

ПОЛУЧАВАНЕ НА ЗЕОЛИТНИ ОБРАЗЦИ С ПОВИШЕН СИЛИКАТЕН МОДУЛ И ТЕРМИЧНА УСТОЙЧИВОСТ НА БАЗА ПРИРОДЕН КЛИНОПТИЛОЛИТ

Богдан Богданов¹, Данчо Бенев², Янчо Христов¹

Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас,

8010, ж/к „Славейков”, ул. „ Проф. Я. Якимов” №1

1- Катедра „Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите”,

2- Централна Научно-изследователска Лаборатория, E-mail: danben@btu.bg

NATURAL CLINOPTILOLITE FOR OBTAINING OF ZEOLITE SAMPLES WITH INCREASED SILICATE MODULUS AND THERMAL STABILITY

Bogdan Bogdanov¹, Dancho Benev², Yancho Hristov¹

1- Department Technology of Water, Inorg. compounds and silicates,

2- Central Research Laboratory - Department of Molecular Spectroscopy,

E-mail: danben@btu.bg

Burgas Prof. A. Zlatarov University, 8010, 1, Prof. Y. Yakimov Str., Burgas, Bulgaria

ABSTRACT

High effective, selective and thermal stable catalysts and adsorbents from modified zeolites were obtained. Thermal stability of zeolites was increased by increasing their silicate modulus (molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). On the basis of natural clinoptilolite by acid treatment were prepared samples with increased silicate modulus 28.3 and thermal stability up to 1000 °C.

Keywords: clinoptilolite, ultra-stable zeolites, silicate modulus.

УВОД

През последните години интереса към природните зеолити все повече нараства особено с откриването на много места в света на големи находища природни зеолити, при това с високо съдържание на съответния зеолит. В това отношение и в България откритите залежи от клиноптилолит в Източните Родопи са с високо съдържание на зеолита над 80 - 90 % [1]. Използването на природни зеолити за получаване на ефективни катализатори и адсорбенти чрез подходящо модифициране е икономически изгодно. Важни показатели за качествата на зеолитите са не само активността и селективността им в определени процеси, но и термичната, хидротермичната и химичната им стабилност. Известно е, че термичната устойчивост на зеолитите се повишава при увеличаване на молното съотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (известно като силикатен модул на зеолитите).

Интересни методи за модифициране на зеолити с оглед повишаване на силикатния модул са предложени от Кер, Мс Даниел и Маер и др. учени [2-5]. Същността на тези методи се заключава в това, че се получават чрез йонен обмен амониева форма, която впоследствие при определени условия на разлагане се образува водородна форма, а след това и ултрастабилна форма. Извършва се деалуминиране на зеолитния скелет и преминаване на тетраедрически свързания алуминий в катионни позиции.

Целта на настоящата разработка е получаване на ултрастабилни зеолити на база природен зеолит – клиноптилолит с повишен силикатен модул и термична устойчивост.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Методът за получаване на ултрастабилен зеолит се заключава в активното деалуминиране на зеолитния скелет на клиноптилолита и преход на част от тетраедрически координирания алуминий в катионни позиции. Процесът на стабилизация на зеолитния скелет протича при високи температури (500 - 700°C) в присъствието на водна пара.

Работи се с усреднена проба на клиноптилолит от находището „Бели пласт” намиращо се в Източните Родопи, в района на гр. Кърджали, като размера на частичките е $0,25 \div 0,50$ mm. Чистотата на пробата спрямо зеолита – клиноптилолит е изчислена на база проведения рентгендифрактометричен анализ и е 86,1 %.

Клиноптилолитовата проба се обработва при стайна температура с водни разтвори на солната киселина с концентрации – 1, 2, 3 и 4N при съотношение „зеолит – модифициращ разтвор” – 1:4, при което се получават водородните форми (НКл). Получените по този начин декатионирани и частично деалуминирани водородни форми се промиват многократно с дестилирана вода при температура 103°C в колба снабдена с обратен хладник до отрицателна реакция на хлоридни йони, след което се сушат в продължение на 2 часа при температура 100°C. Получен е и напълно деалуминиран образец при обработването на изходния клиноптилолит с 0,5 N воден разтвор на солна киселина при 100°C.

Обработването с водна пара при температурите 500°C , 600°C и 700°C се извършва в кварцов реактор при постоянно подаване наситена водна пара в продължение на 3 часа.

Рентгенографските изследвания на получените образци са извършени на дифрактометър URD-6 (Германия) – вид на лъчението – Cu , K α и филтър – Ni.

Дериватографският анализ е проведен на Q – дериватограф на фирмата MOM – Унгария в интервал от стайна температура до 1100°C. Статичната адсорбционна способност е определена и сравнена в условията на мономолекулярен слой при P/P $_s$ = 0.35 по ексикаторния метод.

