

Мамедова Г.А., Насирли Г.Ф., Алиев Т.А.  
(Нахчыванское отделение Национальной Академии Наук Азербайджана  
Институт природных ресурсов, Нахчыван, Азербайджан)

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТА LTA НА ПРИРОДНОЙ ОСНОВЕ**

Цеолит LTA (Linde Type A) играет важную роль в области науки о цеолитах. Цеолит LTA, также известный как A, принадлежит к семейству алюмосиликатных молекулярных сит. Основные строительные единицы цеолита LTA – это содалитовые клетки, которые связаны четырехчленными кольцами, образующими трехмерную сеть. Эти клетки состоят из центральных полостей диаметром 11.4 Å, соединенных между собой восьмикольцевыми отверстиями с апертурой 4.1 Å, образуя таким образом открытый цеолитовый каркас с большим объемом пустот (47 %).

В научной литературе нет никаких сведений о кристаллизации цеолитов, а также цеолита LTA на основе природных минеральных ресурсов Нахчывана.

Разработка научных основ синтеза и областей существования цеолитов, также осуществление кристаллизации на основе местного минерального сырья является в настоящее время одним из важных направлений фундаментальных исследований. Проведение исследований в области синтеза цеолитов на основе природных минералов является перспективной и актуальной задачей современности.

В недалекой перспективе усовершенствование методов синтеза цеолитных структур, выдвижение новых систем в синтезе будет способствовать открытию новых путей для создания более дешевых, эффективных катализаторов, адсорбентов.

В исследованиях в качестве исходных компонентов использовали глину галлуазитового состава из Пиригельского месторождения, который отличался фазовой чистотой. В качестве исходного обсидиана был использован образец из вершины Гапыджык Ордубадского района.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори, изготовленных из нержавеющей стали марки 45MNFT, объемом 18 см<sup>3</sup> и коэффициентом заполнения  $F = 0,8$ . Эксперименты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания

градиента температуры  $\Delta T = 0$  и без перемешивания реакционной массы. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:10.

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита типа LTA изучались в температурном интервале 80-150°C, соотношение исходных компонентов галлуазита (Г) и обсидиана (О) Г:О=1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1, с концентрацией термального раствора NaOH, варьирующей в диапазоне 5-30%, в течение 10-100 часов. Синтез цеолита LTA проводили в присутствии структурообразующего агента – гидроскида тетраметиламмония (ТМАОН).

Оптимальными условиями синтеза цеолита LTA со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой оказались: температура – 100±10°C, Г:О=1:1, концентрация термального раствора NaOH – 10-15%, время обработки – 20 часов.

Идентификацию цеолитовых фаз выполняли методами рентгенофазового, элементного, дериватографического и ИК-спектроскопического анализов.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» ( $\text{CuK}_{\alpha}$ ,  $2\theta$ , 20-80°). ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре «Nicolette IS-10» в области частот 400-5000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного прессы «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовали в таблетки диаметром 1 мм. Термические исследования были проведены на дериватографе NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0757-M в динамическом режиме при значениях температуры 20-1000°C. Элементный анализ проводили в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator – Oxford instrument».

Рентгенограмма синтезированного LTA цеолита представлена на рисунке 1.

Согласно рентгенофазовому анализу, полученный цеолит LTA кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки  $a = 11.919 \text{ \AA}$ . Брэгговские отражения  $2\theta$  синтезированного LTA цеолита соответствуют значениям 7.49°, 10.54°, 12.93° и 16.65°

На рисунке 2 представлена дериватограмма синтезированного цеолита LTA.

Термогравиметрический анализ показал эндотермическую потерю массы из-за дегидратации. Потеря массы цеолита LTA хорошо согласуется с другими литературными данными. При 400°C большая часть дегидратации была завершена. Образец также содержал небольшое количество поверхностной и цеолитной воды, заметное

при потере массы ниже 180°C. Вторая ступень с меньшим наклоном наблюдалась между 200 и 360°C (потеря массы 2.88 мас %). Полная потеря воды составила около 20.47 мас %.

