

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ZSM-25

Мамедова Г.А.

*Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана,
Институт Природных Ресурсов, г. Нахчыван, Азербайджан, guneltamadova@mail.ru*

Получение цеолитов различных структурных типов [1], создание широкого спектра молекулярных сит [2], практическая реализация на основе местных минеральных ресурсов, несомненно, является актуальной задачей химии цеолитов и силикатов крупных катионов. Значительное влияние на адсорбционные свойства (адсорбционную емкость, ситовой эффект, селективность) цеолитов оказывает химическая модификация [3]. С ее помощью можно влиять на структуру цеолитов и получить минералы цеолитовой группы и алюмосиликатов [4] с требуемыми параметрами, а также моделировать геологические процессы, при которых формируются природные цеолиты.

Целью данной работы явилось проведение гидротермальной обработки, то есть модифицирование природного цеолита Нахчывана для получения адсорбента и катализатора. Впервые изучены физико-химические свойства и структурно-химическое превращение природного минерала Нахчывана в условиях гидротермальной обработки, и получение на его основе цеолита ZSM-25 (цеолит-бета).

Необходимо отметить, что до нас цеолит ZSM-25 получали в присутствии минерализаторов, связующих, а нами процесс проведен без сложности, без вспомогательных компонентов и с легкостью был получен продукт гидротермального синтеза.

Нами впервые был изучен природный цеолит Нахчывана и на его основе был получен цеолит типа ZSM-25. 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 160°C в течение 5 суток. Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита типа ZSM-25 проводили в автоклавах типа «Мори» объемом 18 см³ в течение 5 сут, коэффициент заполнения автоклавов F=0,8, температура 160°C. Концентрация термального раствора LiOH составляет 3 N. Эти условия являются оптимальными в получении цеолита типа ZSM-25. Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами рентгенофазового, элементного, ИК-спектроскопического анализов и электронно-микроскопическими исследованиями.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK_α-излучение, 2θ=20-80°). Электронно-микроскопические снимки были получены на микроскопе Hitachi TM-3000, увеличивающий в 50000 раз, японской фирмы Hitachi. ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolet IS-10» в диапазоне частот 400–5000 см⁻¹, американской фирмы Thermo Scientific. 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 Triton XL ditution refrigerator», английской фирмы Oxford instrument. Термогравиметрический анализ образцов проводился на «Q-Дериватографе 1500-Д» венгерской фирмы MOM в динамическом режиме в области температур 20-1000°C. Режим съемки: скорость нагрева 10°/мин; скорость движения бумаги 2,5 мм/мин; чувствительность ДТА, ТГ равна 500 мВ; керамические тигли; эталон – Al₂O₃.

Согласно рентгенографическому анализу цеолит ZSM-25 кристаллизуется в кубической сингонии с параметром a=12,04 Å. Установлена эмпирическая формула полученного цеолита типа ZSM-25:



Рентгенограмма синтезированного на основе природного минерала Нахчывана цеолита ZSM-25 представлена на рисунке.

