях. Кристали цеолітів пронизані системою мікропор, розмір яких залежить від типу і катіонного складу, які співмірні з величиною молекул газів, а тому їх ще називають молекулярними ситами, позаяк усередину цеоліту через пори («вхідні вікна») можуть проникати і поглинатися ним лише ті молекули, що є менші за розміри «вікон» та відсіюватися порівняно великі частинки.

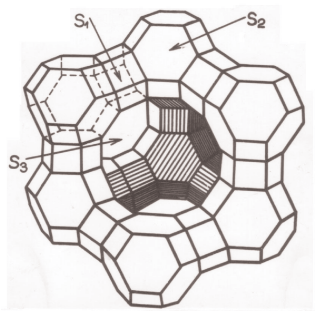
У цеолітах біля «вхідних вікон» та у внутрішніх порожнинах розташовані іони ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  тощо), котрі можуть легко обмінюватися на катіони різної природи та впливати на адсорбційну здатність модифікованого цеоліту. Залежно від розміру катіонів і їхньої природи цеоліти, що мають також різну кристалічну структуру, стали ефективними адсорбційними фільтрами, наприклад, для вилучення шкідливих газів із забрудненого навколишнього повітря. Досліджують цеоліти різними фізико-хімічними методами, зокрема газохроматографічним, як одним із точних і швидких.



**Рис. 1.** Модель структури цеоліту типу Y [1].

Справа показано просторове поєднання кубооктаедрів, а зліва – упаковку атомів кисню в каркасі;

а – шестикутні призми; б – кубооктаедри.



**Рис.2.** Вхідні вікна до великих порожнин цеоліту типу Y і позиції катіонів

На рис. 1 і 2 показані стрілками місця розташування катіонів: S1 - у центрі 6-кутних призм, S2 – на 6-кутних гранях кубооктаедрів, S3 – у великих порожнинах.

Вхід до цих порожнин здійснюється із чотирьох сторін через деформовані 12-членні кисневі кільця, «вхідні вікна», розмірами 0,8 - 0,9 нм (1 нм = 10<sup>-9</sup> м). Елементарна комірка цеолітів типів Y та X складається з 8 великих порожнин, 8 кубооктаедрів і 16 шестикутних кисневих призм. Позаяк у складі тетраедрів SiO<sub>4</sub>, крім атомів Si є частина атомів Al<sup>3+</sup> у тетраедрах AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, який ізоморфно заміщає атоми Si, то одна валентність Al, якої бракує, компенсується катіонами Na<sup>+</sup> і K<sup>+</sup>. Ці катіони можуть займати у кристалічних комірках цеолітів різні енергетичні позиції, які умовно позначаються S1, S2 та S3 (рис.2).

Первинною основою структури цеолітів є тетраедри SiO<sub>4</sub>, в центрі яких розташовані атоми Si або Al. Таких 24 тетраедри поєднуються між собою у вторинні структури, які називаються кубооктаедрами, що є кубами зі зрізаними вершинами. Їх ще називають содалітовими одиницями. 24 вершини кубооктаедра містять атоми Si або Al та з'єднуються через атоми кисню. Їхні 8 шестикутних та 6 квадратних граней утворюються кисневими кільцями. У свою чергу, кубооктаедри поєднуються між собою у третинну структуру, що є цеолітами. У цеолітах типів Y та X кубооктаедри між собою поєднуються за допомогою 6-кутних кисневих призм під тетраедричними кутами. У результаті формуються великі порожнини (рис.1), які можуть адсорбувати молекули різних речовин [1].

Цеоліти як іонообмінники відчутно змінюють свої поглинальні властивості залежно від ступеня іонообміну, коли частина власних іонів або всі вони замінюються еквівалентною кількістю катіонів іншої природи. Відповідно до цього змінюються й адсорбційні характеристики цеолітів. Серед катіонних форм цеолітів різних типів найменше вивчені ті, що мають малі (до 10%) ступені заміщення. Однак саме вони при певних умовах можуть проявляти неочікувану феноменальну особливість – так званий «ефект малих заміщень» (надалі ЕМЗ).

Про цей феномен у Радянському Союзі було заявлено на Першій закавказькій конференції з адсорбції та хроматографії у Тбілісі в листопаді 1973 року. Нодар Сихарулідзе, тодішній науковий співробітник хімічного комбінату з міста Руставі, досліджуючи каталітичні властивості цеоліту морденіту у реакції перетворення ацетилену в метан, виявив аномально високу активність модифікованого морденіту, що містив усього декілька відсотків обмінних катіонів літію. Незалежно від нього ми, досліджуючи хроматографічні властивості модифікованих цеолітів, наштовхнулися на подібне явище. Теймураз Андронікашвілі, тоді керівник хроматографічної групи в Інституті фізичної та органічної хімії АН Грузії, і ми, працюючи під його керівництвом у науковій лабораторії в Луцьку зіштовхнулися з фактом несподіваної появи екстремально високих величин хроматографічних об'ємів затримання. Зокрема 14 жовтня 1972 року під час обробки експериментальних результатів нами було виявлено екстремальні величини хроматографічних об'ємів затримання для етану, метану і кисню на калієвій модифікації цеоліту типу Y, що містив 9,8% обмінних катіонів K<sup>+</sup>; в меншій мірі на рубідієвій модифікації цеоліту Y (містила 6%



катионів  $Rb^+$ ) для етану; і найрельєфніше – для етану і метану на цезієвій модифікації цеоліту типу Y, що містила 5% обмінних катионів  $Cs^+$ . Ми одночасно заявили про цю аномальну властивість на Тбіліській конференції, за яким утвердилася назва: «ефект малих заміщень (ЕМЗ)». Це повідомлення позитивно оцінив професор Карл Сакодинський [2].

Детальніше про ЕМЗ на зразках цеоліту типу Y із малим вмістом катионів  $K^+$ ,  $Rb^+$  і  $Cs^+$  повідомлено в роботі [3], а також на IV Закавказькій конференції з адсорбції та хроматографії [4]. Пізніше, розширивши цеолітні дослідження у хроматографічній лабораторії у Львові, ми часто наштовхувалися на появу ЕМЗ в різних умовах. Пониження ЕМЗ під впливом вологи у згаданих катионних модифікаціях досліджувала Ірина Голос [5]. Роман Баранський виявив ЕМЗ для газів CO та  $C_2H_4$  [6] на цеоліті типу Y, що містив біля 10% обмінних катионів  $Cu^{2+}$ . Цей ступінь заміщення був уточнений Володимиром Роговиком [7], котрий довів, що ЕМЗ для згаданих газів проявляється у межах заміщень від 8 до 14% катионів  $Na^+$  на  $Cu^{2+}$ . Схильність іонів міді до прояву ЕМЗ була виявлена Надією Фартушок [8] на закарпатському природному клиноптилоліті при ступені заміщень 0,85% його катионів на  $Cu^{2+}$ . ЕМЗ на гранульованих промислових цеолітах типів X, Y і морденіті зі зв'язувальною глиною, модифікованих міддю, вивчала Ірина Жибак. Цей ефект проявлявся при ступенях заміщення 3,8% іонів  $Na^+$  на  $Cu^{2+}$  у цеоліті типу X, а також 5,5% для цеоліту типу Y і від 2,6 до 5,1% для морденіту [9;10]. Нами також запропоновано метод для кількісної оцінки ЕМЗ при різних температурах [11].

У доступній літературі, а також в Інтернеті нам не вдалося знайти публікації, в яких розглядався ЕМЗ, зокрема, при поєднанні газової хроматографії та цеолітів типу Y з малим ступенем заміщення  $Na^+$  на  $K^+$ . Відома робота [12] про зв'язок кристалічної структури цеоліту типу Y із обмінними катіонами амонію, кальцію, лантану і водню при малих ступенях іонообміну. Її автори визначили місце катионів у позиції S1 та їхню міграцію при нагріванні. За повідомленням групи китайських дослідників [13] цеоліт NaY із малим вмістом (3%) катионів міді проявляє підвищену здатність адсорбувати з повітря леткі нітрозаміни, що є забрудниками повітря.

