

UOT 549.543.422.8.620.181.4

TƏBİİ XAMMAL ƏSASINDA SEOLİTLƏRİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

A.M.Əliyev, Ü.Ə.Məmmədova, X.R. Səmədov, Ə.Ə.Sarıcanov

AMEA-nın M.F.Nağıyev ad. Kimya Problemləri İnstitutu
e-mail: itpcht@ilan.ab.az

Təbii xammal əsasında hidrotermal metodu ilə analsim, mordenit, NaP, ZSM-5, P-C seolitləri sintez edilmişdir. Sintez zamanı quruluş əmələ qədirici üzvi kation olaraq qələvi mühitdə 1,4 butandioldan istifadə olunmuşdur. Seolitlərin sintezi üçün optimal şərait müəyyənləşdirilmişdir. Sintez olunmuş yüksək silisiumlu (mordenit, ZSM-5) və təbii seolitlərin (mordenit, klinoptilolit) H-formalarının katalitik aktivlikləri sirkə turşusunun etil spirti ilə efirləşməsi reaksiyasında öyrənilmişdir.

Açar sözlər: seolitlərin sintezi, efirləşmə reaksiyası, etil asetat

Seolitlər bir çox sənaye sahələrində, o cümlədən kimya və neft kimyası sahəsində sorbent, doldurucu, katalizator, iondəyişdirici, silikat sahəsində isə xammal kimi geniş tətbiq olunurlar [1-3].

Bunları nəzərə alaraq çox dəqiq sorbsiya və kataliz proseslərində tətbiq olunan seolitlərin yüksək kimyəvi və faza təmizliyi ilə alınması aktual məsələlərdən biridir.

Təqdim olunan iş, seçilmiş zəncin ehtiyatı olan təbii mineral xammallar (kaolinit, vulkan külü) və silikagel əsasında yüksək kristallikliyə malik seolitlərin sintezinə həsr olunmuşdur.

Belə ki, yuxarıda qeyd olunan təbii xammallar əsasında hidrotermal sintez metodu ilə analsim, NaP, P-C, mordenit, ZSM-5 tipli seolitlər sintez edilmişdir. Seolitlərin sintezi üçün: Analsim (pH=13, T=180°C, τ=96 saat); P-C (pH=11; T=180°C; τ=144 saat); NaP (pH=12, T=180°C, τ= 144 saat); mordenit (pH=11; T=170°C; τ=144 saat); ZSM-5 (pH=10; T=200°C; τ=144 saat) optimal şəraitlər tapılmışdır. Sintez edilmiş seolitlərin silikat modulları mordenit üçün $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=\alpha=16$, ZSM-5 üçün isə $\alpha=56$ təşkil etmişdir.

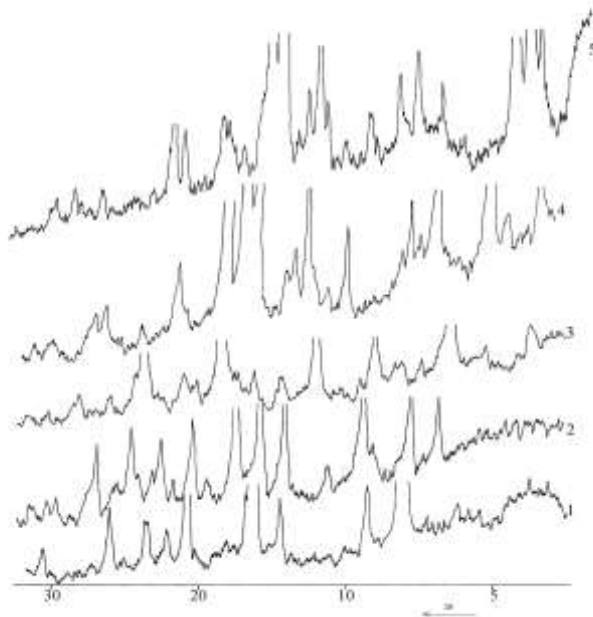
Sintez zamanı alınmış nümunələrin analizi rentgenspektral (RSA - markası SRM-18), rentgenfaza (RFA - DRON-2.0, CuK- α şüalanması, Ni-filtr, I=2MA, V=36kV) və diferensial-termiki (DTA - F. Paulik, C. Paulik, L.Erdey sistemində Q-derivatoqraf) analiz metodları ilə aparılmışdır. Alınmış nəticələr ədəbiyyatdan məlum olan nəticələrlə müqayisə edilmişdir [1, 4-6].