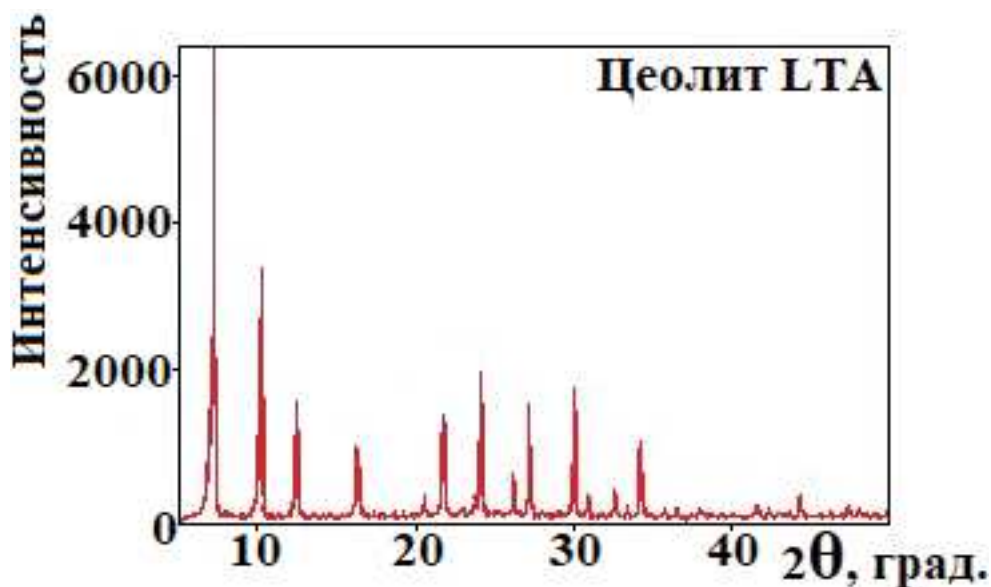


Рис. 1. Дифрактограмма цеолита LTA со 100 % степенью кристалличности

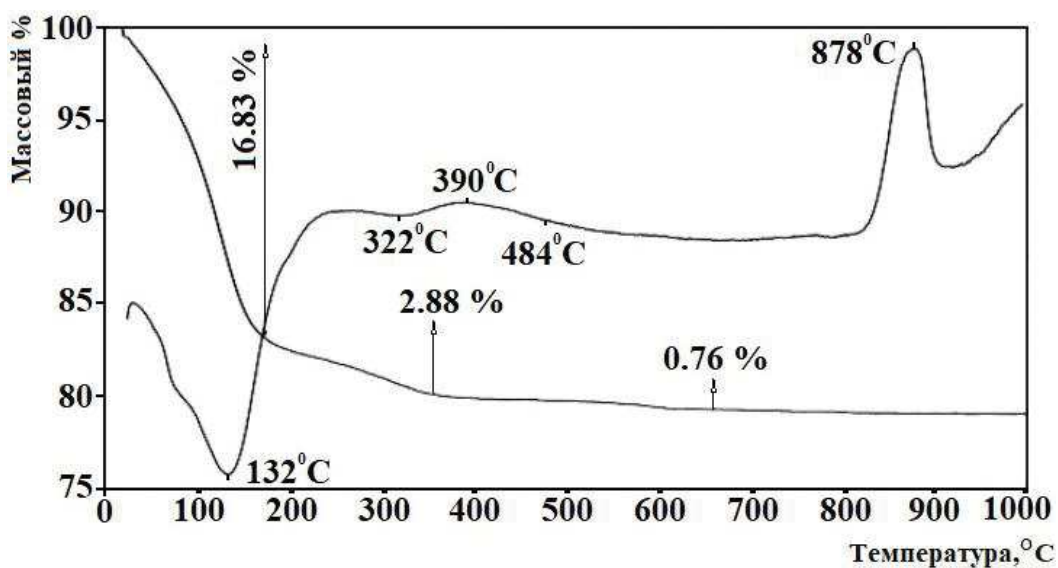


Рис. 2. Дериватограмма синтезированного цеолита LTA

Цеолит LTA обычно показывает экзотермический пик при температуре около 900°C из-за образования аморфного алюмосиликата в результате разрушения структуры цеолита и его последующей перекристаллизации в новую фазу. Синтезированный же нами цеолит LTA был стабилен до 800°C. В температурном