Метою поданої роботи є детальний опис явища ЕМЗ, для катионів  $K^+$  у цеолітах типу Y, з'ясування ймовірних причин ЕМЗ і перспектив його практичного використання.

### *Експериментальна частина*

1. Підготовка цеолітних зразків. У роботі використано синтетичний порошкоподібний цеоліт марки NaY партії 1298 російського виробництва. Кристали порошку мали розміри кількох мікрометрів (10-6 м), його водна суспензія показувала  $pH=10,6$ . Тому цеолітний порошок старанно промивався дистильованою водою до досягнення  $pH$  промивних вод від 8,4 до 8,6. Далі цей порошок просіювали крізь сито (0,25 мм) для видалення механічних домішок. Змішуючи цеолітний порошок із дистильованою водою у пропорції 1:10, отримали суспензію, яку фільтрували через лійку Бюхнера крізь паперовий фільтр. Після повторного змішування з дистильованою водою, фільтрування і висушування на відкритому повітрі і в сушильній шафі при 600C отримано готовий цеоліт для досліджень. На його основі добуто калієві модифікації з різним ступенем заміщення катионів  $Na^+$  на  $K^+$ . Потрібний ступінь досягався шляхом зміни концентрації солі KCl, кратності обробки, температури. Розраховану кількість цеолітного порошку і солі в розчині збовтували протягом 1 години, фільтрували і промивали водою до відсутності надлишкових іонів солі KCl. Кінець відмивання отриманого модифікованого цеоліту старанно контро-

лювався. Частина його відбиралася для подальшого хімічного аналізу, а решта піддавалася повторному іонообмінові для отримання вищого ступеня заміщення катіонів  $\text{Na}^+$  на  $\text{K}^+$ . Для досягнення максимального заміщення цих іонів у зразках із високим ступенем обміну використано метод перколяції (тривалим пропусканням розчину солі через колонку, заповнену цеолітом). Це дало змогу проводити іонообмін не тільки при кімнатній температурі, а й при нагріванні до  $50^\circ\text{C}$ . Надалі зразки таких цеолітів з умовною формулою  $\text{KNaY}$  піддавалися хімічному аналізу на вміст обмінних катіонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , а також  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  і води. Вміст катіонів лужних металів визначали методом полуменевої фотометрії із розчинів, отриманих після розкладу цеолітів концентрованою соляною кислотою. Вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$  визначали ваговим методом.

Ступінь заміщення ( $C_k$ ) натрію на  $\text{K}^+$  в отриманих зразках розраховували за результатами хімічного аналізу, користуючись формулою:

$$C_k = \frac{M_k}{M_k + M_{\text{Na}}} 100\% ,$$

де  $M_k$  і  $M_{\text{Na}}$  – кількість молів  $\text{K}^+$  і  $\text{Na}^+$  відповідно.

На основі результатів хімічного аналізу для подальших досліджень були відібрані зразки з низькими, середніми і високими ступенями заміщень  $\text{Na}^+$  на  $\text{K}^+$ . Цілком зрозуміло, що цеоліти з високим вмістом калію мають малу кількість обмінних катіонів  $\text{Na}^+$ , і навпаки. У такому випадку можна було би очікувати на аналогічний ефект від зразків із малим вмістом  $\text{Na}^+$ .

Рентгеноструктурний контроль провадився з метою якісного підтвердження незмінності кристалічної структури досліджених зразків. Результати засвідчили повну збереженість їхньої структури після іонообміну, активації і вивчення їхніх хроматографічних властивостей.

Отримані порошкоподібні зразки цеолітів дуже сильно прилипають до стінок апаратури і незручні в роботі. Тому ми таблеткували порошок методом пресування без зв'язувальних додатків. Спресовані таблетки висушувалися і нагрівалися (для надання механічної міцності подальшим гранулам) при температурі  $450^\circ\text{C}$  протягом 5 годин, після чого подрібнювалися, просіювалися і відбиралася фракція гранул розмірами 1,0-0,5 мм. Їх повторно нагрівали в тигельній електропечі при температурі  $450^\circ\text{C}$  ще протягом 3 годин. Після цього цеоліти переносилися у систему газового хроматографа «Цвет» (модель 4-67) для остаточної активації і вивчення їхніх властивостей. У термостаті хроматографа монтувалися U-подібні колонки (довжиною 1 м, діаметр 3 мм), в які засипали цеолітні гранули, що піддавалися остаточній термічній активації в струмені сухого газу-носія  $\text{Ar}$  (50 мл/хв). Активацію цеоліту в колонках проводили при  $300^\circ\text{C}$  упродовж 3-х годин.

**2. Газохроматографічний аналіз.** Для вивчення хроматографічних особливостей отриманих цеолітних зразків використовувалися модельні суміші газів ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (два ізомери),  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  та  $\text{C}_4\text{H}_8$  (чотири ізомери)). Нагрівання колонок у термостаті проводилося автоматично за шкалою терморегулятора в межах від  $40^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$  з інтервалом у  $20^\circ\text{C}$ , а температура контролювалася ртутним термометром. Проби досліджуваних газів подавалися у колонки шприцом або краном-дозатором, а далі потоком газу-носія переносилися на цеоліти. На них кожен компонент газової суміші затримувався протягом певного часу, що є

основним показником поглинальних властивостей цеоліту. На виході з колонки кожен компонент потрапляв у детектор-катарометр і фіксувався за своєю теплопровідністю, а час його затримання реєструвався секундоміром, і результат записувався на рухомій діаграмній стрічці за допомогою самописця у вигляді хроматографічного піка. Діаграмна стрічка подавалася з постійною швидкістю 1 см/хв.

Після закінчення хроматографічного розділення газів колонки демонтувалися і зважувалися для визначення маси цеолітних гранул, що були в них. Ці маси необхідні для розрахунку основних параметрів хроматографічного аналізу.

Адсорбційна здатність кожного сорбенту відносно молекул газів характеризується величиною абсолютного питомого затриманого об'єму, розрахованого на одиницю маси або об'єму сорбенту.

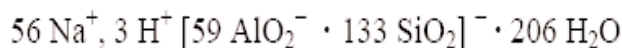
Для кількісної характеристики чистоти розділення бінарних сумішей газів нами також визначалися ширини хроматографічної зони (піка) для кожного газового компонента. Ця величина вимірювалася у мм на половині висоти кожного піка на хроматограмі.

Параметри хроматографічних досліджень також дають змогу розрахувати термодинамічні величини - теплоти зміни потенціалу Гіббса та ентропії адсорбції різних газів на цеолітах, які можуть бути додатковим обґрунтуванням ЕМЗ [14].

### Обговорення результатів

**1. Аналіз модифікацій KNaY.** За результатами хімічного аналізу була встановлена  $0,96 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,55 \text{ SiO}_2 \cdot 7,05 \text{ H}_2\text{O}$

формула гідратованого цеоліту NaY у повітряно-сухому стані:



Для цього ж зразка розрахована [12] формула елементарної кристалічної комірки:

Як уже згадувалося, із цеоліту NaY шляхом іонообміну отримані модифіковані калієві зразки. Їх основні характеристики наведено в табл.1.