Rentgenfaza analizi ilə müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş seolitlərin rentgenoqrafik xarakteristikaları (intensivlik - d, Å): 1. analsim – 80-5.67, 100-3.427, 80-2.93, 50-2.693, 50-2.51; 2. P-C – 80-5.64, 100-3.44, 45-2.93; 3. NaP – 80-7.08, 100-3.14, 50-2.65; 4. mordenit – 70-9.02, 70-3.97, 100-3.45, 60-3.37; 5. ZSM-5 – 80-11.36, 100-3.84, 100-3.74, 80-3.62, təşkil edir və ədəbiyyatda olan nəticələrə uyğundur [6] (şək.1).

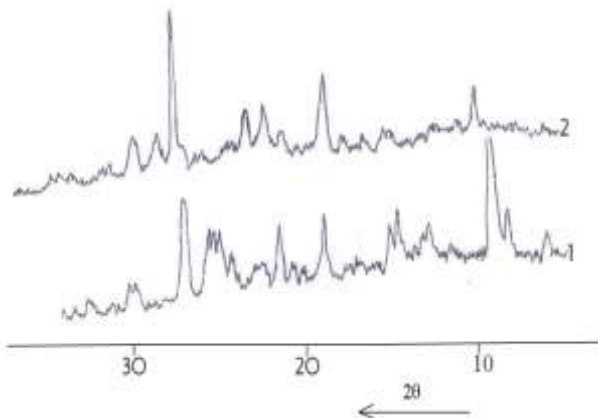
Sintez edilmiş seolitlərin kristallik fazası 95-100%-dir. Eyni zamanda təbii Azərbaycan Respublikasının yataqlarından götürülmüş mordenit və klinoptilolit tipli seolitlərin rentgenoqrafik xarakteristikaları analoji olaraq bunlardır: 1. mordenit - 35-13.6, 100-9.02, 40-4.52, 80-3.39, 50-3.22 ($\alpha=9.6$); 2. klinoptilolit - 100-9.00, 42-3.96, 65-3.34 ($\alpha=8.68$) (şək.2). Təbii seolitlərdə kristallik seolit fazası 78-85% təşkil edir.

Sintez olunmuş seolitlərin (mordenit və ZSM-5) derivatoqramları çəkilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, ZSM-5 və mordenit tipli seolitlər üçün derivatoqramlarda endo- və ekzoefektlər müşahidə olunur. Endoeffekt 70-355°C temperatur intervalında müşahidə edilir (maksimum 170-190°C-də), bu da seolitnin tərkibində olan suyun ayrılmasını göstərir.

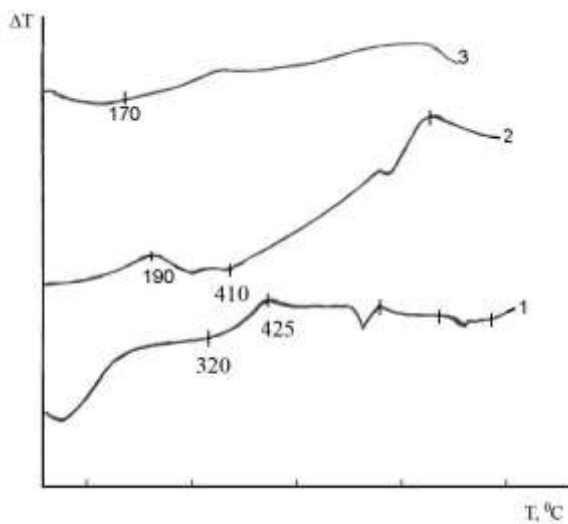
Lakim mordenit seolitində isə 360-500°C temperatur intervalında (maksimum 410°C-də) ekzoefekt müşahidə olunur, bu isə orqanik kationunun parçalanması ilə əlaqələndirilir. Hər iki seolit üçün ümumi kütlənin itkisi 4.11 - 10.5% təşkil edir (şək.3).



Şək.1. Sintez edilmiş seolitlərin rentgenoqrafik xarakteristikaları: 1. analsim; 2. P-C; 3. NaP; 4. mordenit; 5. ZSM-5.



