

Получаване на Zeolite NaY по метода на зол-гелната технология

Иван Пейчев, Иван Петров и Тодор Михалев

Obtaining of Zeolite NaY by the method of sol-gel technology: Zeolites Y is molecular sieve family Faujasite (FAU) zeolites. This zeolite has a three-dimensional porous structure (with pore sizes 7.35Å), good acid resistance and heat resistance, which makes it extremely useful as a catalyst, adsorbent and ion exchanger. The aim of the research is to study the possibility of synthesizing Zeolite NaY in laboratory conditions by the method of direct hydrothermal synthesis of pure raw materials. Synthesized final product was investigated by the methods of IR spectroscopy, XRD and SEM, as is proved that it has the structure of Zeolite NaY.

Key words: Zeolite NaY, sol-gel technology, synthesis of zeolites, Ion exchange of the zeolites.

ВЪВЕДЕНИЕ

Зеолит Y е молекулно сито от семейството на Faujasite (FAU) зеолити. Този зеолит притежава триизмерна порестата структура (с размери на порите 7.35Å), добра кислородоустойчивост и термоустойчивост, което го прави изключително полезен като катализатор, йонопреобразувател, адсорбент, и др. Зеолит Y обикновено се получава с високо съдържание на алуминий ($1.5 < n_{Si}/Al < 2.8$), но в повечето случаи се използва в силициево-обогатена форма. Следователно, основната цел при директен синтез на зеолит Y, е да се осигури промяна на съотношението n_{Si}/Al . Най-удобно съотношение n_{Si}/Al е 2.43, което е ефективно при адсорбция на алкени и ароматни съединения в бензен като течна фаза, от зеолит Y, тъй като катионите на зеолита добре взаимодействат с бензеновата молекула [1-3]. В зеолит Y, се забелязват понижаване на дефектите на катионите за съотношение n_{Si}/Al при 2.4, така адсорбционните свойства на същия се активират [4,5]. При хидротермален и зол-гелен метод на синтез на Зеолит Y, се обръща значително внимание на балансирането на pH в изходните гелни смеси, което дава възможност да се понижи количеството на аморфната фаза при кристализация в получената окончателна зеолитна маса [6].

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на следващите изследвания е да се синтезира Zeolites NaY, в лабораторни условия по метода на директен хидротермален синтез от зол-гелни композиции. По същия метод са синтезирани и зеолитите тип A и X [7-11].

Изходни суровини за синтез на Zeolites NaY – дейонизирана вода, NaOH - пелети (Merck, чистота 99.9 %), Al на прах, 99.99%; колоиден SiO₂ (Ludox HS-40, 40% SiO₂).

Технологичната схема за синтез на Zeolites NaY включва:

- Предварително приготвяне на изходни съединения: натриев алуминат и натриев силикат.
- Приготвяне на изходни композиции (гела), със следните условни наименования и формули:
 - зародишна гелна композиция - [10.67 Na₂O : Al₂O₃ : 10 SiO₂ : 180 H₂O];
 - суровинна гелна композиция – [4.30 Na₂O : Al₂O₃ : 10 SiO₂ : 180 H₂O];
 - събирателна (обща) композиция – [4.62 Na₂O : Al₂O₃ : 10 SiO₂ : 180 H₂O];
- хидротермален синтез;
- окончателна обработка на зеолита.

Изходните компоненти натриев алуминат (NA) и натриев силикат (NS) се синтезират предварително и се съхраняват в затворени съдове. Същите е необходимо да се използват пряко синтезирани.

Натриев алуминат се получава при директен синтез от воден разтвор на NaOH с метален алуминий на прах, при температура 95–100°C с постоянно разбъркване и

рефлукс за 3 h. Алюминия се въвежда в горещия алкален разтвор внимателно и на малки порции, реакцията е екзотермична и се отделя водород.

Натриев силикат се получава при директно взаимодействие на горещ разтвор на NaOH със силициев зол (40%-на водна суспензия на аморфен SiO₂), при температура 99–95°C с постоянно разбъркване и рефлукс за 2 h. Това става със специален винтообразен хомогенизатор, защото се получава гелна маса с висок вискозитет.

Изходните композиции се подготвят в подходящи съдове при постоянно хомогенизиране на температура от 60 до 90 °C и рефлукс. Същите са приготвени по следната последователност посочена на Таблица 1.

Таблица 1. Последователност на подготовка на изходни композиции

Изходна композиция (гел)	Междинни смеси. Количествени съотношения на компонентите	Особености при получаване
Зародишна гелна композиция	1- [20.05 g H ₂ O + 4.25 g NaOH + 2.34 g NA; (2) - ((1) + 23.45 g NS.	T- 60°C, 30 min, хомогенизиране рефлукс. Зародишната композиция престоива на стайна температура - 24 часа
Суровинна гелна композиция	(3) [135.85 g H ₂ O + 0.16 g NaOH + 13.55 g NA; (4) [(3) + 143.25 g NS.	T- 90°C, 60 min, рефлукс, хомогенизиране.
Обща композиция	(5) [(4) + 16.65 g от (2)].	T- 90°C, 60 min, рефлукс Енергично хомогенизиране (срязване).