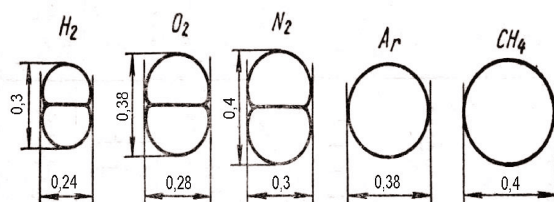
| Позначення зразків | Ступінь заміщень % | число іонів і груп в одній комірці |              |               |              |                  |                | число комірок в 1 г цеоліту $\cdot 10^{19}$ |
|--------------------|--------------------|------------------------------------|--------------|---------------|--------------|------------------|----------------|---|
|                    |                    | $\text{K}^+ + \text{Na}^+$         | $\text{K}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{H}^+$ | $\text{AlO}_2^-$ | $\text{SiO}_2$ |   |
| NaY                | 0                  | 56,6                               | -            | 56,3          | 2,4          | 58,7             | 133,3          | 4,71  |
| 0,10 KNaY          | 9,8                | 48,7                               | 4,8          | 43,9          | 10,2         | 58,9             | 133,1          | 4,76  |
| 0,21 KNaY          | 20,8               | 53,5                               | 11,1         | 42,4          | 5,9          | 59,4             | 132,6          | 4,69  |
| 0,46 KNaY          | 45,6               | 49,6                               | 22,6         | 27,0          | 7,9          | 57,5             | 134,5          | 4,66  |
| 0,61 KNaY          | 61,3               | 46,2                               | 27,8         | 18,4          | 13,5         | 59,7             | 132,3          | 4,58  |
| 0,89 KNaY          | 89,1               | 50,2                               | 44,5         | 5,7           | 9,4          | 59,6             | 132,4          | 4,48  |
| 0,98 KNaY          | 97,6               | 53,4                               | 52,0         | 1,4           | 6,6          | 60,0             | 132,0          | 4,40  |

**Таблиця 1**

#### Склад елементарних комірок дегідратованих цеолітів KNaY [15]

За результатами хімічного аналізу розраховано склад елементарних комірок дегідратованих цеолітів NaY та KNaY. Як видно з табл.1, калієві цеоліти містять помітну кількість водневої форми. Так, на зразку 0,1 KNaY катіони  $\text{H}^+$  займають в елементарній комірці 10/192 ( $\sim 5\%$ ) місць, але внаслідок великої відстані між ними

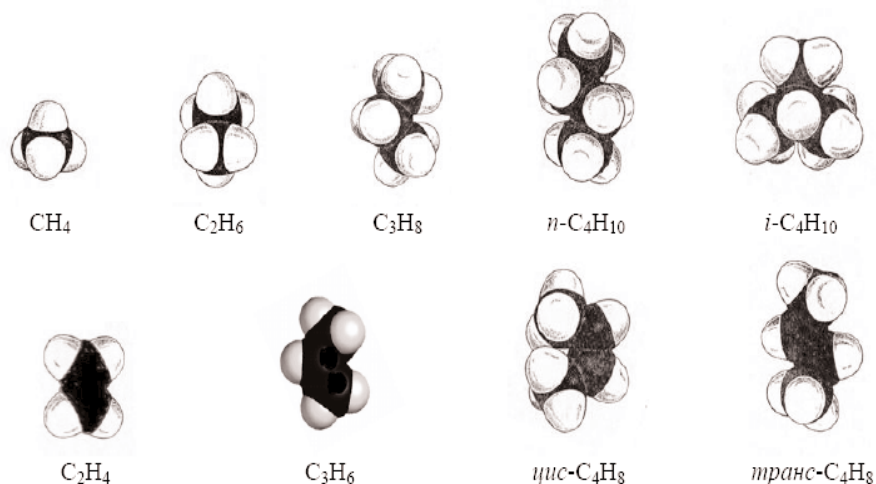
руйнування цеолітної структури при дегідратації не відбувається навіть при нагріванні у вакуумі при 500°C, що підтвердив рентгеноструктурний аналіз цих зразків.



2. Результати хроматографування. Характеристики газів, що входили до складу згаданих вище модельних сумішей, показані на рис.3 та 4 [16-17], і у табл.2 [15].

**Рис.3.** Критичні розміри молекул деяких газів (у нанометрах) [16].

Для сферичних молекул критичним розміром є їхній діаметр, а для всіх інших молекул він залежить від їхньої форми. У симетричних молекулах критичний роз-



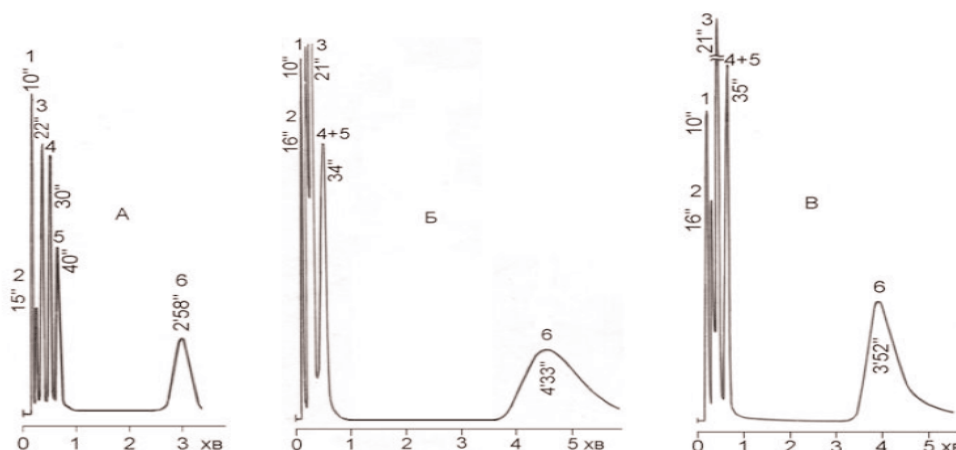
мір дорівнює діаметрові максимального перерізу, який перпендикулярний до їхньої довжини.

**Рис. 4.** Структурні моделі молекул деяких вуглеводнів, складені із кулькових сегментів із урахуванням ковалентних і Ван-дер-Ваальсових радіусів (за Стюартом і Бриггсом) [17].

| Формула                          | Розміри молекул, нм |         | Поляризованість<br>$10^{-3}$ нм <sup>3</sup> | Дипольні моменти              |           |
|----------------------------------|---------------------|---------|--|-------------------------------|-----------|
|                                  | критичний діаметр   | довжина |  | $\cdot 10^{-30}$ Кл $\cdot$ м | D (Дебай) |
| Ar                               | 0,38                | 0,38    | 1,6  | 0                             | 0         |
| H <sub>2</sub>                   | 0,24                | 0,31    | 0,8  | 0                             | 0         |
| O <sub>2</sub>                   | 0,28                | 0,39    | 1,2  | 0                             | 0         |
| N <sub>2</sub>                   | 0,30                | 0,41    | 1,4  | 0                             | 0         |
| CO                               | 0,37                | 0,42    | 1,6  | 0,37                          | 0,12      |
| CH <sub>4</sub>                  | 0,42                | 0,42    | 2,6  | 0                             | 0         |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 0,40                | 0,46    | 3,9  | 0                             | 0         |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 0,49                | 0,65    | 5,0  | 0                             | 0         |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0,49                | 0,78    | 8,2  | 0                             | 0         |
| i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0,56                | 0,56    | 8,3  | 0                             | 0         |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>    | 0,44                | 0,50    | 3,5  | 0                             | 0         |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>    | 0,50                | 0,65    | 3,5  | 0,35                          | 1,17      |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -1 | 0,51                | -       | -  | -                             | -         |

## Деякі параметри молекул найважливіших газів

Із табл. 2 і рисунків 1-4 випливає, що критичні діаметри молекул усіх розглянутих газів є значно меншими за розмір вхідних вікон до порожнин цеоліту типу Y. Тому ці гази разом із газом-носієм зможуть легко проникати до гранул цеоліту і виходити з нього, затримуючись біля катіонів.



Проби цих газів розділялися хроматографічним методом на всіх модифікаціях цеолітів KNaY (рис. 5).

**Рис. 5.** Хроматограми суміші газів  $H_2$  (1),  $O_2$  (2),  $N_2$  (3),  $CH_4$  (4),  $CO$  (5) і  $C_2H_6$  (6) на 1-метрових цеолітних колонках при температурі  $60^\circ C$ . Витрата газу-носія (аргону) 50 мл/хв. Зразки цеолітів: А - NaY; Б - 9,8%  $K^+$ ; В - 21%  $K^+$ . Час виходу компонентів газу вказано біля відповідного піка.