Şək.2. Təbii seolitlərin rentgenoqrafik xarakteristikaları: 1. mordenit; 2. klinoptilolit

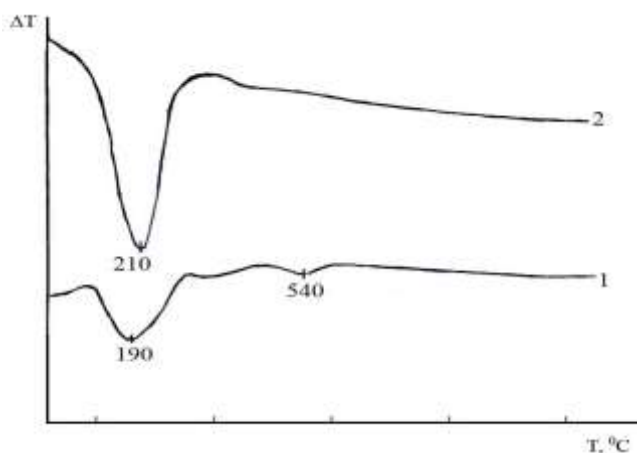


Şək.3. Sintez olunmuş seolitlərin DTA-əyriləri: 1. analsim; 2. mordenit; 3. ZSM-5.

Analım tipli seolitın derivatoqramında isə iki endo- və bir ekzoeffektlər müşahidə olunur. Birinci endoeffekt 50–415°C temperatur intervalında (maksimum 150°C-də) müşahidə olunur, bu da seolitın tərkibində olan suyun və orqanik kationun ayrılmasını göstərir. Ekzoeffekt isə 415–450°C (maksimum 425°C-də) orqanik kationun parçalanması zamanı əmələ qəlir. İkinci endoeffekt 600–680°C temperatur intervalında müşahidə olunur. Bu isə OH-gruplarının ayrılması ilə izah edilir. Ümumi

kütlə faizinin itkisi təmiz analım üçün – 8.8% təşkil edir (şək.3).

Təbii mordenit seoliti üçün dərin bir endoeffekt (maksimum 210°C), klinoptilolit tipli seolit üçün isə iki endoeffekt (biri maksimum 190°C, ikincisi isə zəif 540°C) müşahidə olunur. Bu da seolitlərin dehidratlaşması ilə əlaqələndirilir. Suyun əsas çıxımı təbii seolitlərdə 500–600°C temperatur intervalında 10–12% təşkil edir (şək.4).



Şək.4. Təbii seolitlərin DTA-ayrılırları:
1. klinoptilolit; 2. mordenit.

Sintez olunmuş yüksək silisiumlu mordenit və ZSM-5 tipli seolitlərlə yanaşı təbii seolitlərin (mordenit və klinoptilolit) H-forma nümunələri sirkə turşusunun (ST) etil spirti (ES) ilə efirləşməsi reaksiyasında katalitik xassələri öyrənilmişdir. Seolitlərin H-formalarını almaq üçün ilkin seolitlərin Na-formaları 120°C temperaturda 5 saat qurudulmuş, sonra isə 85–90°C temperaturda 0.5N HCl və 1N NH₄Cl məhlulu ilə 1 saat müddətində mübadilə üsulu ilə işlənmişdir. Bu nümunələr Cl⁻ ionlarından yuyulmuş, ardıcıl olaraq qurudularaq (80–

120°C, 5 saat), 450°C (4 saat), 550°C temperaturda (3 saat) termiki közərdilmişdir.

Sintez edilmiş H-formalı seolit nümunələrinin katalitik aktivlikləri stasionar sistemdə, atmosfer təzyiqində, tərpnəməz katalizator təbəqəsində ST-nun ES ilə efirləşmə reaksiyasında 140–250°C temperatur intervalında, reagentlərin mol nisbəti ST:ES=λ=1:1, 5.0 saat⁻¹ həcmi sürət şəraitində, qaz daşıyıcısı olmadan aparılmışdır. Təcrübələrin aparılma metodikası, ilkin reagentlərin və reaksiya məhsullarının analizi [7-8] işlərdə göstərilmişdir.

