

О. С. БАНАХ

ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНОГО ЦЕОЛІТУ ТИПУ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИТ*

Дослідження методів синтезу молекулярних сит та їх впровадження для цілей селективної адсорбції відкривають широкі перспективи в розвитку адсорбції. Молекулярні сита завоювали визнання як найефективніші осушувачі газів та рідин, особливо в області малих відносних концентрацій вологи: вони в 7—10 разів ефективніші за силікагель. За їх допомогою можна добитися більшої глибини осушки, ніж хімічними методами (10). Широко починають впроваджуватись молекулярні сита в переробку нафти, для підвищення октанового числа бензину, хроматографічного розділення сумішей газів та рідин і одержання чистих вуглеводів (1), для вловлювання цінних домішок у попутних і відхідних газах (етилен, пропілен, ацетилен тощо), для поліпшення якостей трансформаторних масел (8) і т. д. Цей далеко не повний перелік областей застосування молекулярних сит ставить завдання синтезу різноманітних видів цих адсорбентів з різною кристалічною структурою, зокрема розміром вхідних «вікон». Рентгеноструктурним аналізом доведено, що основною структурною одиницею молекулярних сит типу А та типу Х, які найширше використовуються, є кубооктаедр (гептапаралеледр), який утворюється при зрізуванні вершин октаедра гранями куба; кубооктаедри складені з елементарних тетраедрів SiO_4^{-4} та AlO_4^{-5} (5). Основна відмінність між цеолітами (молекулярними ситами) полягає в тому, як з'єднуються кубооктаедри, утворюючи просторову сітку. Цеоліти типу А з'єднуються чотиричленими кисневими мостиками (у формі чотиригранної призми) і утворюють примітивну кубічну структуру. В молекулярних ситах типу Х основні структурні одиниці (кубооктаедри) об'єднуються між собою через шестичлени кисневі мостики (у формі шестигранної призми) і утворюють просторову сітку, яка нагадує структуру алмазу (4). Внаслідок неодинакового способу поєднання кубооктаедрів молекулярні сита типу А мають діаметр вхідних вікон порядку 3—5 Å, а сита типу Х — 10—13 Å. При ізоморфному заміщенні частини атомів кремнію на Al в елементарних тетраедрах утворений надлишковий негативний заряд аніона AlO_4^{-5} компенсується іонами Na^+ або Ca^{++} , які займають місце у вхідних «вікнах» цеолітів. Обміном цих катіонів модифікують молекулярні сита.

Численні дослідження синтетичних цеолітів, проведені Р. Баррером та його школою, загальновідомі (2). Оpubліковані результати синтезу молекулярних сит у Радянському Союзі (6, 9, 11). Результати С. П. Жданова та М. М. Бунтаря показують, що цеоліти кристалізуються

* Науковий керівник — доц. Т. М. Полонський.

в основному з гелів, у яких є співвідношення $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ (тип А) та $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 15$ (тип Х). Але цеоліти типу Х можуть кристалізуватися з різних гелів, маючи склад кристалів, дуже залежний від співвідношення $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ у вихідному розчині та через це — неодинакові сорбційні властивості (7).

У даній роботі було вивчено вплив тривалості нагрівання гелів, концентрацій вихідних речовин та дії надлишку катіонів Na^+ при невисоких температурах на вихід цеоліту.

Для роботи виготовлялися розчини силікату натрію, виходячи з $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ЧДА», та алюмінату натрію, який виготовляли взаємодією металічного Al (кваліфікація «ХЧ») з розчином лугу NaOH з таким розрахунком, щоб одержати 0,5-молярний розчин в перерахунку на Al_2O_3 . Для усунення гідролізу при зберіганні до одержаного розчину алюмінату додавали надлишок лугу, щоб одержати співвідношення $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$.

З метою вияснення можливості одержання кристалів цеоліту при невисоких температурах (100°C) нагрівали у термостаті суміші розчину NaAlO_2 , порошку кремнезему SiO_2 та надлишку (50%) лугу. Суміш закладали в ампули, збовтували протягом години на механічній мішалці та ставили в термостат на кристалізацію. При дводобовому нагріванні нам не вдалося одержати кристалічного осаду. Розглядаючи краплі суспензії в поляризаційному мікроскопі при максимальному збільшенні, спостерігаємо аморфний осад, очевидно, кремнекислоти, яка не кристалізувалася в наших умовах.