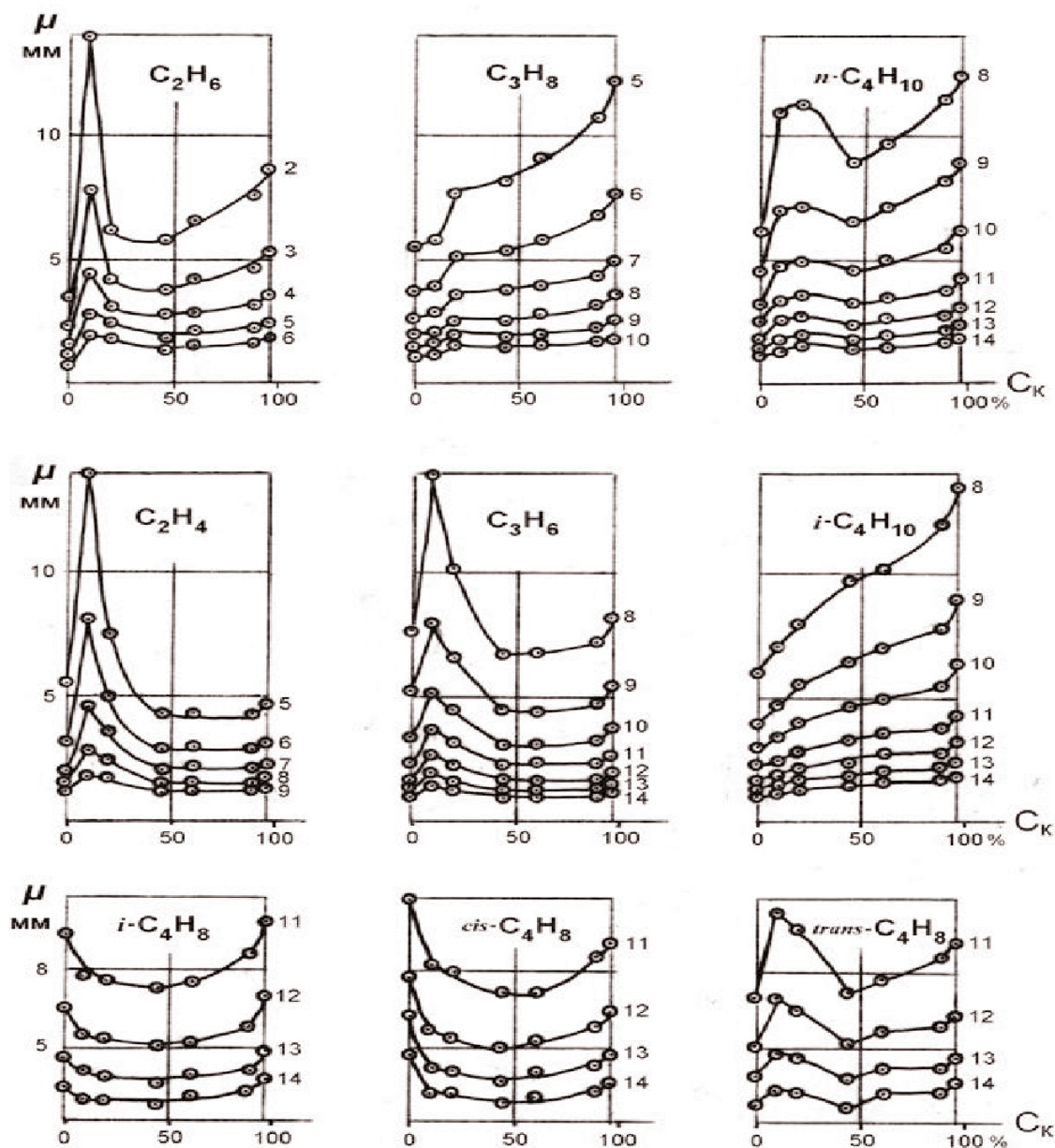
Як видно з рис.5, на хроматограмі Б для  $C_2H_6$  час появи етану явно більший, ніж на сусідніх зразках NaY і 0,21 KNaY. Це ілюструє наявність ЕМЗ.

ЕМЗ чітко відображений також на ширині хроматографічних зон (піків), виміряних на половині їхньої висоти, залежно від ступеня заміщення  $Na^+$  на  $K^+$  (Ск) (рис.6).

Як видно на рис.6, широкі піки, характерні для  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  і транс-бутилену, спостерігаються для зразка KNaY із малими ступенями заміщення (9,8 - 20,8 %), що може бути наслідком значної взаємодії молекул цих газів із катіонами в цеоліті. Зі збільшенням ступеня заміщення катіонів  $Na^+$  на  $K^+$  (Ск) піки цих газів та інших алканів ще залишаються частково асиметричними, а надалі вони швидко звужуються, як тільки в цеоліті буде заміщена третина  $Na^+$  на  $K^+$ . Після цього вони стають симетричнішими, хоча ширина їх збільшується в міру зростання ступеня заміщення катіонів Ск. На рис.6 виразно виділяються піки для етану й етилену на цеоліті 0,1 KNaY, які приблизно вдвічі ширші на зразку з максимальним заміщенням. Таку ж картину спостерігаємо для газів  $C_3H_6$  і транс-бутилену. Проте цікава відмінність величин  $m$  спостерігається для ізомерів бутану, які на хроматограмах появляються практично за однаковий час, але на зразках із малими заміщеннями (Ск менше 30%) піки n-бутану дуже широкі. Неоднакову ширину  $m$  мають також піки ізомерів бутілену. Якщо для транс-бутилену на зразках зі ступенем заміщення 10-20% є значний максимум ширини піків, то для решти трьох його ізомерів ширина піків U-подібно змінюється. Вона є максимальною тільки на зразках NaY та 0,98 KNaY, а для середніх величин Ск спостерігається характерний мінімум величин  $m$ . Цікаво зазначити, що на цезієвих модифікаціях CsNaY для величин  $m$ , які має пропан  $C_3H_8$ , дуже нагадує картину змін, що їх спостерігали на KNaY для n-бутану. Тут визначальним є розмір катіонів  $Cs^+$ , що є більшими за  $K^+$

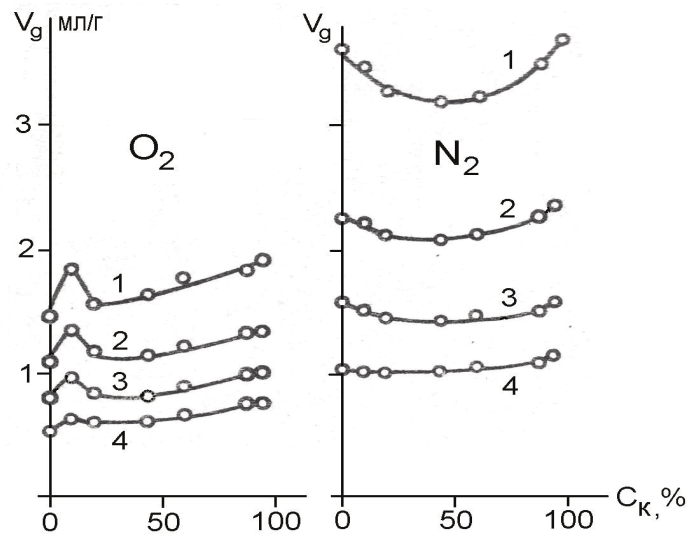


Усі наведені факти наочно ілюструють ЕМЗ, відображаючи складний процес взаємодії, результат яких залежить як від геометричної будови молекул газів і природи міжатомних зв'язків у них, так і від природи катіонів та специфіки їхнього розташування у різних енергетичних позиціях в елементарних комірках цеоліту.