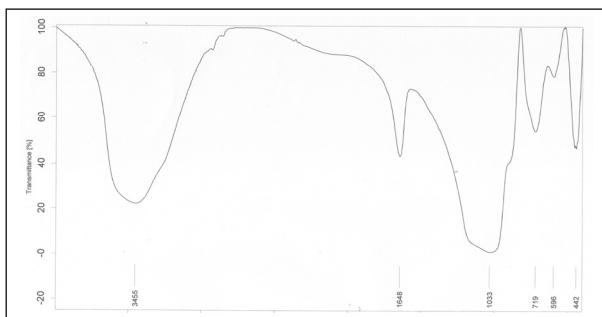
Така приготвената гелообразна маса се прехвърля в автоклавен реактор за следната термична обработка – 24 h при температура 100°C (инкубационен период) и 48 h при температура 140°C.

Окончателната обработка на зеолита включва многократно миене с дейонизирана вода до pH 7-8 и сушене във вакуум на температура 90°C в продължение на 10 h.

Полученият синтетичен продукт беше подложен на изследвания по методите на IR spectra, XRD и SEM. Резултатите от изучаваната структурата на получения синтетичен зеолит, са сравнени с тези Zeolite NaY от литературата [12,13].

Изследването на зеолитите чрез инфрачервената спектроскопия позволява охарактеризиране на градивните групи и хидроксилните групи (OH) в структурата на зеолитите. Хидроксилните групи са отговорни за активността (каталитична и адсорбционна) на зеолитите и за това определянето им и установяването на тяхната природа е предмет на изследванията на много изследователи [14-16].

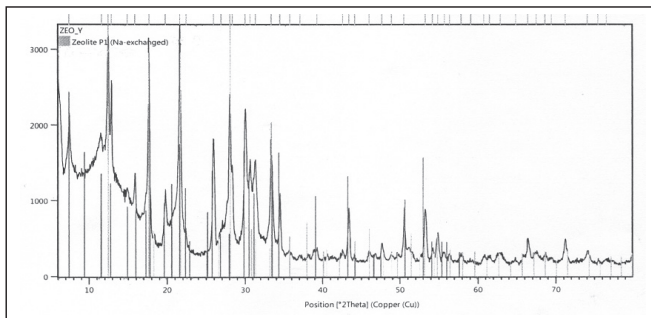
Както се вижда, най-силни са колебанията на скелета на наблюдавания зеолит в областта 1700 - 800 cm⁻¹ с характерни максимуми при 1648 и 1033 (NaY) cm⁻¹. Присъстващата в спектъра ивица при 1648 cm⁻¹ се отнася към деформационните колебания на водата адсорбирана от зеолита (δ_{OH})[16].



Фиг.1. IR – спектър на Zeolite NaY

Ивиците на поглъщане, които се намират в дясната област на FT-IR – спектъра са свързани с основните колебания на тетраедрите $[(Al,Si)O_4]$ в зеолитния скелет. Най - интензивните ивици на поглъщане, както се вижда от фиг.1 се намират в при 719 и 596 cm^{-1} . Тези ивици на поглъщане се отнасят към антисиметричните, симетричните и деформационните колебания на връзките T-O вътре в самите тетраедри. Ивицата при 442 cm^{-1} , което обикновено се приписва на деформационните колебания на O-пръстени (вериги) в силициево алумокислородните тетраедри [17].

Ивицата при 3455 cm^{-1} се отнася към валентните колебания на OH-групите на водните молекули (H_2O), свързани с водородна връзка с кислородните атоми на зеолитния скелет. Наблюдава се рязко намаление на интензитета на тези ивици на поглъщане при повишаване на силикатния модул.

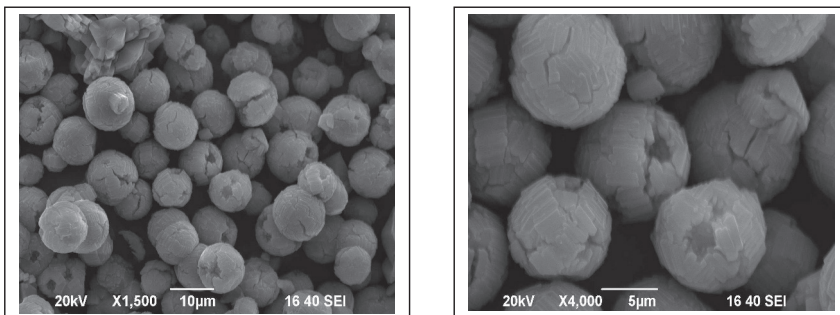


Фиг.2. XRD на Зеолит NaY

На фиг.2 е показана дифрактограмата на синтезияния Zeolite NaY. За изследването са ползвани JCPDS files за автоматична идентификация. Вижда се, че основните кристални фази са Зеолит NaY и Zeolite P1 (Na-exchanged).

