

ГЮНЕЛЬ МАМЕДОВА
Нахчыванское Отделение
НАН Азербайджана
E-mail: gunelmamadovamail.ru

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ZK-4 НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА В СРЕДЕ NaOH

Проведен гидротермальный синтез цеолита ZK-4 на основе природного минерала Нахчывана в среде NaOH. Гидротермальный синтез был проведен в автоклаве типа Морри. Установлены оптимальные условия получения цеолита ZK-4: температура 100°C, концентрация термального раствора NaOH 1,5 N, время обработки 15 часов. Исходный минерал и продукт реакции были исследованы рентгенофазовым, дериватографическим, ИК-спектральным и элементным методами анализа. Установлено, что на основе природного минерала Нахчывана процесс проходит при умеренных условиях, без вспомогательных компонентов. Установлена эмпирическая формула полученного цеолита. Рентгенофазовым анализом установлено, что цеолит ZK-4 кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 12,16 \text{ \AA}$. Полученный продукт устойчив до 700°C, а также к агрессивным средам. Установлено, что полученный цеолит регенерируется в течение 24 часов и может быть использован в качестве катализатора, адсорбента.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, цеолит ZK-4, термальный раствор, цеолит Нахчывана, катализатор.

Развитие нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств требует новых видов продуктов с высокими качественными показателями. Поэтому необходимы высокоэффективные катализаторы, в том числе и на основе цеолитов. Предприятия нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, перерабатывающие основные виды углеводородного сырья немислмы представить без развития производства катализаторов. Путь к разработке нового поколения катализаторов лежит через производство синтетических цеолитов. Катализаторы на основе цеолитов могут быть использованы практически для любого химического процесса. Вопросы о промышленном использовании их основываются на технологических и экономических особенностях процесса. Цеолиты группы ZK являются высококремнеземными цеолитами и, учитывая, что цеолиты этой группы являются активными катализаторами нефтехимических производств, реализация этих превращений является актуальной и перспективной задачей.

Получение цеолитов различных структурных типов [1, 2], создание широкого спектра молекулярных сит [3], практическая реализация на основе местных минеральных ресурсов, несомненно, являются актуальными задачами химии цеолитов и силикатов крупных катионов. Значительное влияние на физико-химические свойства цеолитов оказывает химическая модификация [4-6]. С ее помощью можно влиять на структуру цеолитов, получить минералы цеолитовой группы и алюмосиликаты с требуемыми параметрами.

Преимуществом гидротермального метода является высокая степень смешения реагентов, относительно мягкие условия синтеза (температура < 350°C), воз-

можность контроля фазового состава получаемых продуктов.

Целью данной работы явилось проведение гидротермальной обработки, то есть модифицирование природного образца Нахчывана для получения адсорбента и катализатора. Так как синтетические цеолиты по своим физико-химическим свойствам превосходят природные, с использованием местных ресурсов синтезирован цеолит ZK-4, который имеет большое практическое применение в качестве катализатора и адсорбента. Использование местного сырья уменьшает зависимость от зарубежного, приводит к рациональному использованию природных ресурсов, что оказывает положительное влияние на экономику страны.

Впервые проведена гидротермальная обработка природного минерала Нахчывана с целью получения цеолита ZK-4. Необходимо отметить, что до нас цеолит ZK-4 получали в присутствии минерализаторов, связующих, органической среды, а нами процесс проведен при умеренных условиях, без вспомогательных компонентов был получен продукт гидротермального синтеза.

Природный образец был взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75-80%. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5% которого составляет основной минерал – морденит, 19,5% кварц и 2,00% анортит. Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 3 суток.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Морри объемом 18 см³, коэффициент заполнения автоклавов $F = 0,8$. Опыты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания температурного градиента и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой 1:10.

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита типа ZK-4 проводили в течение 10-25 часов, при температуре 80-200°C. Концентрация термального раствора NaOH 1-3 N. Оптимальные условия получения цеолита типа ZK-4: температура 100°C, концентрация термального раствора 1,5 N, время обработки 15 часов.

