

ПОЛУЧАВАНЕ НА ЗЕОЛИТ L

Ив. Пейчев, Ив. Петров, Т. Михалев

Университет „Проф. д-р Ас. Златаров”

8010 Бургас, България, e-mail: peichev.ivan@gmail.com

Катедра „Технология на материалите и материалознание”

OBTAINING OF ZEOLITE L

Iv Peychev, Ivan Petrov, T. Mihalev

Prof. Dr. Ass. Zlatarov University

8010 Burgas, Bulgaria, e-mail: peichev.ivan@gmail.com

Department Material Science

ABSTRACT

The object of this research work is the synthesis and characterization of zeolite type L (LTL). The aim of the work is to develop suitable formulations for obtaining zeolite L; to select appropriate methods for its synthesis, to study the conditions for obtaining zeolite L, in laboratory conditions, to explore and define the main crystalline phases of the synthesized material, to characterize the basic properties of the resulting material.

To obtain a zeolite L is chosen method of hydrothermal synthesis. The hydrothermal synthesis of zeolite L, comprising the following steps: pre-processing of the raw materials used in the hydrothermal synthesis autoclave reactor, washing and activation of the resultant zeolite.

Feedstock to produce zeolite L used pure chemical reagents. Method hydrothermal synthesis are synthesized five zeolite composition (at 170 ° C, pressure 6-8 atm. Within 48 hours in autoclave reactor). In the methods of the IR spectra, XRD and SEM was studied the structure of the obtained synthetic product, and the results were compared with those of Commercial zeolite KL. It was found that the synthetic product (Zeolite L), has proven structure of Zeolite L.

Key words: *Zeolite L, synthetics zeolites, sol-gel, structure of zeolite, synthesis of zeolite*

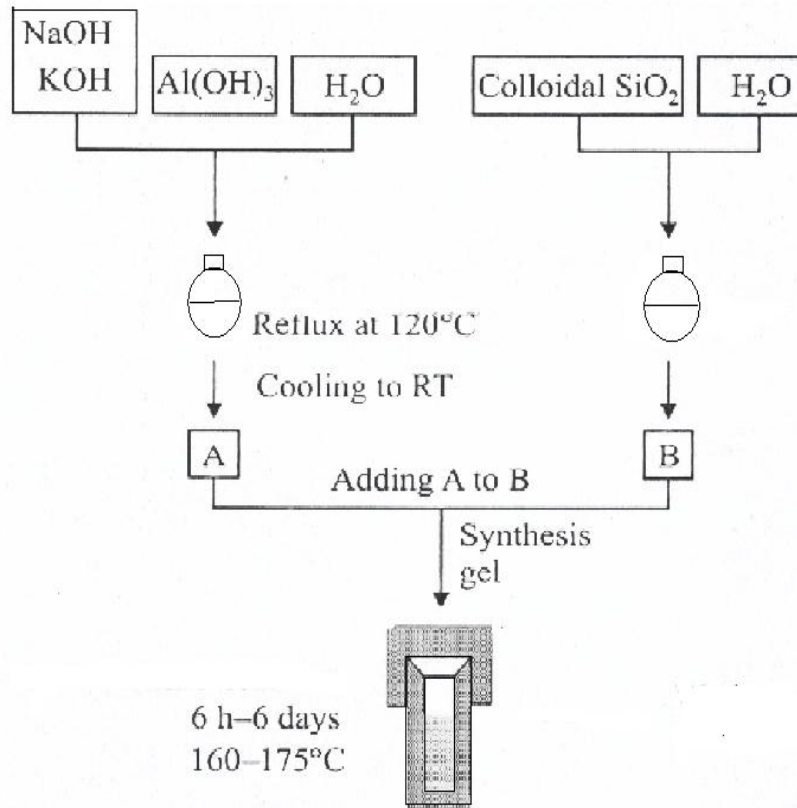
В сравнение с природните зеолити, синтетичните зеолити имат значителни предимства като: еднородност на фазовия състав, висока степен на чистота, еднакъв размер на порите и по-добри йонообменни свойства. По настоящем са синтезирани нови композиции и структури (около 206) с уникални физико-химични свойства, които разширяват обхвата и приложението на зеолитите /1-5/.

Обект на настоящата научна работа е синтезиране и охарактеризиране на зеолит тип L (LTL). Целта на работа е: да се разработят подходящи състави за получаване на зеолит L; да се подбере подходяща методика за неговото синтезиране; да се изучат условията за получаване на зеолит L, в лабораторни условия; да се изследват и определят основните кристални фази на синтезирания материал; да се охарактеризират основните свойства на получения материал.