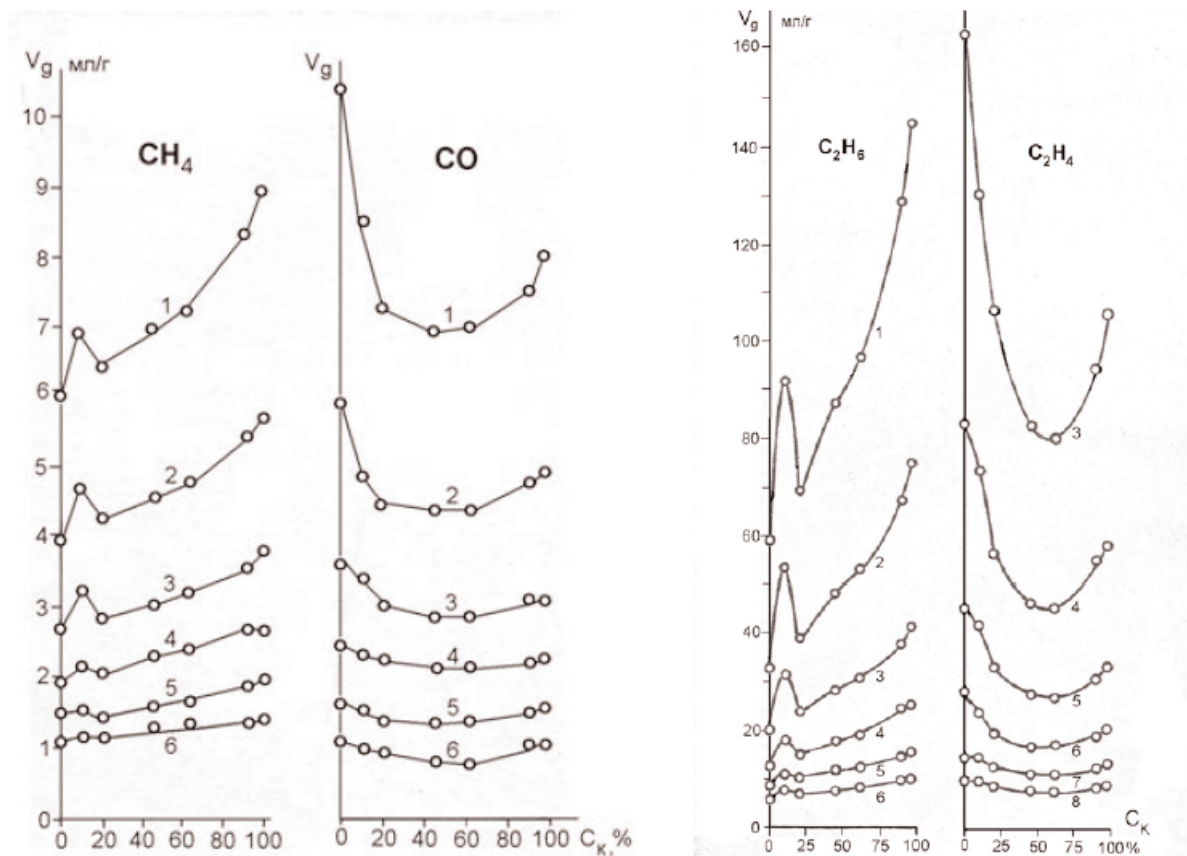


**Рис. 6.** Вплив ступеня заміщення катіонів ( $C_K$ ) на ширину хроматографічних зон (пиків)  $m$  для вуглеводнів. Температура ( $0^\circ\text{C}$ ): 1 - 40; 2 - 60; 3 - 80; 4 - 100; 5 - 120; 6 - 140; 7 - 160; 8 - 180; 9 - 200; 10 - 220; 11 - 240; 12 - 260; 13 - 280; 14 - 300°C.

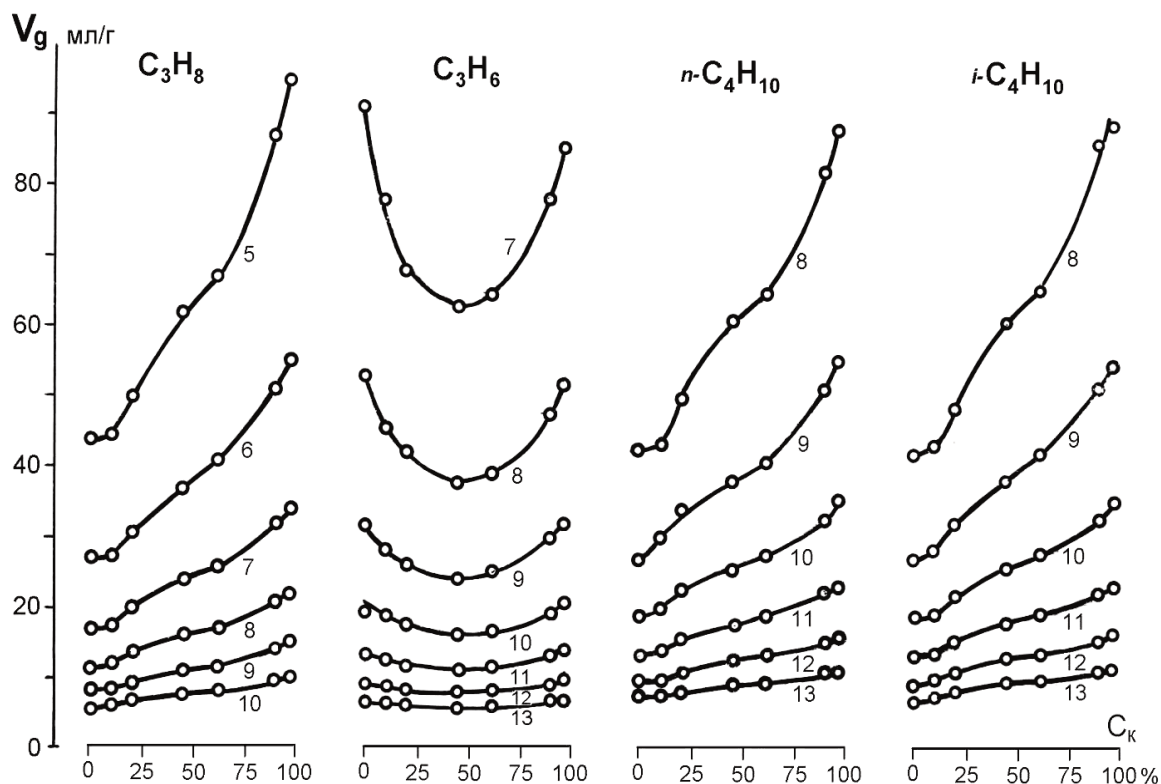
3. Хроматографічні об'єми затримування. За одержаними в експерименті часами виходу кожного компонента з колонки нами розраховані абсолютні питомі об'єми затримування [14], які припадають на одиницю маси активованих гранул цеоліту ( $V_g$ ). Одночасно ми працювали з двома колонками, заповненими зразками з різним ступенем заміщення  $\text{Na}^+$  на  $\text{K}^+$ . Цим досягнуто цілком однакові умови нагрівання, активації, охолодження і термостатування двох зразків. Залежність абсолютних питомих об'ємів затримування  $V_g$  для різних газів від ступеня заміщення  $C_K$  показана на рисунках 7-9:



**Рис. 7.** Вплив ступеня іонообміну  $C_k$  на хроматографічні об'єми затримування  $V_g$  для  $O_2$  та  $N_2$ . Позначення температур такі ж, як і на рис 6.



**Рис. 8.** Вплив ступеня іонообміну  $C_k$  на хроматографічні об'єми затримування  $V_g$  для  $CH_4$  і  $CO$  та  $C_2H_6$  і  $C_2H_4$ . Позначення температур такі ж, як і на рис 6.



**Рис. 9.** Вплив ступеня іонообміну  $C_k$  на хроматографічні об'єми затримання  $V_g$  для вуглеводнів  $C_2$ - $C_4$ . Позначення температур такі ж, як і на рис. 6.

Як видно з рисунків, збільшення ступеня заміщення  $C_k$  виявляє неоднаковий вплив на об'єми  $V_g$  для кисню й азоту, метану й оксиду вуглецю  $CO$  та решти алканів й олефінів. Як і слід було очікувати, на основі даних табл. 2, величини об'ємів затримання  $V_g$  для  $N_2$ ,  $CO$  та олефінів  $C_2$ - $C_4$ , молекули яких мають дипольні моменти або  $n$ -зв'язки, зменшуються при заміщеннях калієм не більше половини всіх катіонів  $Na^+$  в елементарних комірках. Після цього починається зростання затримуваних об'ємів цих газів, однак для  $N_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$  та  $C_3H_6$  збільшені величини  $V_g$  на зразку 0,98  $KNaY$  (максимальне заміщення) не перевищують своїх значень, отриманих на початковому зразку  $NaY$ . Такі ж результати для  $N_2$  та  $CO$  отримані В.Босачеком на калієвих цеолітах типу  $X$  [18]. Понижені відносно натрієвої форми цеоліту типу  $X$  об'єми затримання для олефінів і азоту були помічені канадським ученим Г.Гебгудом [19] на калієвих зразках з високим ступенем заміщення. Найдетальніше вивчені хроматографічні властивості цеолітів типу  $X$  в праці Т.Г.Андронікашвілі зі співробітниками [20], де зі зростанням ступеня заміщення  $C_k$  спостерігалось падіння об'ємів затримання для  $CO$  та олефінів і їхнє збільшення для алканів, що пояснюється зміною дисперсійних і поляризаційних взаємодій цих молекул із катіонами при переході від натрієвих до калієвих форм.