Рентгенофазовые данные цеолита ZK-4

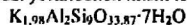
Синтезированный ZK-4			
$d_{\text{теор}}, \text{ \AA}$	$I_{\text{теор}}$	hkl	$d_{\text{выч}}, \text{ \AA}$
12,07	100	100	12,15
8,57	70	110	8,60
7,03	50	111	7,02
5,42	30	210	5,43
4,06	50	300	4,06
3,66	65	311	3,67
3,24	40	321	3,24
2,95	60	410	2,95
2,73	10	420	2,72
2,59	20	332	2,59
2,48	10	422	2,48
2,34	10	511	2,34
2,23	10	521	2,22
2,08	10	530	2,09
1,90	10	621	1,90
1,81	10	630	1,81

Идентификация цеолитовой фазы проводилась методами рентгенофазового, элементного, ИК-спектроскопического и дериватографического анализа.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 20\text{--}80^\circ$). ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolette IS-10» в диапазоне частот $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$. Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку диаметром 1 мм. Элементный анализ провели в аппарате «Launch of Tritium XL dilution refrigerator – Oxford instrument». Дериватографические исследования провели в «Q-дериватограф-1500-Д» венгерской фирмы MOM в динамическом режиме в области температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Рентгенографические данные порошка синтетического цеолита ZK-4 представлены в таблице, они хорошо согласуются с литературными данными [7].

Элементным анализом был установлен химический состав продукта:



Термогравиметрическим методом анализа установлены термостабильность, область дегидратации и количество воды в цеолите ZK-4, даны ДТА и ТГ кривые (рис. 1).

Кривая ДТА характеризуется 1 эндотермическим и 1 экзотермическим эффектами. Анализ кривых ДТА показал, что потеря массы образцом происходит в интервале температур $150\text{--}450^\circ\text{C}$ (с максимумом 300°C). Наблюдаемый эндотермический эффект в интервале температур $150\text{--}450^\circ\text{C}$ с потерей в массе 14,5% связан с удалением кристаллизационной воды. По кривой ТГ потеря в массе составляет 14,5%. Экзотермический эффект, наблюдаемый при температуре 700°C , по данным рентгенофазового анализа, относится к разрушению кристаллической структуры цеолита ZK-4 и образованию кристаллического алюмосиликата.

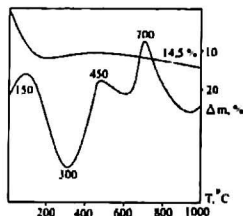


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ цеолита ZK-4.

Результаты рентгенографического и ИК-спектроскопического анализов показывают, что полученный продукт является цеолитом ZK-4 (рис. 2 и 3, соответственно). Цеолит ZK-4 кристаллизуется в кубической сингонии с параметром $a = 12,16 \text{ \AA}$.

Полосы поглощения, наблюдаемые при $1055, 640$ и 460 см^{-1} , отвечают колебаниям связей Si–O–Si. Полоса поглощения 710 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи Al–O, а 810 см^{-1} – к деформационным колебаниям Al–O₄. 1630 см^{-1} – полоса деформационных колебаний молекул воды. Отсутствие полос поглощения 960 см^{-1} и в области $3720\text{--}3740\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о высокой кристалличности и отсутствии в составе цеолитов примесных аморфных фаз (что также видно из дифрактограммы полученного цеолита ZK-4 (рис. 3).

Изучены дегидратационные-регидратационные свойства полученного продукта. Установлено, что дегидратированный продукт полностью регидратируется в течение 24 часов.

Полученный цеолит термически устойчив, то есть сохраняет стабильную структуру до 700°C и стабилен к агрессивным средам.

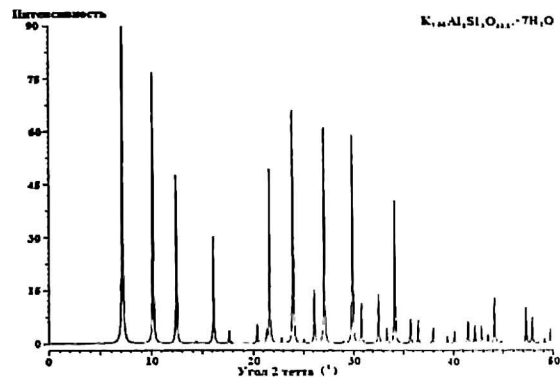


Рис. 2. Дифрактограмма цеолита ZK-4.

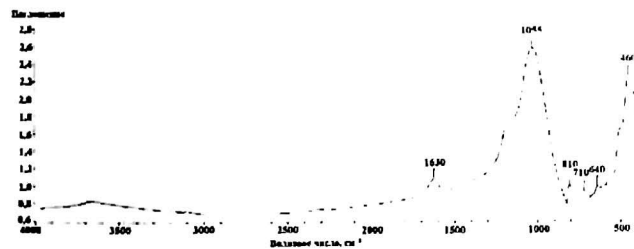


Рис. 3. ИК-спектр цеолита ZK-4.

Впервые на основе природного минерала Нахчывана гидротермальным методом был синтезирован цеолит ZK-4. Установлены оптимальные условия синтеза цеолита ZK-4. Показано, что на основе природного минерала Нахчывана – морденита – гидротермальный процесс проведен без вспомогательных компонентов, при умеренных условиях. Также установлено, что дегидратированный образец полученного цеолита ZK-4 полностью регидратируется. Согласно рентгенофазовому и ИК-спектроскопическому анализам полученный цеолит отличается высокой кристалличностью и может быть использован в качестве адсорбента, катализатора.

