

Синтетични зеолити. Структура, класификация, свойства

Димитър Георгиев, Драгостин Маринов

Synthetic Zeolites. Structures, Classification, Properties Nowadays, the increasing interest in zeolite synthesis from low-cost materials has promoted the development of various studies on their conversion into zeolitic materials, giving rise to an extensive literature. The enhancing demands for a healthy environment, particularly with regards to high quality drinking water and removal of pollutants from industrial, agricultural and municipal wastewater, are a major reason to search for new materials. Nearly every application of zeolites has driven by environmental concerns, or plays a significant role in reducing toxic waste and energy consumption. Because of their unique porous properties, zeolites are used in a variety of applications with a global market of several million tonnes per year. Major uses are in petrochemical cracking, ion-exchange (water softening and purification), and in the separation and removal of gases and solvents.

Key words: : synthetic zeolites, structure, properties, synthesis.

През 1756 г. шведският минералог Alex Fredrik Cronstedt за първи път въвежда терминът „зеолит“. Това е силикатен минерал, който има различно от всички други минерали поведение при нагряване. От тогава всички минерали, проявяващи тези свойства са наричани зеолити [1,2]. Наименованието на минерала произхожда от гръцката дума „zeo“ – кипящ, връщ и „lithos“ - камък. Зеолитите са познати като една от най-интересните групи минерали на земята с уникални качества. Първият опит за получаване на синтетични зеолити е направен от St. Claire- Deville през 1862 г., симулирайки геоложки условия, при които се е считало тогава, че те са се формирали в природата, но едва през 1948 г. Barrer докладва за първия успешен синтез на аналог на натурален зеолит [3].

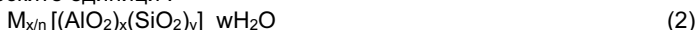
От началото на 1940 г. са започнали систематични проучвания върху синтеза на различни зеолити. До днес са получени голям брой синтетични зеолити и подобни композиции, като повечето от тях нямат природни аналози. В сравнение с природните зеолити, синтетичните зеолити имат значителни предимства като: еднородност на фазовия състав, висока степен на чистота, еднакъв размер на порите и по-добри йонообменни свойства. По данни на IZA - International Zeolite Association до днес са получени голям брой (около 180) синтетични зеолити и подобни композиции, като повечето от тях нямат природни аналози [4,5].

Зеолитите са кристални порести хидратни алумосиликати на алкални и алкалоземни метали. Скелета им се състои от тетраедри, съдържащи $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, чийто ъгли образуват различни отворени структури с отрицателен заряд, който се балансира от катионите, способни да се придвижват извън или вътре в скелета [3]. Емпиричната им формула е:



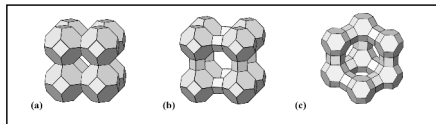
Където: М представлява балансиращия заряд катион, n – заряд на катиона, (x) е ≥ 2 , а (y) е количеството на съдържащата се кристализационна вода в празното пространство на зеолита. Приема се, че два AlO_4 не могат да бъдат свързани директно.

Тяхната структура може да се разглежда и като неорганичен полимер изграден от тетраедри TO_4 , където Т е Si^{4+} или Al^{3+} йон. Всеки атом О се разделя между две Т атоми. Структурата формула на зеолитите се основава на кристалографските единици:



Където: М е алкален или алкалоземен катион, (w) е броя на водните молекули в клетката, (x) и (y) са общия брой на тетраедрите в клетката, а съотношението (y/x) обикновено е от 1 до 5, но за зеолити с високо съдържание на силициев диоксид (y/x) може да варира от 10 до 100 [8].

Голямото разнообразие от възможни структури зеолити се дължи на големия брой на начините, по които вторичните изграждащи единици могат да бъдат свързани с различните полиедри. Тези полиедри създават мрежи от правилни канали и кухини. Такъв полиедър например е многостенния октаедър, известен като Sodalite. Всяка клетка от него се състои от 24 свързани тетраедъра, които по-нататък се свързват в различни форми и образуват зеолити с различни скелети, както е показано на фиг. 4. Всеки тип зеолит има еднакви специфични размери на порите: например 3.5-4.5 Å за зеолит A; 4.5-6.0 Å за ZSM-5 и 6.0-8.0 Å за зеолит X, Y [5,6].