Своєрідність хроматографічних властивостей цеолітів  $KNaY$  сильно відображається на величинах  $V_g$  для насичених вуглеводнів, а також бутіленів (рис. 7-9). Затримувані об'єми для алканів і  $O_2$  зростають зі збільшенням ступеня катіонообміну і на зразку 0,98  $KNaY$  значення  $V_g$  удвічі вище, ніж на початковому цеоліті  $NaY$ , причому вони для  $C_3H_8$  і обох ізомерів бутану збільшуються майже прямолінійно з підвищенням вмісту катіонів  $K^+$  (рис. 9). Це зумовлено посиленням дис-

персійних взаємодій молекул алканів із більшими за розмірами катіонами  $K^+$  (діаметри катіонів  $Na^+$  і  $K^+$  становлять відповідно 0,196 і 0,266 нм).

На особливу увагу в розглянутому матеріалі заслуговує форма кривих  $V_g$  для газів  $C_2H_6$ ,  $CH_4$  та  $O_2$  (рис. 7-8), які мають надто великі значення на зразку 0,1 KNaY, що містить мінімальну кількість іонів  $K^+$ . Аналогічне підвищення затримуваних об'ємів для алканів і олефінів спостерігали Г.В.Цицишвілі, Т.Г.Андронікашвілі зі співробітниками [21] на цеолітах типу X, що містили катіони  $Mg^{2+}$  і  $Sr^{2+}$  з низьким заміщенням (10%). Це явище, назване ЕМЗ (ефектом малих заміщень), помітили Н.Г.Сихарулідзе і Ц.Ш.Табагарі [22] при вловлюванні ацетилену на цеолітах типу A, що містять катіони мангану і  $Ca^{2+}$  зі ступенями заміщення 3,8 та 5% відповідно, а також типу X, що мають 6,8% заміщених катіонів  $Mn^{2+}$ . Вони пояснюють ЕМЗ неоднорідністю електростатичного поля, що створюється катіонами в порожнинах цеоліту і дефектами їхньої кристалічної структури. У роботі [23] також вказується на деяку зміну константи кубічної ґратки цеоліту типу Y і її викривлення при адсорбції вуглеводнів. Згідно з результатами [24] молекули  $C_2H_6$  розташовуються в цеоліті біля катіонів і утримуються там тим міцніше, чим більшою є поляризованість і радіус катіона. При всій правдоподібності цих припущень причина ЕМЗ надто складна і для остаточного з'ясування поки що немає достатніх відомостей [22-24]. Також виглядає ймовірним, що однією з причин ЕМЗ є міграція катіонів з одних позицій в інші при нагріванні зразків у процесі їхньої активації, а також можливе утворення мультиплетних «мозаїк» з іонів  $K^+$ ,  $Na^+$  та  $H_3O^+$  у великих порожнинах. В адсорбційному полі цих катіонів молекули  $C_2H_6$ ,  $CH_4$  і  $O_2$  особливо тісно контактують із катіонами  $K^+$ , завдяки їхнім індивідуальним геометричним розмірам. На суттєву роль геометричного фактора також побіжно вказує розширення хроматографічних піків  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ , n- $C_4H_{10}$  і транс-бутилену (рис. 6) на зразках із малим вмістом калію 0,1 KNaY та 0,21 KNaY. Навпаки, відсутність ЕМЗ на цих зразках стосовно об'ємів затримування для обох ізомерів бутану засвідчує дію однакових сил між цеолітом та різними за будовою ізомерами  $C_4H_{10}$ . Проте сильно розширені хроматографічні зони (піки) для n-бутану, на відміну від ізо-бутану, вказують на ймовірність того, що молекули n-бутану, маючи менший критичний діаметр, ніж ізо-бутан (табл. 2), можуть затримуватися у вузьких, доступних тільки для них, проходах у порожнинах цеолітів 0,1 KNaY і 0,21 KNaY, внаслідок чого зменшується їхній коефіцієнт дифузії.

#### **4. Термодинамічні параметри адсорбції газів у цеолітних хроматографічних колонках.**

**А) Теплоти адсорбції.** На основі результатів хроматографічного затримування газів на цеолітах розраховані [14] основні термодинамічні параметри цього процесу: зміни ентальпії (теплоти адсорбції), зміни вільної мольної енергії Гіббса, як рушійної сили адсорбції, а також зміну ентропії після переходу газу на адсорбент. На цеолітах KNaY катіони  $K^+$ , що є більшими за  $Na^+$ , проявляють своєрідний вплив на характер змін теплот адсорбції (табл. 3).

Дані табл. 3 ілюструють значну відмінність теплот адсорбції для кисню, азоту, насичених і ненасичених сполук та оксиду вуглецю. Теплота адсорбції для кисню на зразку 0,98 KNaY (максимальне заміщення) більша, ніж на зразку NaY, що узгоджується з даними для цеоліту типу X. Внаслідок посилення дисперсійних взаємодій, теплоти адсорбції алканів є вищими у калієвих зразках, порівняно з початковою Na-формою. Треба відзначити, що ЕМЗ добре проявляється на зразку з малим заміщенням (0,1 KNaY), де спостерігається явний підйом теплот адсорбції для  $C_2H_6$ ,  $CH_4$  і  $O_2$ . Залежності зміни теплот адсорбції олефінів від ступеня заміщення  $Na^+$  на  $K^+$  (Ск) має явний мінімум при заміні близько половини катіонів  $Na^+$  на  $K^+$ .



Спостерігається помітна відмінність у закономірності зміни теплот для цис- і транс-ізомерів бутану (табл. 3).

Таблиця 3

Теплоти адсорбції газів (Q, кДж/моль) на цеолітах KNaY

| Компонент                            | Ступінь заміщення Na <sup>+</sup> на K <sup>+</sup> , % |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|
|                                      | 0   | 9,8  | 20,8 | 45,6 | 61,3 | 89,1 | 97,6 |
| O <sub>2</sub>                       | 14,3  | 15,2 | 14,6 | 19,1 | 15,1 | 17,5 | 15,9 |
| N <sub>2</sub>                       | 19,0  | 18,9 | 18,5 | 18,2 | 18,2 | 18,6 | 18,6 |
| CH <sub>4</sub>                      | 18,6  | 19,6 | 18,6 | 18,2 | 18,1 | 18,9 | 19,3 |
| CO                                   | 23,8  | 20,7 | 19,9 | 19,4 | 19,7 | 20,1 | 20,9 |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>        | 25,2  | 28,0 | 25,8 | 26,3 | 26,5 | 28,1 | 28,6 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>        | 36,5  | 34,3 | 32,7 | 32,0 | 23,4 | 31,7 | 31,2 |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>        | 32,5  | 32,7 | 32,7 | 33,4 | 34,2 | 35,9 | 35,6 |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>        | 43,2  | 41,3 | 39,9 | 39,0 | 39,7 | 41,1 | 41,5 |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>     | 39,8  | 34,5 | 39,0 | 39,4 | 39,9 | 42,1 | 43,1 |
| i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>     | 38,6  | 38,1 | 38,2 | 39,0 | 39,9 | 42,1 | 42,8 |
| цис-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>   | 49,8  | 47,2 | 46,8 | 45,4 | 45,4 | 46,9 | 47,7 |
| Транс-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 46,1  | 46,2 | 45,9 | 45,9 | 46,0 | 48,4 | 47,0 |

**Б) Зміна потенціалів Гіббса.** Зміна вільної мольної енергії (потенціалів Гіббса, - G) при адсорбції газів на цеолітах KNaY для різних заміщень показана в табл. 4.