Інші результати одержані, якщо виходити з розчинів Na_2SiO_3 та NaAlO_2 і надлишку лугу. При змішуванні концентрованих розчинів (0,5—1,0 N) силікату та алюмінату натрію випадає осад зразу і кількість його зростає в міру додавання одного реагента до взятої кількості другого. При цьому, очевидно, утворений осад захоплює з собою певну кількість речовини, яка міститься в надлишку. Ясно, що склад такого геля, який потім йшов на кристалізацію, міг бути неоднорідний. Щоб уникнути цього, ми підбирали трохи нижчі концентрації вихідних речовин, щоби при змішуванні потрібних кількостей Na_2SiO_3 і NaAlO_2 осад випадав не зразу. Це досягається при концентраціях порядку 0,1 M. Після півгодинного збовтування вмісту із запайними ампулами їх вносили на кристалізацію при 100°C .

Попередніми дослідями встановлено, що з таких розчинів осад викристалізовується повільно (через 2—3 доби) і випадає невелика кількість кристалів. Тому в дальшому досліді проводили так, що одержували спочатку некристалічний осад у момент змішування реагуючих речовин, переносили його в ампули, запаювали і старанно збовтували одержаний гель в апараті для змішування. Через півгодини нагрівали осад у термостаті до повної кристалізації, кінець якої визначали по утворенню нестійкої суспензії, яка при струшуванні ампули швидко осідала, а під мікроскопом не спостерігалася аморфна маса.

На відміну від викристалізованого алюмосилікату, аморфний гель давав значну опалесценцію і не осідав, а під мікроскопом спостерігався об'ємистий аморфний осад. Згідно з результатами робіт Р. Баррера та ін. (3) надлишок катіонів Na^+ (з лугу) прискорює кристалізацію. Враховуючи це, ми одержали дані дослідів, які зведено в таблицю I. Ми виходили з різних початкових концентрацій NaAlO_2 та Na_2SiO_3 , але підбирали такі кількості розчинів, щоб співвідношення у них $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 =$

Таблиця 1

Залежність часу кристалізації цеоліту при співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$
з різних концентрацій при додаванні й без додавання луку

Концент- рація вихід- ного роз- чину NaAlO_2	Взято NaAlO_2 для кристалізації		Концентрація вихідного розчину Na_2SiO_3	Взято Na_2SiO_3 для кристалізації		Час повної кристалізації	
	розчину	мілі- молів		розчину	мілі- молів	без до- давання NaOH	з дода- ванням 5 мілімо- лів NaOH
(М)	(мл)		(М)	(мл)		(год.)	(год.)
0,50	4,7	2,35	0,1710	6,87	1,175	14	2
0,25	9,4	2,35	0,1710	6,87	1,175	23	4
0,25	9,4	2,35	0,0855	13,74	1,175	57	5
0,50	4,7	2,35	0,0855	13,74	1,175	23	4
0,167	14,1	2,35	0,1710	6,87	1,175	50	5
0,167	14,1	2,35	0,0855	13,74	1,175	66	12
0,25	9,4	2,35	0,0570	20,61	1,175	63	9
0,167	14,1	2,35	0,0570	20,61	1,175	> 70	> 14

Таблиця 2

Залежність часу кристалізації цеоліту
від різних співвідношень $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$

Взято для кристалізації				Співвідношення		Час повної криста- лізації	Над- ли- шок NaOH	Співвід- ношення $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	Час пов- ної криста- лізації
0,5-М NaAlO_2		0,25-М Na_2SiO_3		$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$				
розчину	чистого	розчину	чистого						
(мл)	(м-моль)	(мл)	(м-моль)			год.	м-моль		год.
9,0	4,50	4,50	1,13	0,50	5,00	3	9,35	13,40	3
8,0	4,00	4,57	1,14	0,57	4,50	3	8,35	11,80	3
7,0	3,50	4,67	1,17	0,67	3,98	6	7,45	10,38	6
6,0	3,00	4,80	1,20	0,80	3,50	6	6,55	8,96	7
5,0	2,50	6,25	1,56	1,25	2,60	4	6,35	6,66	2
5,0	2,50	7,50	1,88	1,50	2,33	5	6,70	5,91	2
5,0	2,50	8,75	2,19	1,75	2,14	5	7,25	5,85	1
5,0	2,50	10,00	2,50	2,00	2,00	8	7,90	5,20	1

= 1 : 1. Паралельно ставили ампули з тими ж гелями, але додавали ще надлишок (5 мілімолів) NaOH , що зменшило час кристалізації у 5—10 разів. Крім цього, ми визначали тривалість кристалізації гелю з різними співвідношеннями $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ при наявності лише тих катіонів Na^+ , які є у вихідних розчинах, а також при додаванні надлишку луку, в ре-

зультаті чого у гелях створювалися різні співвідношення $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$. Дані цих дослідів зведені в таблиці 2.