Фиг. 1. Топологии на: a – Sodalite; b - зеолит A, ZK-4; c - зеолити X / Y

Неповторимите свойства на зеолитите се дължат на тяхната структура. Топологията е шифрована и предложена от Structure Commission на International Zeolite Association (IZA). Шифърът основно произлиза от наименованието и типа на материала, което се използва за установяване на структурния състав. Структурната комисия на IZA осигурява достъп до тази класификация на своя Internet сайт [5,6] или в „Атлас на структурата на типовете зеолити“. Понастоящем широко се използват три схеми за класификация на зеолити, две от които се основават на кристалната структура, а третата е исторически базирана, поставяйки зеолитите с подобни свойства в една и съща група. Международната асоциация на зеолитите (IZA) показва, че броят на структурните типове се разраства бързо: 27 през 1970 г., 133 през 2001 г., а в момента този брой е достигнал около 180. Благодарение на развитието на техниките са синтезирани множество микропорести съединения с различни композиционни елементи и основни строителни елементи.

Според отношението Si/Al зеолитите се класифицират като: **ниско** отношение Si/Al (от 1 до 1,5) - зеолит A, зеолит X; **междинно** отношение Si/Al (от 2 до 5) – Mordenite, зеолит Y, зеолит L, Omega; **високо** отношение Si/Al (от 10 до 100) ZSM – 5, Beta, силикатни варианти на зеолит Y. Поведението на катионообмена на зеолита зависи от: структурните характеристики на съответния зеолит; естеството на катиона, размера на катиона; температурата и концентрацията на катионния разтвор. На табл. 2 са представени някои от най-основните синтетични зеолити с техните формули [9]. Някои зеолити от табл. 2 понастоящем са много популярни. Зеолити като: A, X, Y, L, ZSM-5 и Ω са синтезирани много рано. През 1962г. Mobil Oil е въвел в употреба синтетичният зеолит X като крекинг катализатор, след което като такъв е използван зеолит ZSM-5. Зеолит NaX (наричан още зеолит X, NaX, Linde X) е аналог на натуралния зеолит Faujasite. Зеолит Y (наричан още молекулно сито Y или Linde Y) е със същата топологична рамка, както зеолит X, но с по-високо съотношение на Si/Al – в диапазона от 1,5 до 3 (в сравнение с 1,1 до 1,5 за зеолит X) по този начин зеолит Y има по-малко обменни катиони. Търговският Zeolite A, Linde A или LTA е синтезиран през 1956г. от Breck [3]. Зеолитите NaP са били изследвани от Barger [9] като същите са аналози на натуралните зеолити от групата на Philipsita.

Най-общо зеолитите имат следните основни традиционни направления на приложения:

- сушене, сепарация и пречистване на околната среда – пречистване на води (почистване на питейни води от нежелани органични съединения като в много европейски столици тази профилактика е задължителна), въздух и почви (за подобряване влагосъдържанието и абсорбиране на излишни амониеви съединения, премахване на замърсители като тежки метали, радиоактивни вещества и биологични видове);

Таблица 1. Типични оксидни формули на някои синтетични зеолити

Зеолити	Типични оксидни формули
Зеолит А	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
Зеолит N-A	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Зеолит Н	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Зеолит L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Зеолит X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Зеолит Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
Зеолит P	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 - 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Зеолит O	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{TMA}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
Зеолит Ω	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Зеолит ZK-4	$0,85\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15(\text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Зеолит ZK-5	$(\text{R}, \text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4-6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

TMA: $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$

- за сушители при изготвяне на стъклопакети на витрини, прозорци и хладилни инсталации;

- за обеззаразяване на почви (след аварията в Чернобил, районите около централата са били обработени и неутрализирани със клиноптилолит);

- в нефтодобивната и нефтопреработваща промишленост - катализ и рафиниране на нефт и нефтени продукти, адсорбция на газове, пара и др. подобни в химическата промишленост;

- при получаване на детергенти; при съхранение и обезвреждане на индустриални отпадъци; при обработка и съхранение на радиоактивни отпадъци, в микроелектрониката;

- в хранително-вкусовата (при производство на вина, млека, сокове и др. подобни) и фармацевтичната промишленост (за изготвяне на алтернативни лекарствени средства против онкологични заболявания, стомашно-чревни разстройства, нервни и сърдечносъдови проблеми).