Müxtəlif temperaturda H-formalı seolitlərin üzərində buxar fazada ST-nun ES ilə efirləşməsi

(A-çıxım: C (1); C₂H₅OC₂H₅(2); C₂H₄(3); S - CH₃COOC₂H₅ görə seçiciliyi;
X - ES-nin konversiyası; λ=1:1; V=5.0 saat⁻¹)

Katalizator	T, °C	A, %			X, %	S, %
		1	2	3		
H-Klpt*	180	75.9	2.7	2.9	81.5	93.1
	200	78.4	4.5	3.2	86.1	91.1
	250	81.5	6.7	4.1	92.3	88.3
H-Mt*	140	82.7	-	-	82.7	100
	180	78.7	6.5	0.4	85.6	92.1
H-Ms**	140	83.8	-	-	83.8	100
	180	80.4	3.4	0.3	84.1	95.6
H-ZSM-5s**	140	82.9	1.8	0.2	84.9	97.6
	180	78.6	4.3	0.6	83.5	93.8

t* - təbii, s** - sintez olunmuş seolit nümunələridir

Cədvəldən görünür ki, təbii və sintez olunmuş H-mordenit və ZSM-5 seolit nümunələrində etil asetatın (EA) çıxımı daha çox aşağı temperaturda (140°C), lakin təbii klinoptilolit nümunəsində isə yüksək temperaturda (200-250°C) müşahidə olunur.

Belə ki, H-mordenit və H-ZSM-5 tipli seolit nümunələrində EA çıxımı 82-84%, prosesin selektivliyi EA görə isə 97-100% olduğu halda, H-K1p seoliti üçün bu göstəricilər uyğun olaraq 78-82 və 88-91% təşkil edir.

Təbii və sintez olunmuş seolit nümunələrinin müqaisəli katalitik xassələrindən görünür ki, təbii seolit nümunələrində dietil efirinin çıxımı yüksək temperaturda nəzərə çarpacaq dərəcədə çoxdur (cədvələ bax).

Beləliklə təbii xammallar əsasında alınmış seolit nümunələri yüksək kristallik və faza təmizliyinə malik olmaqla efirləşmə reaksiyasında yüksək aktivlik göstərirlər.

ƏDƏBİYYAT

1. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. /Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: «Наука» 1970. С.116-119.
2. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. /Под ред. академика Х.М.Миначева М.: «Мир». 1985. С.223-302.
3. Нефедов Б.К., Алексеева Т.В., Конавальчиков Л.Д. //Химия и технология топлив и масел. 1983. №7. С.42-45.
4. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.:Госкомиздат. 1957. С.389.
5. Treacy M.M.J., Higgins J.B. / Elsevier. Amsterdam-Shannon-Tokyo and etc., 2001. P. 234.
6. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: «Мир» 1976. С.372.
7. Əliyev A.M., Əlixanova Z.A., Sarıcanov Ə.Ə. // Kimya problemləri. 2008. №3.S.547.
8. Алиев А.М., Сарыджанов А.А., Мамедова У.А., Шпурова С.Ф. // Химические проблемы 2010. №1. С.30.

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.М.Алиев, У.А. Мамедова, Х.Р. Самедов, А.А. Сарыджанов

На основе природного сырья гидротермальным методом были синтезированны цеолиты типа анальцим, мordenит, NaP, P-C, ZSM-5 с использованием структурообразующего органического катиона 1,4 бутандиола в щелочной среде. Найденны оптимальные условия синтеза цеолитов, изучены их физико-химические (рентгенографические, рентгеноспектральные и дериватографические) и каталитические (H-формы) свойства, в сравнении с природными цеолитами (мordenит, клиноптилолит), в реакции этерификации уксусной кислоты этиловым спиртом.

SYNTHESIS OF ZEOLITES ON THE BASIS OF NATURAL RAW MATERIAL AND THE STUDY OF THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

A.M.Aliyev, U.A.Mamedova, Kh.R.Samedov, A.A.Sarijanov

On the basis of the natural raw material by the hydrothermal method there have been synthesized zeolites analsim, mordenit, P-C, NaP, ZSM-5, under alkaline conditions with the use of organic cation 1,4 butandiol. Optimal conditions for the syntesis of zeolites have been identified, their physico-chemical and catalytic (H-form) properties studied in vapor phase eterification of acetic acid with ethanol. Their catalytic properties have been compared with the catalytic properties of natural zeolites.