1. Colin S., Cundy P., Cox A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism // Microporous and Mesoporous Materials, 2005, v. 82, pp. 1-78.
2. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмеригов А.В., Радомская В.И. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов // Журнал физической химии, 2007, т. 81, № 10, с. 1814-1819.
3. Ramdas P., Cheeseman P.A., Deem M.W. A database of new zeolite-like materials // Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, № 13, pp. 12407-12412.
4. Клюнтина А.Б., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Влияние условий гидротермальной кристаллизации на синтез и свойства цеолита // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2013, т. 56, № 3, с. 73-77.
5. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. Адсорбция катионов никеля (II) природными цеолитами // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2014, т. 50, № 3, с. 262-267.
6. Jhonson M., Oconnor D., Barnes P. Cation exchange, dehydration and calculation in clinoptilolite: in Situ X-ray Diffraction and Computer Modeling. // J. Phys. Chem., 2003, № 107, pp. 942-951.
7. Treacy M.M., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. England: Elsevier, 2001, 235 p.

Günel Məmmədova

TƏBİİ NAXÇIVAN MİNERALI ƏSASINDA NaOH MÜHİTİNDƏ ZK-4 SEOLİTİNİN SİNTEZİ

Məqalədə təbii Naxçıvan mineralı əsasında Na-tərkibli ZK-4 seolitinin hidrotermal sintezindən bəhs olunur. Hidrotermal emal NaOH məhlulunda, 18 sm³ həcmli Mori avtoklavında aparılmış və avtoklavın doldurulma əmsalı $F = 0,8$. ZK-4 seoliti 100°C temperaturda, termal məhlul NaOH qatılığı 1,5 N, 15 saat müddətində alınmışdır. İlk nümunə və alınmış məhsul rentgenfaza (2D PHASER "Bruker" (CuK α , $2\theta = 20-80^\circ$)), derivatoqrafik (derivatoqraf Q-1500D), İQ-spektroskopiya (IR spectrometer "Nicolette IS-10"), element (Launch of Triton XL dilution refrigerator – Oxford instrument) analiz metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, Naxçıvanın təbii mineralı əsasında hidrotermal proses mülayim şəraitdə, əlavə maddələr istifadə etmədən reaksiyanın məhsulu alınmışdır. Rentgenfaza analizi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, ZK-4 seoliti kubik sinqoniyada $a = 12,16 \text{ \AA}$ parametrdə kristallaşır və alınmış ZK-4 seolitinin empirik düsturu təyin olunmuşdur. Alınmış məhsul termiki, yəni 700°C temperatura və aqressiv mühitə davamlıdır. Müəyyən olunmuşdur ki, alınmış seolit 24 saat ərzində rehidratlaşır və katalizator, adsorbent kimi təbii oluna bilər.

Açar sözlər: hidrotermal sintez, seolit ZK-4, termal məhlul, Naxçıvan seoliti, katalizator.

SYNTHESIS OF ZK-4 ZEOLITE ON THE BASIS OF NATURAL MINERAL OF NAKHCHIVAN IN NaOH MEDIUM

Hydrothermal synthesis of ZK-4 zeolite on the basis of natural mineral of Nakhchivan in NaOH medium has been carried out. Hydrothermal synthesis has been carried out in a Mori-type autoclave with filling factor $F = 0,8$. The optimum obtaining conditions for ZK-4 zeolite have been ascertained: temperature is 100°C, concentration of NaOH thermal solution is 1.5 N, processing time is 15 hours. The initial mineral and reaction product were investigated by X-ray diffraction (2D PHASER "Bruker" (CuK α -radiation, $2\theta = 20-80^\circ$), derivatographic (derivatograph Q-1500D), IR spectral (IR spectrometer "Nicolette IS-10") and elemental (launch of Triton XL dilution refrigerator – Oxford instrument) analysis methods. It has been determined that this process on the basis of the natural mineral of Nakhchivan takes place under moderate conditions, without auxiliary components. The empirical formula of the zeolite obtained has been determined. X-ray phase analysis shows that the ZK-4 zeolite crystallizes in a cubic system with a unit cell parameter $a = 12,16 \text{ \AA}$. The product obtained is stable up to 700°C, and also is resistant to aggressive media. It has been ascertained that the resulting zeolite rehydrates within 24 hours and can be used as a catalyst or adsorbent.

Keywords: hydrothermal synthesis, zeolite of ZK-4, thermal solution, zeolite of Nakhchivan, catalyst.

(Статья представлена доктором химических наук Баирамом Разаевым)