З одержаних даних видно, що при взаємодії розведених розчинів NaAlO_2 та Na_2SiO_3 викристалізовується при 100°C цеоліт значно пізніше, ніж із концентрованих гелів. При співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ час кристалізації набагато зменшується від додавання надлишку NaOH . У випадку трикратного надлишку лугу час кристалізації цеоліту із $0,1\text{—}0,5\text{ M}$ розчинів алюмінату й силікату зменшується в декілька разів.

При різних співвідношеннях $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ у вихідних гелях час кристалізації цеоліту значно менший, ніж для співвідношення $1 : 1$. Виявляється, що для співвідношення $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ навіть при трикратному надлишку лугу час кристалізації не знижувався. Це, на нашу думку, зв'язане з тим, що у таких гелях без додавання надлишку NaOH уже була відносно велика кількість катіонів Na^+ , які прискорюють кристалізацію в розчині алюмінату, що виготовлявся з двократним надлишком. При співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ у розчині алюмосилікату була менша відносна кількість лугу (відповідно й Na^+), тому додавання його сприяє кристалізації.

ВИСНОВКИ

1. Кристалізація цеоліту при 100°C відбувається легше з концентрованих розчинів NaAlO_2 та Na_2SiO_3 . Для однакового співвідношення $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ у гелях час кристалізації різко зменшується від додавання надлишку NaOH .
2. При різних співвідношеннях $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ надлишок лугу прискорює кристалізацію цеоліту лише в гелях з високим вмістом кремнезему.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андреев Ю. К., Кельцев Н. В., Старовойтова А. Ф., Торочешников Н. С. V Всесоюзная конф. по колл. химии. Изд. АН СССР, М., 145, 1962.
2. Bagger R. M. J. Chem. Soc., 1948, 2158.
3. Bagger R. M., Bultitude F. W., Meier W. M., J. Chem. Soc., 1959, 195.
4. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд. АН СССР, М., 44, 1961.
5. Дубинин М. М. Синтетические цеолиты. Изд. АН СССР, М., 87, 1962.
6. Жданов С. П., Бунтарь Н. Н. Синтетические цеолиты. Изд. АН СССР, М., 1962.
7. Жданов С. П., Бунтарь Н. Н. ДАН СССР, 147, 1118, 1962.
8. Кельцев Н. В., Назаров Б. Г., Торочешников Н. С. Хим. и технол. топлив и масел, 1962, № 6, 7—11.
9. Мирский Я. В., Митрофанов М. Г., Попков Б. П., Болотова Л. Т., Межлумова А. И. Синтетические цеолиты. Изд. АН СССР, М., 1962.
10. Николина В. Я., Неймарк И. Е., Пионтковская М. А. Успехи химии, 29, 1089, 1960.
11. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Синтетические цеолиты. Изд. АН СССР, М., 1962.

О. С. БАНАХ

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ТИПА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

Резюме

В данной работе исследована зависимость продолжительности нагревания гелей при получении цеолитов от концентраций исходных растворов силиката и алюмината натрия, а также от действия избытка щелочи.

Показано, что при использовании разбавленных растворов Na_2SiO_3 и NaAlO_2 порядка 0,1 М осадок, выпадающий несколько минут спустя после смешивания этих растворов, очень медленно кристаллизуется при 100°C (через 2—3 суток).

Кристаллизация проводилась в запаянных ампулах. Время окончания ее устанавливалось после образования неустойчивой суспензии, быстро осаждающейся, а под микроскопом вместо аморфной массы уже наблюдались кристаллы цеолита.

Показано, что при соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ в гелях, полученных взаимодействием растворов NaSiO_3 и NaAlO_2 , время полной кристаллизации значительно уменьшается с прибавлением 3-кратного избытка NaOH по сравнению с теми же гелями, не содержащими такого избытка щелочи.

При кристаллизации гелей алюмосиликатов с различными значениями соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в пределах 0,5—2,0 время кристаллизации заметно увеличивается с возрастанием относительного количества SiO_2 в геле, уменьшаясь от прибавления избытка NaOH.