Широкото използване на зеолитите в много насоки на промишлеността е възможно поради техните забележителни свойства като: термична стабилност, киселиноустойчивост, хидрофилно-хидрофобна повърхност, ниска плътност, еднакви по размери канали и пори, висок катионен йонообменен капацитет към Ca, Mg, Na и K; високи сорбционни свойства към редица съединения; абсорбция на редица радиоактивни елементи (включително цезий 134, цезий 137 и стронций 90); абсорбция на тежки метали като олово, хром, цинк и др; способност да разделя и изсушава газове;

Независимо от това, че досега има около 180 синтетични зеолита, понастоящем само някои от тях се използват широко в промишлеността и са търговски марки за адсорбенти, за изсушаване и пречистване на газове, за разделяне на течности и газове в промишлеността, катализатори в нефтопреработката и нефтохимията, за йонообменни реакции, за хранителни и вкусови добавки. Като такива в дългосрочен план се произвеждат зеолитите LTA (Linde Type A), FAU (Faujasite), MOR (Mordenite), LTL (Linde Type L), MFI (ZSM-5), BEA (Beta), MTW (ZSM-12), CHA (Chabazite), FER (Ferrierite), AEL (AIPO-11) и TON (Theta-1) [10].

От както за първи път през 1948 г. бе синтезиран аналог на природен зеолит, усилията на изследователите бяха фокусирани върху приложенията му в областта на адсорбцията, обмен на йони и катализа. Методите за получаване на синтетични зеолити по настоящем се развиват главно в три основни направления:

- Изхожда се от природни зеолити, които чрез съответно третиране се освобождават от примеси на минерални вещества, запълващи порестото им

пространство. Обикновено за тази цел се прилага обработка, така че да се осигурят условия за запазване на изходната кристална структура на природните зеолити.

-Чрез рекристализация на природни минерали при съответни условия, които водят до получаване на даден тип зеолит. Като изходни материали обикновено се използват глини, каолин и др., които при съответно третиране кристализират в дадена зеолитна структура.

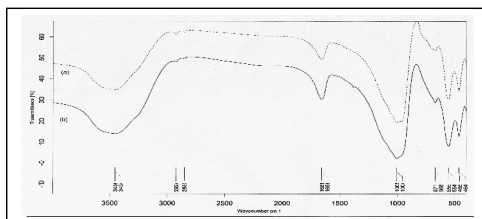
-Чрез директен синтез на синтетични зеолити, имитиращи структурата на природните зеолити или такива с неизвестна структура. Изхожда се от съответни химически вещества. По този начин се постига необходимата кристална хомогенност и чистота, което е много важна характеристика за съвременната техника. В специализираната научна литература директният синтез на зеолити е известен още под името хидротермален синтез. Прилагането на хидротермалния синтез е започнал още в края на 19 век., но с най-голям успех е използван през 30-40 години на XX век. Особено голяма заслуга в тази насока има Вагнер, който е един от първите започнал системни изследвания в областта на хидротермалния синтез и е създал някои основни теоретични закономерности при синтезиране на много синтетични зеолити.

У нас е изследвана е възможността за получаване на синтетичен зеолит NaA с изходна основна суровина - каолин (марка "BoExtra") на фирма Каолин АД (България), по метода на хидротермалния синтез. Разработена е цялостна технология за получаване на зеолит NaA по метода на хидротермалния синтез в лабораторни условия. Същата включва следните етапи: предварителна обработка на изходната основна суровина каолин до метакаолин; хидротермален синтез в автоклавен реактор; окончателна обработка (промиване, сушене и активиране) на получения зеолит [10,11].

Установени са технологичните условия (съоразения, реактори, температурни режими и др.) за ефективното изпълнение на основните етапи от технологичната схема за получаване на зеолит NaA . Получения зеолит е с доказана структура на Зеолит NaA. Това е потвърдено от резултатите получени от специализираните изследвания за идентифициране (XRD, IR спектър и SEM анализ) на зеолити и извършени в специализирани лаборатории.

При проведеня бърз тест на хидратация на синтезирания зеолит се установи температура на екзотермичната реакция – 102 °С, което е косвено потвърждение за чистота на зеолитната фаза и правилно проведен технологичен режим на синтез.