За получаване на зеолит L се избра методът на зол гелната технология. Това включва следните етапи: предварителна подготовка на изходни работни разтвори; окончателна подготовка на изгоден гел, хидротермален синтез в автоклавен реактор; промиване и активиране на получения зеолит /6-14/.

Като изходни суровини за получаване на зеолит L се използват чисти химични реактиви: натриев хидроксид (NaOH), пелети, Merck, чистота > 99 %; калиев хидроксид (KOH) пелети, Merck, чистота > 86 %; алуминиев хидроксид Al(OH)₃ – Merck – 65% Al₂O₃; колоиден SiO₂ (Ludox HS-40, 40% SiO₂) и дейонизирана вода. Формулата на изходните материали на зеолита е 2.99 K₂O-3.01 Na₂O – 1.00 Al₂O₃ - 10.70 SiO₂ - 67H₂O.

На фиг. 1 е показана работната схема за получаване на зеолит L.



Фиг. 1. Работна схема за получаване на зеолит L

За целта се подготвя изходен гел, който се приготвя от два работни разтвора както следва:

Разтвор А: 15.5 g NaOH и 15.5 g KOH се разтварят в 50 ml дейонизирана вода, като към тях се прибавя 17.80 g Al(OH)₃. Този разтвор се хомогенизира с рефлукс в продължение на три часа при температура 120°C. Следва охлаждане до стайна температура.

Разтвор В: 150.25 g колоиден SiO₂ се разтваря в 99.0 ml дейонизирана вода. Разтвора се хомогенизира в продължение на един час при стайна температура.

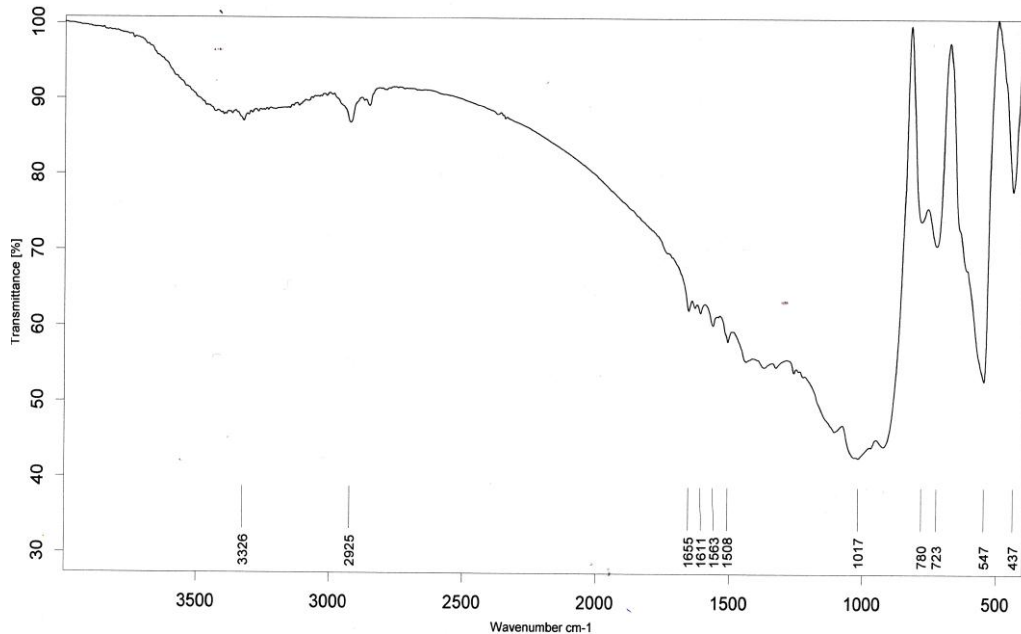
За приготвяне на окончателния изходен гел, разтвор А се внася внимателно в разтвор В, при постоянно разбъркване. Изходният гел се хомогенизира 60 min на стайна температура, след което се прехвърля в тefлонов съд и се подлага на термична обработка в автоклавен режим на температура 170°C в продължение на 48 часа.

Следва окончателната обработка на зеолита. Този етап при синтез на зеолитите е изключително отговорен и включва промиване, изсушаване и активиране на кристализирания продукт. Промиването се провежда с дейонизирана вода с цел да се премахне излишното количество на натриеви съединения, нереагирани при синтез на основната кристална маса. На практика това става с многократно промиване с загрята до 90°C дейонизирана вода при непрекъснато хомогенизиране на суспензията. След всяко промиване следва центрофугиране. Това продължава до тогава докато се постигне понижение до pH 7-8 на системата. Целта на тази операция е да се „освободят“ каналите и порите на зеолита /3-7/.