интервале 800-920°C с максимумом 878°C, он перекристаллизовался в структуру типа  $\beta$ -кристобалита.

На рисунке 3 представлен ИК-спектр цеолита LTA в диапазоне 4000-400  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения в диапазоне частот 250-1400  $\text{см}^{-1}$  соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов.

Для цеолитов характерны два типа колебаний: 1 – колебания, характеризующие первичные структурные единицы –  $\text{TO}_4$ , где Т – катионы  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ;

2 – колебания  $\text{TO}_4$ -тетраэдров по внешним связям.

К первому типу колебаний относятся антисимметричные, симметричные и деформационные колебания Т–О связей в области 1250-950, 720-650, 500-420  $\text{см}^{-1}$ . Ко второму типу колебаний относятся антисимметричные, симметричные колебания внешних связей и колебания двойных цепочек в области 1150-1050, 820-750, 650-500  $\text{см}^{-1}$ . С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне 3100-3700  $\text{см}^{-1}$ , 1600-1660  $\text{см}^{-1}$  – полоса деформационных колебаний молекул воды.

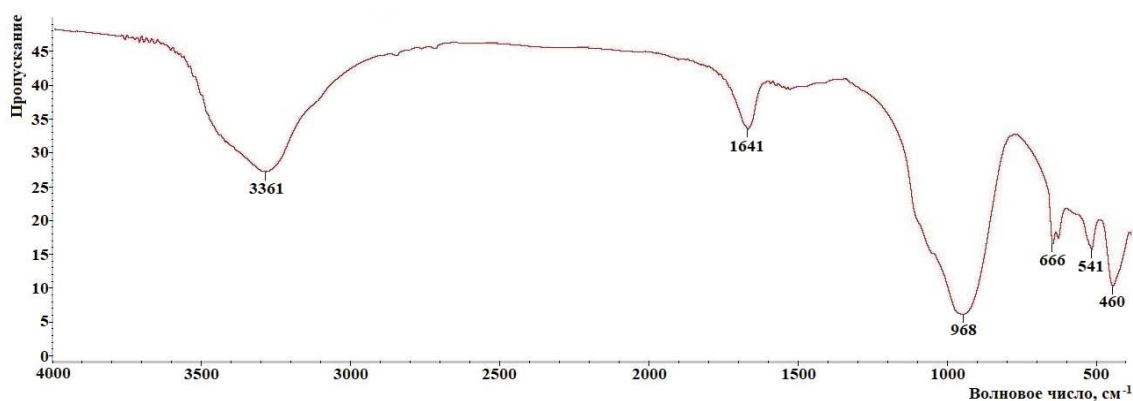


Рис. 3. ИК-спектр синтезированного LTA цеолита со 100 % степенью кристалличности

Соответственному синтезированному нами цеолиту полосы 968, 666 и 460  $\text{см}^{-1}$ , относятся к асимметричному валентному колебанию внутреннего тетраэдра, симметричному валентному колебанию и изгибных колебаний связей Т–О в тетраэдрах  $\text{TO}_4$ , соответственно. Полоса 541  $\text{см}^{-1}$  обусловлена  $d_{4r}$ , который является основной вторичной структурной единицей в цеолите LTA, а полоса 1641  $\text{см}^{-1}$  приписывается колебаниям изгиба группы ОН в адсорбированной воде. Наконец, типичная растягивающаяся широкая полоса воды присутствует около 3361  $\text{см}^{-1}$ .