ОПИТНИ ДАННИ И ОБСЪЖДАНЕТО ИМ

Всички получени образци са охарактеризирани дериватографски и рентгенографски. Определена е статичната им адсорбция спрямо водни пари при 20 °C. Получените резултати са дадени в табл.1-3.

Таблица 1

Рентгендифрактометрични данни на клиноптилолита от находището „Бели пласт” и получените от него киселинно модифицирани образци

№ на дифр. max	Клиноптилолитови образци											
	Кл „Хектор” САЩ[6]		Кл „Белипласт” България		Н $_1$ Кл*		Н $_2$ Кл*		Н $_3$ Кл*		Н $_4$ Кл*	
	d $_a$, Å	I $_{отн.}$	d $_a$, Å	I $_{отн.}$	d $_a$, Å	I $_{отн.}$	d $_a$, Å	I $_{отн.}$	d $_a$, Å	I $_{отн.}$	d $_a$, Å	I $_{отн.}$
1	9.00	100	9.03	70	9.03	53	9.00	50	8.99	41	8.90	35
2	7.94	40	7.96	35	8.00	35	8.01	29	7.96	31	7.90	28
3	6.74	30	6.81	19	6.80	17	6.78	16	6.70	9	6.80	9
4	5.91	10	6.39	28	5.99	9	5.98	8	5.91	4	5.95	4
5	5.24	30	5.23	17	5.23	13	-	-	-	-	-	-
6	5.11	10	5.10	28	5.11	23	5.12	20	5.13	16	5.08	21
7	4.69	10	4.62	16	4.60	17	4.66	18	4.67	15	-	-
8	4.48	20	4.49	13	4.55	18	-	-	4.51	13	4.56	19
9	4.34	20	4.32	15	4.35	16	4.25	28	-	-	-	-
10	-	-	4.01	33	-	-	-	-	-	-	4.03	51
11	3.90	80	3.94	100	3.91	100	3.94	100	3.92	100	3.92	100
12	3.55	20	3.52	19	3.52	29	-	-	3.55	39	3.58	47
13	3.46	20	3.49	35	-	-	3.41	46	3.41	43	-	-

* Индексите 1, 2, 3 и 4 посочват нормалността на водния разтвор на солната киселина с който е обработен изходния зеолит – клиноптилолит.

Таблица 2

Рентгендифрактометрични данни на клиноптилолита от находището „Бели пласт” и получените от него киселинно модифицирани и обработени с водна пара образци

№ на дифр. мах	Клиноптилолитови образци											
	Кл „Хектор” САЩ [6]		Кл „Бели пласт” България		Н ₄ Кл*		Н ₄ ¹ Кл*		Н ₄ ² Кл*		Н ₄ ³ Кл*	
	d _α , Å	I _{отн.}	d _α , Å	I _{отн.}	d _α , Å	I _{отн.}	d _α , Å	I _{отн.}	d _α , Å	I _{отн.}	d _α , Å	I _{отн.}
1	9.00	100	9.03	70	8.90	35	9.06	23	8.93	13	-	-
2	7.94	40	7.96	35	7.90	28	7.66	25	7.45	10	7.69	27
3	6.74	30	6.81	19	6.80	9	6.61	13	6.61	8	6.66	22
4	5.91	10	6.39	28	5.95	4	5.99	71	5.85	6	-	-
5	5.24	30	5.23	17	-	-	5.28	19	5.35	9	5.23	6
6	5.11	10	5.10	28	5.08	21	5.13	15	-	-	5.10	20
7	4.69	10	4.62	16	-	-	4.62	36	4.60	40	4.91	30
8	4.48	20	4.49	13	4.56	19	-	-	-	-	4.44	41
9	4.34	20	4.32	15	-	-	4.33	53	-	-	-	-
10	-	-	4.01	33	4.03	51	4.03	100	4.08	100	-	-
11	3.90	80	3.94	100	3.92	100	3.90	96	3.88	95	3.88	100
12	3.55	20	3.52	19	3.58	47	3.52	52	-	-	-	-
13	3.46	20	3.49	35	-	-	3.43	55	3.47	45	3.34	98

* Показателите ^{1,2,3} показват, че обработването с водна пара се извършва съответно при 500°C, 600°C и 700°C.

Както се вижда от табл.1, кристалната структура на клиноптилолита при обработването му с водните разтвори на солната киселина се запазва. В същото време образците получени на база Н₄Кл чрез пареообработване при 500°C, 600°C и 700°C в различна степен претърпяват структурни изменения с повишаването на температура на хидротермалната обработка. Както се вижда от табл.2 клиноптилолитовата структура на образеца Н₄Кл пареообработен в продължение на 3 часа при 500°C се съхранява. Характерните дифракционни максимуми на клиноптилолита при d_α, Å = 9.06; 7.66; 5.99; 4.62; 4.33; 4.03-3.90; 3.52 и 3.43 се запазват. Силикатният модул (SiO₂/Al₂O₃) на полученият зеолитов образец Н₄Кл е n = 28.26 при силикатен модул n = 9.98 за изходния природен зеолит от находището «Бели пласт». Образците пареообработени при 600°C и 700 °C както се вижда от табл.2 претърпяват частични разрушения на зеолитовата структура. Изчезват дифракционните максимуми характерни за структурата на клиноптилолита при d_α, Å = 9.00 – 9.06 (образец Н₄³Кл* - 700°C) и изместването му към d_α, Å = 8.93 характерно за настъпването на дефекти в кристалната решетка (образец Н₄²Кл* - 600°C). Образецът получен чрез обработване на изходния клиноптилолит с 0.5 N разтвор при 100°C е напълно декатиониран и деалуминиран и неговата зеолитова структура се разрушава, той е почти рентгеноаморфен.