Сушенето на промитите зеолити се извършва във вакуум сушилен шкаф при 90°C в продължение на 12 часа, като зеолитът е нанесен на тънък пласт в стъклен съд. Активирането на зеолита се извършва, чрез термообработка с цел окончателно премахване

на водата от зеолита. Това става в муфелна пещ при температура 550-600°C с времетраене до 2 часа. Всяко отклонение от технологичните параметри води до понижаване крайните качества на зеолитите.

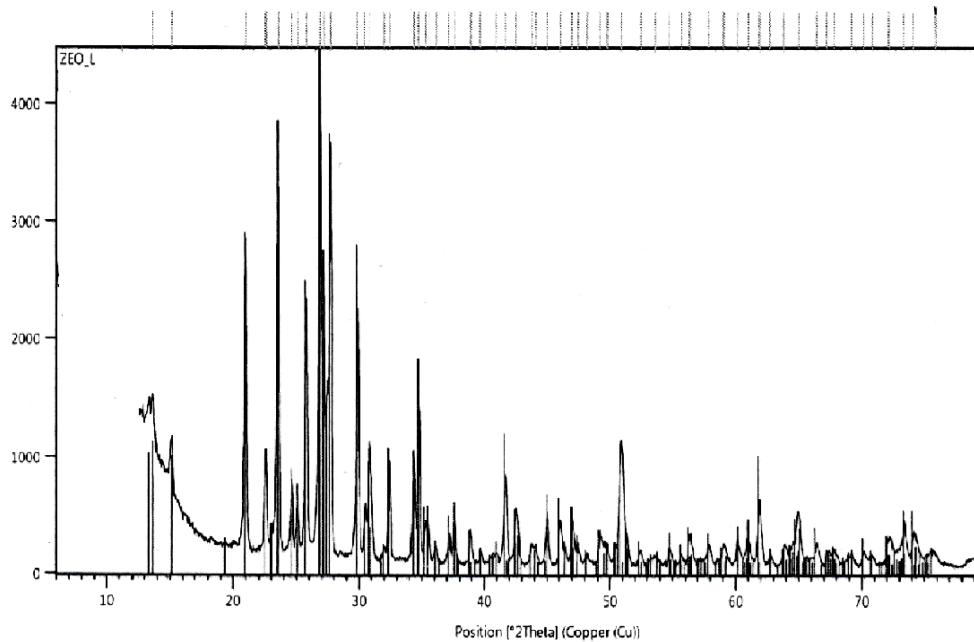
По методите на IR spectra, XRD и SEM е изследвана структурата на получения синтетичен продукт, като резултатите са сравнени с тези на Commercial Zeolite KL.



Фиг. 2. IR спектър на зеолит L получен по метода на зол-гелната технология

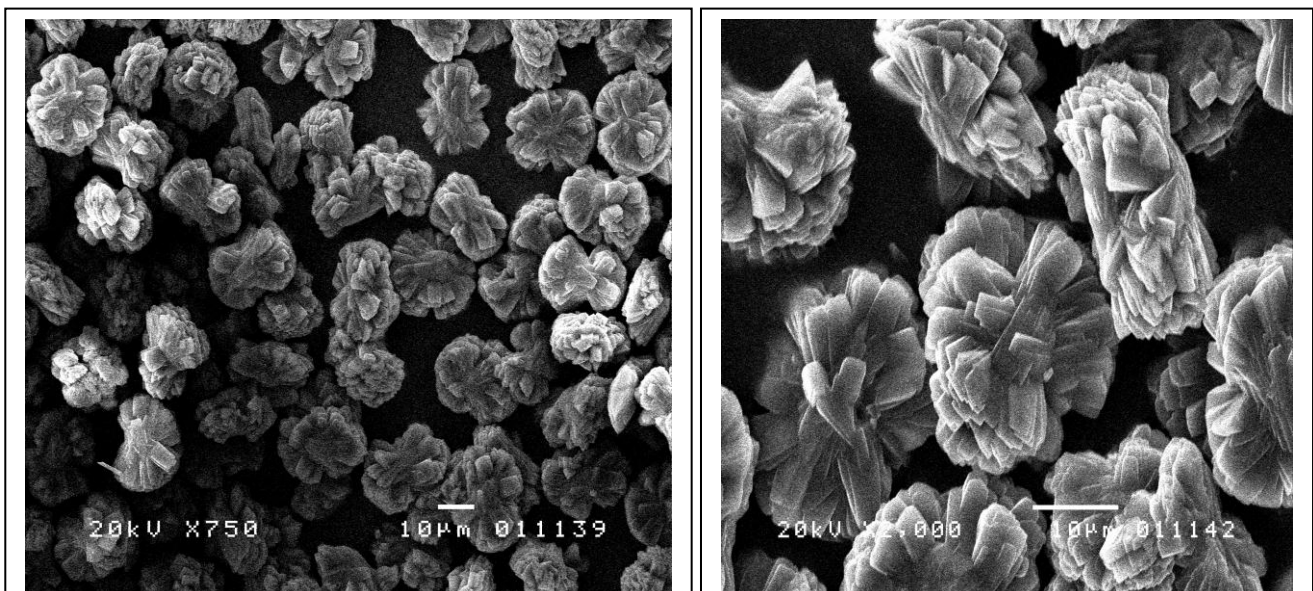
На фигура 2 са показано изследване на IR спектроскопия на зеолит L, получен по зол-гелната технология. Ясно се вижда, че синтезия зеолит има IR вибрационните честоти съпоставими с тези на същия, получен по класическия хидротермалния метод [10]. До 780cm^{-1} , се забелязват вибрационните честоти, на зеолитообразуващите групи Al-O. На лявата част на IR spectra не се забелязват пикове, които характеризират зеолитната вода. От експериментално получения IR спектър се доказва формирания зеолит, поради съвпадение на IR вълни при 723, 547 и 437cm^{-1} със спектъра на зеолит L получен по класическия хидротермален метод.