Таблиця 4

Зміна потенціалів Гіббса (- G, кДж/моль) на цеолітах KNaY

| Компонент                           | Температура<br>°C | Ступінь заміщення Na <sup>+</sup> на K <sup>+</sup> , % |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------|-------------------|---|------|------|------|------|------|------|
|                                     |                   | 0   | 9,8  | 20,8 | 45,6 | 61,3 | 89,1 | 97,6 |
| O <sub>2</sub>                      | 40                | 3,9   | 3,8  | 3,8  | 3,9  | 4,0  | 4,1  | 4,2  |
| N <sub>2</sub>                      | 40                | 5,9   | 5,8  | 5,7  | 5,0  | 5,5  | 5,8  | 5,9  |
| CH <sub>4</sub>                     | 40                | 7,3   | 7,6  | 7,5  | 7,6  | 7,7  | 8,0  | 8,2  |
| CO                                  | 40                | 8,7   | 8,1  | 7,8  | 7,6  | 7,6  | 7,8  | 7,9  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>       | 120               | 10,3  | 11,0 | 10,9 | 11,3 | 11,4 | 12,0 | 12,7 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>       | 200               | 11,2  | 11,3 | 11,0 | 10,5 | 10,5 | 10,9 | 10,9 |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>       | 200               | 12,2  | 12,2 | 12,7 | 13,2 | 13,4 | 14,2 | 14,4 |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>       | 200               | 17,5  | 17,0 | 16,7 | 16,4 | 16,5 | 17,2 | 17,4 |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>    | 200               | 16,9  | 17,2 | 17,8 | 18,2 | 18,4 | 19,3 | 19,6 |
| i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>    | 200               | 16,9  | 17,0 | 17,6 | 18,2 | 18,4 | 19,3 | 19,5 |
| Ізо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | 260               | 19,8  | 18,9 | 18,8 | 18,7 | 18,6 | 19,5 | 19,9 |
| l-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>     | 260               | 19,0  | 19,2 | 18,6 | 18,6 | 18,6 | 19,3 | 19,5 |
| цис-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | 260               | 19,5  | 18,7 | 18,7 | 18,7 | 18,7 | 19,4 | 19,6 |
| Транс-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | 260               | 18,4  | 18,2 | 18,3 | 18,3 | 18,4 | 19,2 | 19,4 |

Характер зміни величин (- G) дуже нагадує картину залежностей питомих об'ємів затримання V<sub>g</sub> від ступеня заміщення Na<sup>+</sup> на K<sup>+</sup> (рис. 7-9). ЕМЗ проявляється на зразку 0,1 KNaY для газів O<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> і C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

В) зміна ентропії адсорбції газів. Закономірність, аналогічна до затримуваних об'ємів і зміни потенціалів Гіббса на калієвих зразках, спостерігається і у випадках зміни ентропії адсорбції газів (S), під впливом збільшення ступеня заміщення Na<sup>+</sup> на K<sup>+</sup>. Для пропану, бутану і транс-бутилену величини (S) плавно зростають зі збільшенням вмісту K<sup>+</sup> і набувають максимальних значень на зразку 0,98 KNaY (табл. 5).

Як видно з табл. 5, тут також спостерігається ЕМЗ для газів C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> і O<sub>2</sub>, а це означає, що їхні молекули мають найменшу рухливість у порожнинах цеоліту 0,1 KNaY. Мабуть, молекули цих газів помітно поляризуються в порожнинах цеоліту і міцніше утримуються в них біля катіонів. Для N<sub>2</sub>, CO й олефінів величини (S) засвідчують більшу свободу пересування молекул цих газів у цеоліті KNaY.

Таблиця 5

**Вплив катіонів K<sup>+</sup> на зміну ентропії адсорбції газів (-S, Дж/моль · К)**

| Компонент                           | Ступінь заміщення Na <sup>+</sup> на K <sup>+</sup> |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------|---|------|------|------|------|------|------|
|                                     | 0   | 9,8  | 20,8 | 45,6 | 61,3 | 89,1 | 97,6 |
| O <sub>2</sub>                      | 33,8  | 35,2 | 34,3 | 35,2 | 35,4 | 36,2 | 37,3 |
| N <sub>2</sub>                      | 41,8  | 48,3 | 40,8 | 41,0 | 40,3 | 40,9 | 40,5 |
| CH <sub>4</sub>                     | 34,6  | 37,9 | 35,3 | 33,7 | 33,4 | 34,8 | 35,3 |
| CO                                  | 48,3  | 40,3 | 38,9 | 38,1 | 38,5 | 39,3 | 40,5 |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>       | 39,0  | 43,1 | 38,1 | 38,5 | 38,5 | 41,0 | 41,2 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>       | 53,2  | 48,6 | 45,9 | 45,6 | 45,1 | 45,6 | 46,2 |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>       | 43,3  | 43,1 | 42,5 | 42,4 | 43,9 | 44,9 | 45,8 |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>       | 54,0  | 51,3 | 48,9 | 47,7 | 46,0 | 50,7 | 53,2 |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>    | 46,0  | 44,8 | 44,8 | 44,7 | 45,3 | 48,2 | 50,0 |
| i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>    | 44,8  | 44,3 | 43,6 | 43,9 | 45,4 | 48,2 | 49,4 |
| цис-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | 57,0  | 53,5 | 52,7 | 50,2 | 50,0 | 51,5 | 52,7 |
| транс-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | 51,8  | 52,5 | 52,0 | 51,7 | 51,7 | 53,2 | 54,5 |

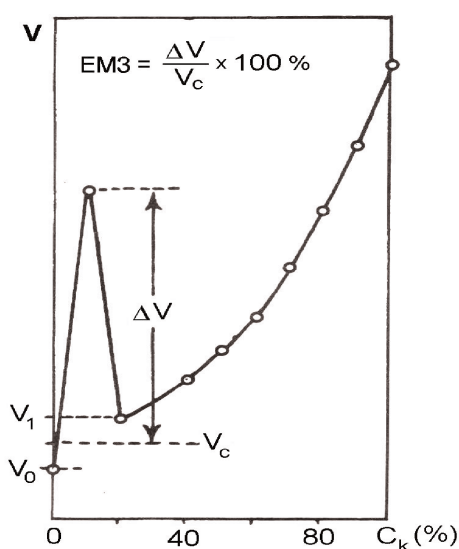


Рис. 10. Типовий графік для ЕМЗ

Запропонований нами [11] метод розрахунку кількісних значень ЕМЗ використано для виявлення впливу температури й інших факторів на зміну ЕМЗ. Сам ЕМЗ розраховується у формі відношення числової величини  $\Delta V$  (рис. 10) до середнього значення  $V_c$  при умові відсутності ЕМЗ. Середнє значення  $V_c$  можна розрахувати як піврізницю сусідніх значень величин  $V_0$  і  $V_1$ , між якими виникає ЕМЗ. У відсотках він може значно перевищувати 100%.

Варто зауважити, що на розглянуті хроматографічні та термодинамічні параметри адсорбції досліджуваних газів значно впливає температура. Її вплив особливо відчутний на ширині хроматографічних зон (піків) внаслідок того, що ширина залежить від коефіцієнтів дифузії, яка стрімко зростає при нагріванні та веде до звуження і зниження піків (табл. 6).

## Вплив температури на ЕМЗ для різних параметрів (у %)

| Температура<br>°C | Ширина<br>піків | Об'єм<br>затримання $V_g$ | Зміна<br>Потенціалу<br>Гіббса | Теплота<br>адсорбції | Зміна<br>ентропії |
|-------------------|-----------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|
| 60                | 165             | 47,8                      | -                             |                      |                   |
| 80                | 124             | 46,3                      | 8,5                           |                      |                   |
| 100               | 83              | 25,0                      | 6,1                           | 9,9                  | 11,4              |
| 120               | 50              | 18,2                      | 4,4                           |                      |                   |
| 140               | 38              | 3,0                       | -                             |                      |                   |

Як видно з табл. 6, негативний вплив температури на ЕМЗ щодо об'єму затримання  $V_g$  є значним, бо при нагріванні послаблюється взаємодія молекул етану з цеолітом 0,1 KNaY. Позатим вплив нагрівання на ЕМЗ відносно зміни потенціалу Гіббса є значно меншим, оскільки цей параметр залежить від двох конкуруючих величин - логарифма  $V_g$  і температури [14]. Проте ЕМЗ для теплот і зміни ентропії при переході етану з газової фази на адсорбент не залежить від температури, позаяк ці параметри розраховуються для певного температурного інтервалу, в якому вони є постійними [14].