Проведеният дериватографски анализ на получените катиондекатионирани и пареообработени при различни температури образци показва, че на ДТА – кривите се наблюдава плавно отделяне (десорбиране) на физически адсорбираната вода характеризиращо се с дълбок ендотермен ефект в температурните граници 30 °C ÷ 200 -270°C с максимум при 120°C - 140°C. ТГ - кривите на образците показват, че десорбцията на водата се извършва непрекъснато и плавно. Термичната устойчивост на образците получени с увеличаването на концентрацията на модифициращите водните разтвори на солната

киселина от 1 N към 4 N се повишава съответно от 700°C характерна за изходния клиноптилолит до 800°C, 900°C, 900°C съответно за образците H₁Kл* ; H₂Kл* ; H₃Kл* и 1000°C за образца H₄Kл*. С повишена термична стабилност до 1000 °C се характеризира и пареообработения при 500°C образец - H₄¹Kл* (табл.2). Данните от адсорбционните изследвания са дадени в табл.3.

Таблица 3

Адсорбционната способност спрямо водни пари определена при 20°C по оксикаторния метод на киселинно модифицираните образци

Клиноптилолитови образци	Адсорбция при относителни налягания P/P _s , mmol/g		
	P/P _s = 0.35 (50% p-p на H ₂ SO ₄)	P/P _s = 0.75 (30% p-p на H ₂ SO ₄)	P/P _s = 0.98 (10% p-p на H ₂ SO ₄)
Кл « Бели пласт»	9.7	11.7	12.4
H ₁ Kл*	10.0	13.3	16.9
H ₂ Kл*	10.9	13.0	17.6
H ₃ Kл*	11.0	12.8	12.9
H ₄ Kл*	2.5	4.5	8.6
H ₄ ¹ Kл* (500°C)	2.4	5.9	7.8

Както се вижда от табл. 3 образците получени чрез киселинно модифициране с 0.4 N воден разтвор на HCl (H₄Kл* и H₄¹Kл* (500°C) се характеризират със значително по-ниска адсорбционна способност спрямо изходния клиноптилолит и останалите киселинно модифицирани зеолити. При относителни налягания P/P_s = 0.35 (характерни за образуването на мономолекулярен слой) адсорбцията на водни пари е почти 4 пъти по-ниска спрямо тази за изходния клиноптилолит. Този факт е наблюдаван и от авторите [7] и според тях това е указание за получаване на ултрастабилната форма на зеолита. Подобни резултати са наблюдавани и при относителни налягания P/P_s = 0.75 и 0.98.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена е чрез киселинно третиране с 0.4 N воден разтвор на база природен клиноптилолит и последващо пареообработване при 500°C ултрастабилна форма на клиноптилолита със силикатен модул 28.26 и термоустойчивост на въздух до 1000°C.

БЛАГОДАРНОСТ

Колективът изказва благодарност на фонда за научни изследвания към МОМН за оказаната финансова подкрепа при разработването на тази тема!

ЛИТЕРАТУРА

1. Бенев Д.К., 1987, Рентгендифрактометрическое и дериватографическое исследование природных цеолитов – клиноптилолита и морденита различных месторождения Болгарии, Известия АН ГрССР, сер. хим. т.13, 135-139.
2. Mc Daniel C.V., P.K. Maher, 1968, Molecular Sieves, London, 189-193.
3. Kerr G. T., 1969, Journal of Catalysis, 15, 200-205.
4. Левинбук М.И., А. А. Мелинг, В.И. Зубер, Ж. Я. Смородинская, М.Л. Павлов, 2008, Разработка новых каталитических систем как возможная алтернатива модернизации реакторно-регенераторного блока установок каталитического крекинга, Журнал „Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний”, №8, 9-15.
5. Смирнов В.К., И.К. Николаева, К.А. Сергеевич, Б.О. Василевич, 2009, Способ получения высококремнистого цеолита типа Y, Патент России №2374178.
6. Mumpton F.A., 1960, Clinoptilolite redefined. Amer. Miner.,v.45, №3/4, 351-369.
7. Комаров В.С., Л.П. Ширинская, Л.А. Меерсон, Н.А. Акулич, 1981, Доклады АН БССР, том. XXV, №3, 13-18.