Major phases: ZEO Y; Zeolite P1 (Na-exchanged) $H_{24}Al_6Na_6O_{44}Si_{10}$

Minor phases: Quartz (SiO_2).



Фиг. 3. SEM на Зеолит NaY

На фиг.3 са показани фотографите на SEM на синтезирания Zeolite NaY. Ясно се виждат единичните кристални образувания които представляват сравнително еднакви по размер овални структури с диаметър 8-10 µm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена е възможност за синтезиране на Zeolite NaY в лаборатни условия по метода на директен хидротермален синтез от гелообразни композиции. Експериментални резултати дават основание да се направят следните по-важни заключения:

- Установени са условията за синтезиране на Zeolite NaY като технологията включва: получаване на изходна гелна композиция; хидротермален синтез и окончателна обработка на зеолита.

- Разработена и доказана е целесъобразността от изходна гелна композиция със състав $[4.62\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}]$, включваща две смеси, получени по метода на зол-гелна технология при температура 60-90 °C, постоянно хомогенизиране и рефлукс;

- Доказано е, че най-подходящи условия за хидротермална кристализация се постига при температурен режим съставен от две изотермични задръжки: първата - при температура 100°C за 24 h (инкубационен период) и втората - при температура 140 °C за 48 h. Получени са кристални образувания които наподобяват сравнително еднакви по размер овални структури с диаметър 8-10 µm;

- Синтезирания краен продукт е изследван по методите на IR спектроскопия, XRD и SEM, като се доказва, че същият е със структура на Zeolite NaY.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mick, J., Q. H. Li, D. Creaser, J. Sterte, Chem Mater 14 (2002) 1319.
- [2] Lechert H., H. Kacirek, Zeolites 13 (1993) 192.
- [3] Fathizadeh M., M. Nikazar, JCEJ 42 (2009) 241.
- [4] Mellot-Draznieks C., S. Buttefey, A. Boutin, A. H. Fuchs, Chem Commun 21 (2001) 2200.
- [5] Jirapongphan S., J. Warzywoda, D. E. Budil, Jr. A. Sacco, Microporous Mesoporous Mater 22 (2006) 358.
- [6] Bo W., M. Hongzhu, Microporous Mesoporous Mater 25 (1998) 131.
- [7] Georgiev D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Synthesis of NaA Zeolite from Natural Kaolinite, Oxidation Communications 34, No 4, 2011, 812-819.

[8] Georgiev D., B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, I. Petrov, Synthesis of NaA zeolite from natural kaolinite, Book of zeolite 2010 8th international conference, July 2010 Sofia, Bulgaria, 95-97.

[9] Georgiev D., B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, Y. Hristov, Synthetic Zeolites - Structure, Classification, Current Trends in Zeolite Synthesis. (Review). Scientific Conf., Stara Zagora, 4-5 June 2009, v. 7, p. 1-5.

[10] Georgiev D., 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] Georgiev D., B. Bogdanov, I. Markovska, Y. Hristov and D. Stanev, Investigation on the crystal structure of zeolite NaA and modeling the sorption kinetics of Cu(II) ions from aqueous solution, Book of ISIC18 international symposium on industrial Crystallization, Zurich, 2011, 260-262.

[12] Markovic S., V. Dondur, R. Dimitrijevic, Journal of Molecular Structure, 654, 2003, 223-234.

[13] Treacy M., J. Higgins, Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, Elsevier, 2007.

[14] Kayalu S., J.S. Udhoji, S.U. Meshraeu, R.R. Naidu and S. Debotta, Estimation of crystallinity in flyash – based zeolite A using XRD and IR spectroscopy (*Research Communications*), Current Science, vol.89, № 12, 25, December 2005.

[15] Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Plabir K. Dutta, Handbook of Zeolite science and technology, CRC Press, (Pages 1184), 2003.

[16] Flanigen E. and e.a. Molecular Sieve Zeolites, Advan. Chem. Ser., 101, Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1971, p. 201, 1971.

[17] Junko N., D. Kazunari, Zeolite News Letter, v.18; №.4; pp.146-152, 2001.

За контакти:

Докторант Иван Пейчев, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет “Проф. Д-р Асен Златаров”, Бургас, тел.: 056717347, e-mail: peichev.ivan@gmail.com

Докладът е рецензиран