Таким чином, розглянуті матеріали засвідчують, що ЕМЗ є складним явищем, яке спричинене поєднанням цілої низки факторів, зокрема:

1. Наявністю вузьких порожнин (каналів), у яких створюється сильне адсорбційне поле внаслідок перекривання адсорбційних потенціалів протилежних стінок;
2. Відповідними розмірами та електронною структурою молекул адсорбату (критичний діаметр, довжина, просторова конфігурація, типи хімічних зв'язків між атомами тощо), які гальмують проходження газів через ці канали;
3. Просторовим розташуванням обмінних катіонів (і їх міграцією), які з підвищеною енергією взаємодіють з молекулами адсорбату, зокрема за рахунок поляризаційних сил;
4. Температурою системи, яка здатна викликати деяку зміну кінетичних розмірів молекул адсорбату, а також діаметр вхідних вікон у порожнині цеолітів.
5. Різною конформацією молекул і деформаціями міжатомних зв'язків у молекулах біля катіонів у цеолітах та іншими чинниками.

Варто зауважити, що ЕМЗ може набути широкого застосування у практиці сорбційних та каталітичних процесів, позаяк дає змогу досягати стрімкого підвищення активності сорбенту, який має невелику кількість заміщених катіонів. Використання таких адсорбентів у промислових масштабах обіцяє суттєву економію дефіцитних і дорогих речовин і матеріалів.

Враховуючи все це, стає доцільним продовжувати і розширювати дослідження, пов'язані з ЕМЗ, використовуючи хроматографічні та інші фізико-хімічні методи. Це стосується цеолітів різних типів, модифікованих всякими катіонами, у тому числі й рідкоземельних металів. Можна також сподіватися на виявлення ЕМЗ при вивченні нецеолітних іонообмінників, як катіонітів, так і аніонітів, а також неіоногенних адсорбентів, видозмінених малою кількістю води або інших речовин. Розгортання таких досліджень і майбутні результати мають перспективу для адсорбційної та каталітичної науки і практики.

## Висновки

1. На основі синтетичного цеоліту NaY добуто модифіковані зразки з низькими, середніми та високими ступенями заміщення катіонів Na<sup>+</sup> на K<sup>+</sup>. Для них розраховано склад елементарних комірок, катіони яких справляють різний вплив на хроматографічні і термодинамічні параметри адсорбції газів.

2. На зразках KNaY із малим заміщенням катіонів виявлено ЕМЗ, як аномальне підвищення об'ємів хроматографічного затримування та інших параметрів для газів C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> і O<sub>2</sub> на тлі поступової зміни цих параметрів залежно від збільшення ступеня заміщення Sk.

3. Показано розширення хроматографічних піків для O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> і транс-бутилену. Для останніх 2-х газів ЕМЗ проявляється на цеолітах KNaY зі ступенями заміщення у межах 10 - 21 %. Зроблено спробу пов'язати ці факти із просторовою структурою молекул цих газів і позиціями катіонів в елементарних комірках цеоліту.

4. Показано й обґрунтовано вплив температури на зниження ЕМЗ стосовно хроматографічних параметрів (ширини піків і питомих об'ємів затримування) та зміни потенціалів Гіббса для етану.

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 784 с.
2. **Банах О.С.** Спогади про К.І.Сакодинського: перші три роки знайомства // Праці 2-го Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії.- Львів, 2000. - С.6-14.
3. **Банах О.С.** Исследование хроматографических свойств цеолитов типа Y, содержащих катионы щелочных металлов и серебра: Автореф. дис...канд. хим. н.- Тбилиси, 1977. - 26 с.
4. **Банах О.С., Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г.** Эффект низких замещений катионов на цеолитах типа Y // Тез. докл. Четвёртой Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии.- Тбилиси, 1980. - С.45.
5. **Голос И.И.** Влияние влаги на хроматографическое удерживание некоторых газов-загрязнителей воздуха цеолитами типа Y, модифицированными катионами щелочных металлов: Автореф. дис... канд. хим. н.- Львов, 1989. - 18 с.
6. **Баранский Р.И.** Разработка цеолитных адсорбентов для хроматографического определения загрязнений воздуха. Автореф. дис... канд. хим. н. – Львов, 1984. - 23 с.
7. **Роговик В.Й.** Взаємодії газів-забрудників повітря з катіонами лужноземельних металів і міді у зволжених цеолітах типу Y. Автореф. дис... канд. хем. н. - Львів, 1994. - 17 с.
8. **Фартушок Н.В.** Модификация и хроматографические свойства закарпатского клиноптилолита. Автореф. дис... канд. хим. н. – Львов, 1990. - 18 с.
9. **Банах О.С., Жибак І.М.** Модифікації цеолітів типу X зі зв'язуючою глиною як наповнювачі хроматографічних колонок // Праці 2-го Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматграфії.- Львів, 2000.- С.244-252.
10. **Банах О., Жибак І., Петришин І., Роговик В.** Хроматографічні особливості модифікацій Cu-морденіту // Лікарський збірник. Нова серія.- Львів-Чикаго, 2004.- Т.13. - С.157-160.
11. **Vanach O.S., Baranskyi R.I., Zybak I.M.** Modified zeolites in gas chromatography



- for the analysis of air pollutants // Adsorption, science and technology.- 1996.- Vol.14, №4. - P.209-216.
12. **Kaduk J.A., Faber J.** Crystal structure of zeolite Y as a function of ion exchange // Rigaku J. – 1995. – Vol. 12, № 2. – P. 14-34.
13. **Fang Na Gu, Ting Ting Zhuang, Yi Cao, Chun Fang Zhou, Jian Hua Zhu,** Effect of copper cation on the adsorption of nitrosamines in zeolite // Solid State Sci.–2008. Vol. 10. – P.1658-1665.
14. **Вигдергауз М.С.** Расчёты в газовой хроматографии. – М.: Химия, 1978. – 248 с.
15. **Дубинин М.М.** Состав элементарных ячеек и предельные адсорбционные объемы дегидратированных кристаллов синтетических цеолитов // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 138, №4. – С.866– 869.
16. **Неймарк І.Є.** Адсорбенти і каталізатори. – К.: Наукова думка, 1978. – С.89-91.
17. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. – М.: Просвещение, 1966. – С.29-31; 54-55.
18. **Босачек В.** Влияние ионообменных катионов на адсорбционную селективность цеолитов X // Докл. АН СССР – 1966.- Т.168. - № 1 - С.126.
19. **Habgood H.W.** Adsorptive and gas chromatographic properties of various cationic form of zeolite X // Canad. J. Chem. – 1964. – Vol. 42, № 10. – P. 2340-2350.
20. **Andronikashvili T.G., Tsitsishvili G.V. Sabelashvili Sh.D.** Chromatographic properties of type X zeolites containing cations of alkali metals // J. Chromatogr. – 1971. – Vol. 58, № 1. – P. 47-54.
21. **Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Чумбуридзе Т.А., Чхеидзе С.С.** Влияние термической активации на хроматографические свойства цеолитов типа X, содержащих катионы щёлочноземельных металлов // Ж.физ.химии.- 1969. - Т. 43, № 10. – С.2670-2672.
22. **Сухарулидзе Н.Г., Табагари Ц.Ш.** Влияние степени замещения катионов на адсорбционную способность цеолитов // Тр. VI Всесоюзн. Конфер. По технол. Неорг. Веществ и мин. Удобрений. – Тбилиси, 1968. – С.231.
23. **Gallezot P., Imelik B.** Hydrocarbon adsorption effects on the unit cell constant of NaY zeolite // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77, № 19. – P. 2364-2365.
24. **Brandt W.W., Rudloff W.** Rapid sorption processes on granular zeolite // J. Phys. and Chem. Solids. - 1964. – Vol. 25. - № 2. - P. 167-176.

*Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького*

*Надійшла до редакції 30.05.2010*