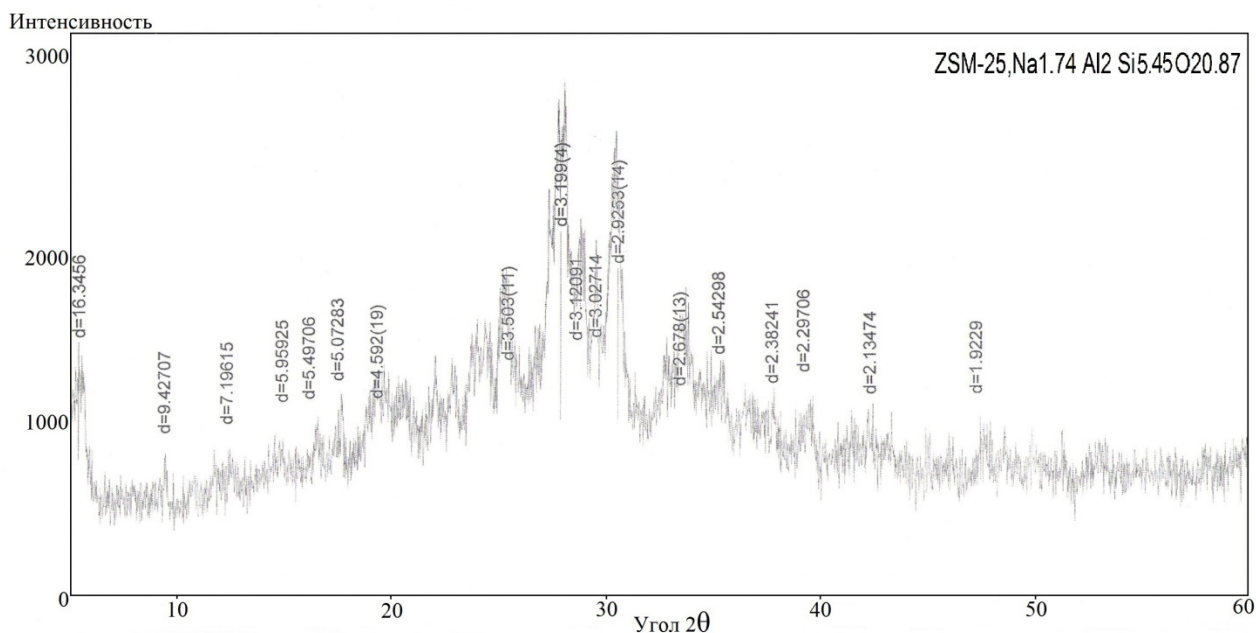


Рисунок - Дифрактограмма синтезированного цеолита ZSM-25

Методом термографического анализа установлена область дегидратации, содержание воды и термостабильность ZSM-25. Дифференциальный термический анализ продукта гидротермального показал, что на кривых наблюдаются два эндотермических и один экзотермический эффекты. Анализ кривых ДТА показал, что основная потеря массы образцом происходит в интервале температур 120–480°C. Наблюдаются два эндоэффекта: первый в интервале температур 80–150°C с потерей в массе 10% и связан с удалением сорбционной воды, второй – в интервале температур 380–480°C и убылью в массе 4%, что связано с потерей более прочно связанной кристаллизационной воды.

Экзотермический эффект при температуре 900°C, по данным рентгенофазового анализа, относится к разрушению кристаллической структуры цеолита ZSM-25 и образованию кристаллического алюмосиликата.

Как видно из кривой ДТА, дегидратация происходит в интервале температур 120–480°C. Рентгенофазовый анализ образца после эндоэффекта показал, что структурных изменений не происходит. Дегидратированный при 120–480°C образец полностью регидратируется в течение 24 ч, т.е. дегидратация носит обратимый характер.

Вывод. Впервые на основе природного минерала Нахчывана гидротермальным методом был синтезирован цеолит ZSM-25. Установлены оптимальные условия синтеза цеолита ZSM-25. Показано, что на основе природного минерала Нахчывана – морденита гидротермальным процесс проведен без сложности, без вспомогательных компонентов и с легкостью был получен цеолит ZSM-25. Также установлено, что дегидратированный образец полученного цеолита ZSM-25 полностью регидратируется, при этом исходный катион образца замещается другими катионами. Согласно рентгенофазовому и ИК-спектроскопическому анализам полученный цеолит отличается высокой кристаллическостью и может быть использован в качестве адсорбента, катализатора.

Список литературы

1. Lassinantti M. Synthesis, characterization and properties of zeolite films and membranes. Micropores and mesopores materials. – 2001. - № 5.- pp. 25-63.
2. Ramdas P., Cheeseman P.A., Deem M.W. A database of new zeolite-like materials. Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011.- № 13. - pp. 12407-12412.
3. Ключнина А.Б., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Влияние условий гидротермальной кристаллизации на синтез и свойства цеолита. Химия и химическая технология. – 2013. - Т. 56, № 3. - с.73-77.
4. 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.