На фигура 3 са показани дифрактограмите на зеолит L получен по зол-гелната технология.. Ясно се вижда, че продукта получен по зол-гелната технология не съдържа допълнителни кристални фази. Това е в резултат от това, че той е получен от чисти изходни суровини.



Фиг.3. Зеолит , получен по зол-гелната технология

На фигура 4 са показани фотографии на извършена сканираща електронна микроскопия на синтезирания зеолит L по зол-гелната технология. Ясно се виждат получените сравнително големи кристалните образувания които са с форма на дискове и с еднакви размери 15-20 μm . Отделните кристали са формирани от множество фини листовидни кристални образувания.



Фиг. 4. SEM на Зеолит L получен по зол-гелната технология

Проведените изследвания от научната работа дават основание да се направят следните по-важни изводи:

- Изследвана е възможност за получаване на синтетичен зеолит L с формула $2.99 \text{ K}_2\text{O}-3.01 \text{ Na}_2 \text{ O}-1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3-10.70 \text{ SiO}_2-67\text{H}_2\text{O}$, по метода на зол-гелната

технология. Получен е продукт с доказана структура на зеолит L, което се потвърди от проведените изследвания чрез XRD, IR и SEM.

- Разработена е технология за получаване на зеолит L по метода на зол-гелната технология включваща: получаване на два зол-гелни разтвора (при температури до 120°C с рефлукс с непрекъснато интензивно хомогенизиране), синтезиране в автоклавен режим при температура 170°C с времетраене 48 часа и окончателна обработка (промиване, изсушаване и активиране) на зеолита.
- По методите на IR, XRD и SEM е изследвана структурата на получения синтетичен продукт. Установено е, че: синтетичния продукт получен по зол-гелната технология е с по-чиста кристална фаза в сравнение с този получен по хидротермален път; получените кристални образувания са еднакви и с размери 15-20 µm; единичните кристали са дискове които са формирани от множество фини листовидни образувания.

Литература

1. Breck DW (1974) Zeolite Molecular Sieves. Wiley, New York; b) Baerlocher C, Meier WM, Olson DH (2001) Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier.
2. Calzaferri G, Bruhwiler D, Megelski S, Pfenniger M, Pauchard M, Hennessy B, Maas H, Devaux A, Graf U, 2000, Solid State Sciences **2**: 421
3. Georgiev, D.B. Bogdanov, Y. Hristov, I. Markovska, Synthesis of NaA Zeolite from Natural Kaolinite, Oxidation Communications 34, No 4, 2011, 812–819.
4. D. Georgiev, 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.
5. Georgiev D., B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, Y. Hristov, Synthetic Zeolites - Structure, Classification, Current Trends in Zeolite Synthesis. (Review). Int. Scientific Conf., Stara Zagora, 4-5 June 2009, v. 7, p. 1-5.
6. 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.
7. 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.
8. Ko YS, Chang SH, Ahn WS (2001) Stud Surf Sci Catal **135**: 279
9. Meier, W. M.; Olson, D. H., Atlas of Zeolites Structure Types; 2nd Ed.; Butterworth and Co 1987.
10. Megelski S, Calzaferri G (2001) Adv Funct Mater **11**: 277 [15]
11. Robson H, Lillerud KP Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Elsevier, 2001.
12. Ha K, Park JS, Oh KS, Zhou YS, Chun YS, Lee YJ, Yoon KB Microporous Mesoporous Mater **72**, 9, 2004.
13. <http://www.iza-structure.org/databases/>
14. Verduijn JP US Patent 5 491 119, 1996.