На фиг.2. е показана IR спектрограма на синтезирания зеолит NaA , сравнен с комерсиален Zeolite NaA. Ясно се вижда, че синтезирания зеолит има IR вибрационните честоти съпоставими с тези на комерсиален Zeolite NaA. На фиг.3. е е показана X-ray дифрактограма на синтезирана зеолитова проба NaA, като са ползвани JCPDS files за автоматична идентификация. Вижда се, че основните кристални фази са Zeolite A и много малко количество Кварц.

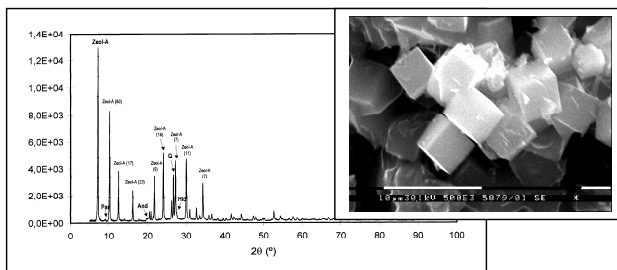


Фиг.2. IR spectra на синт. Zeolite NaA и комерсиалния Zeolite NaA

Major phases: **Zeol-A** = Zeolite A ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ; **Q** = Quartz (SiO_2).

Minor phases: **Hid** = Hydroxycancrinite - ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_{2.04}(\text{H}_2\text{O})_{2.66}$);

Par = Paragonite - ($\text{NaAl}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$); **And** = Andalusite ($\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$)



Фиг.3. XRD и SEM на на синтезирания зеолит NaA

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Направен е преглед на структурата, класификацията, приложенията както и на методите за получаване на синтетични зеолити. Посочено е, че в нашата страна е направен опит за синтезиране на Зеолит NaA, с основна суровина български каолин от фирма „Каолин АД“, по метода на хидротермалния синтез. Получения зеолит е с доказана структура на Зеолит NaA, което е потвърдено от резултатите получени от специализираните изследвания за идентифициране (XRD, IR спектър и SEM анализ) на зеолити извършени в специализирани лаборатории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cronstedt, A. F., Akad. Handl. Stockholm. 1756, 18, 120. Source: Flanigen, E. M., Introduction to Zeolite Science and Practice. Bekkum, H. V., Flanigen, E. M., Jacobs., Jansen, J. C., 2001. Amsterdam, 2nd Edition
2. Szostak, R., 1989. Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold, New York, 1st Edition
3. D. W. BRECK: Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. John Wiley and Sons, London, UK, 1974. 4 p. (In English).
4. <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/bs.xml>
5. <http://www.iza-structure.org/>
6. Barrer, R.M., Denny, P.J. (1961). Hydrothermal chemistry of the silicates. Part X. A partial study of the field $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, Journal of the Chemical Society of London, 983-1000
7. C.A. RÍOS: Synthesis of zeolites from geological materials and industrial wastes for potential application in environmental problems. PhD thesis, University of Wolverhampton, School of Applied Sciences, UK, 2008, 10 p.
8. V. H. BEKKUM, E.M.FLANIGEN, P.A. JACOBS, J.C. JANSEN: Introduction to Zeolite Science and Practice. 2nd. Revised Edn., Elsevier, Amsterdam, 1991. 13 p. (In English).
9. R.M. BARRER: Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press, London, UK, 1982. 360 p. (In English).
10. D. Georgiev, B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, K. Angelova, Synthesis of NaA zeolite, Proc. of 12th Int. Conf. on Mechanics and Technology of Composite Materials, 22-24 Sept. 2009, Varna, Bulgaria, p. 41-46.

11. D. Georgiev, B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska and I. Petrov, Synthesis of NaA zeolite from national kaolinite, Book of abstracts of 8 th International Conference Zeolite 2010, Bulgaria, p. 95-96.

За контакти:

Доц. д-р Димитър Петров Георгиев, Катедра "Технология на материалите и материалознание", Университет „Проф. Д-р А.Златаров“ Бургас, тел.: 056-858 230,
e-mail: dgeorgiev@btu.bg

ас. Драгостин Маринов, Катедра „Химия и химични технологии Русенски университет “Ангел Кънчев” филиал Разград, GSM:0893285389; e-mail: dmarinov@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран.