

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»



**ВСЕРОССИЙСКИЙ КОНКУРС
НАУЧНЫХ, ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
И ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ
СТУДЕНЧЕСКИХ НАУЧНЫХ ОБЩЕСТВ**

**СБОРНИК НАУЧНЫХ РАБОТ
ПОБЕДИТЕЛЕЙ КОНКУРСА**

Часть II

Казань
Издательство КНИТУ
2012

Всероссийский конкурс научных, образовательных и инновационных проектов студенческих научных обществ: сборник научных работ победителей конкурса. Ч. II / М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2012. – 280 с.

ISBN 978-5-7882-1304-0

Содержание сборника отражает основные результаты исследований аспирантов в рамках научных, образовательных и инновационных проектов.

Подготовлен к печати при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках гос. контракта № 12.741.11.0065 от 4 мая 2012 г.

Ответственные редакторы:

д-р хим. наук, проф. *Е.Н. Черезова*

канд. хим. наук, доц. *В.Ф. Шкодич*

канд. техн. наук, доц. *С.В. Наумов*

Материалы сборника печатаются в авторской редакции

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО LTA ЦЕОЛИТА ИЗ МЕТАКАОЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МЕХАНОХИМИИ

Жидкова Анна Борисовна

*Ивановский государственный химико-технологический
университет*

ВВЕДЕНИЕ

Традиционным методом синтеза цеолитов является гидротермальная кристаллизация из растворов, гелей или зелей соединений кремния, алюминия и натрия [1-3]. Тип цеолита определяется соотношением Na:Al:Si, температурным режимом синтеза и типом структуро-управляющего агента (structure directing agent – SDA). В качестве SDA используют органические темпранты с соответствующей пространственной структурой.

Другим распространенным способом получения цеолитов является их синтез из метаксаолина, в котором соотношение Si:Al=1:1, отвечает силикатному модулю в LTA цеолите. Гидротермальная кристаллизация в щелочном растворе определяет дальнейший ход процесса [4, 5]. Для кристаллизации используют раствор гидроксида и алюмината натрия. Процесс осуществляют в несколько стадий при различной концентрации NaOH. Фазовый состав будет определяться концентрацией и температурой на стадии кристаллизации.

Недостатками этих способов являются высокая чувствительность к концентрации реагентов и температуре, существенная длительность процесса, а также образование большого количества сточных вод.

M.E Davis и J.L. Anthony [2, 3] провели анализ термодинамики и кинетики синтеза цеолитов. Они выявили основные отличия в процессе синтеза цеолиты по сравнению с традиционным ковалентным синтезом. Каркас цеолита формируется из тетраэдров TO_4 (где T – атомы Si, Al и др.), и основными типами связей в процессе агрегации являются слабые ионные, гидрофобные и водородные взаимодействия. Эти связи кинетически обратимы в отличие от сильных ковалентных. Другим важным фактором является вклад энтальпии и энтропии в значение энергии Гиббса. Если в случае ковалентного синтеза обычно доминирует H , то при синтезе цеолитов вклады ΔH и ΔS сравнимы. Следовательно, успех синтеза

цеолита заданной структуры будет определяться кинетическими факторами, в частности, условиями синтеза. Это позволяет предположить, что возможен механохимический синтез (МХС) цеолитов в мельницах-активаторах. Преимущество МХС – использование сухих смесей, что позволяет минимизировать количество жидкой фазы во всем процессе синтеза [7]. Методом МХС было получено большое количество различных неорганических соединений сложного состава [7, 8]. Однако сведений о МХС цеолитов не обнаружено.

В работе [8] сообщается о МХС цеолитов типа NaA из гидроксидов алюминия и натрия, гидрокремнегеля и силиката натрия. Однако и этот метод чувствителен к режиму синтеза. Кроме того, образец содержит большое количество содалита, что ухудшает качество продукта.

Перспективной, на наш взгляд, представляется возможность МХС цеолитов из каолинового сырья в мельницах с ударно-сдвиговым характером нагружения. Эти мельницы обеспечивают не столько диспергирование частиц, сколько деформационное перемешивание на кластерном уровне, что позволяет в ряде случаев изменить направление твердофазного синтеза.

Итак, целью настоящей работы является исследование процесса МХС ЛТА цеолита из каолинового сырья в сухих смесях с использованием в качестве активатора ролико-кольцевой вибромельницы.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Экспериментальная часть

1.1. Сырье и материалы

Для синтеза цеолита был использован коммерческий каолин марки П-2 (Prosco Resursy, Украина). Содержание фазы каолинита составляло 97,7 мас.%. Метакаолин получали прокаливанием каолина при температуре 700 °С в течение 4 часов по реакции:

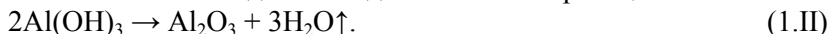


Метакаолин представлял собой аморфный порошок белого цвета.

В работе был использован коммерческий гидроксид натрия (Каустик, Россия) в виде чешуек. Содержание NaOH составляло 99,5 мас.

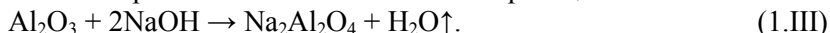
Для получения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовали коммерческий гидроксид

алюминия (РусAl, Россия). Гидроксид алюминия содержал 98,8 мас.% гиббсита. Гидроксид алюминия при прокаливании при температуре 550 °С в течение 4 часов дает оксид алюминия по реакции:



γ - Al_2O_3 представлял собой аморфный рыхлый порошок белого цвета.

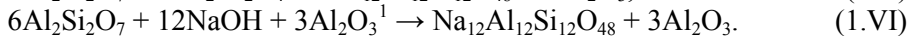
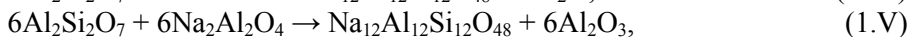
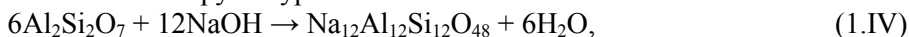
Алюминат натрия синтезировали из твердых NaOH и Al_2O_3 при прокаливании при 500 °С в течение 1 часа по реакции:



Алюминат натрия представлял собой кристаллический порошок белого цвета. Методика получения алюмината натрия описана в статье [10].

1.2. Приготовление цеолита

Для расчета состава смеси для синтеза LTA цеолита использовали брутто-уравнения:



Для синтеза цеолита исходные ингредиенты брали в молярных соотношениях, соответствующих реакциям (1.IV-1.VI). Для проведения механической химической активации (МХА) использовали вибрационную ролико-кольцевую мельницу VM-4 (Чехия). Диаметр мелющей камеры 98 мм, внутренний объем камеры 0,302 л. Частота колебаний 930 мин⁻¹, амплитуда 10 мм. Энергетическая напряженность 10,2 кВт/кг. Указанная энергия включает только “чистую” энергию, которая подводится мелющими телами непосредственно к порошку [11] и позволяет корректно оценить энергетическую эффективность МХА, т.к. исключены затраты энергии, которые зависят только от конструктивного совершенства мельницы [12]. Время МХА варьировалось от 1 до 15 мин.

После МХА в смесь добавляли воду и перемешивали до получения однородной пластичной пасты. Оптимальное содержание воды составляло от 25 до 30 мас.% и контролировалось по глубине погружения конуса. Методика определения оптимальной формовочной влажности описана в работах [13, 14]. На поршневом

¹ В этой смеси Al_2O_3 вводился в избытке по отношению к стехиометрии реакции (IV) синтеза LTA цеолита, а именно, 50 мол.%.

экструдере из пасты формовали гранулы диаметром $3\pm 0,1$ мм. Гранулы сушили при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Термическую обработку (ТО) гранул проводили при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

1.3. Методы анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, Ni-фильтр). Межплоскостные расстояния рассчитывали по уравнению дифракции:

$$\lambda = 2d \sin\theta, \quad (1.1)$$

где λ – длина волны излучения, d – межплоскостное расстояние, θ – угол дифракции.

Кристаллические фазы на дифрактограммах идентифицировали сравнением межплоскостных расстояний образца с базой данных ASTM. Количество кристаллической фазы LTA цеолита в экспериментальном образце рассчитывали по отношению интегральных интенсивностей образца и эталона.

LTA цеолит относится к кубической сингонии. Параметр a кристаллической решетки рассчитывали по уравнению:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2, \quad (1.2)$$

где h, k, l – индексы Миллера.

ИК-спектры образцов были получены на Avatar 360 FT – IR ESP Spectrometer в диапазоне волновых чисел $4000\text{...}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовились KBr-методом, где отношение количества образца к KBr составляло 1:100.

Атомно-силовую микроскопию (АСМ) проводили на микроскопе Solver 47PRO. АСМ позволяет наблюдать не только внешний вид частиц, но и зафиксировать различные фазы при использовании изображений на фазовом контрасте, что является преимуществом перед SEM.

Структурно-механические свойства формовочных масс измеряли на пластометре с параллельно-смещающейся пластиной конструкции Д.М. Толстого, а полученные данные обрабатывали по уравнению Максвелла–Шведова и Кельвина [14]:

$$\varepsilon' = P/E_1 + P/E_2 \cdot [1 - \exp(E_2\tau/\eta_2)] + (P - P_{k1})/\eta_1, \quad (1.3)$$

где ε' – относительная деформация; P – внешняя нагрузка; τ – время; E_1 – модуль упругости; E_2 – модуль эластичности; η_1 и η_2 –

наибольшая и наименьшая пластические вязкости соответственно; P_{k1} – наименьшее напряжение сдвига.

Реологические свойства формовочных масс определяли по данным ротационной вискозиметрии на приборе Rheotest-2. Полную мощность на течение и мощность на разрушение коагуляционной структуры рассчитывали по полным реологическим кривым [14]. Обработкой экспериментальных данных по уравнению Оствальда–ДеВалле получали константу консистенции η_0 и индекс течения n [14]:

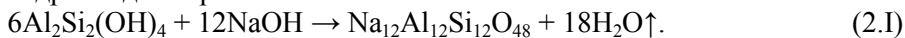
$$P = \eta_0 \gamma^{n+1}, \quad (1.4)$$

где P и γ – напряжение и скорость сдвига соответственно.

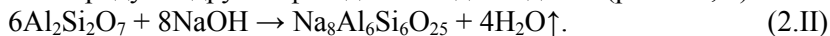
2. Обсуждение результатов

2.1. Механохимическая и термическая обработка смесей для синтеза цеолита

Химическая брутто-формула LTA цеолита имеет вид $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$. Это дает основание предположить возможность МХС цеолита из стехиометрической смеси каолина ($\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$) и гидроксида натрия:



Однако МХА с последующей ТО указанной смеси приводят к образованию нефелина (рис. 2.1, *a*), имеющего то же соотношение Al, Si и Na, что и в цеолите (табл. 2.1). Использование метакаолина ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) в стехиометрической смеси с твердым NaOH дает в качестве конечного продукта другой фельдшпатоид – содалит (рис. 2.1, *б*)



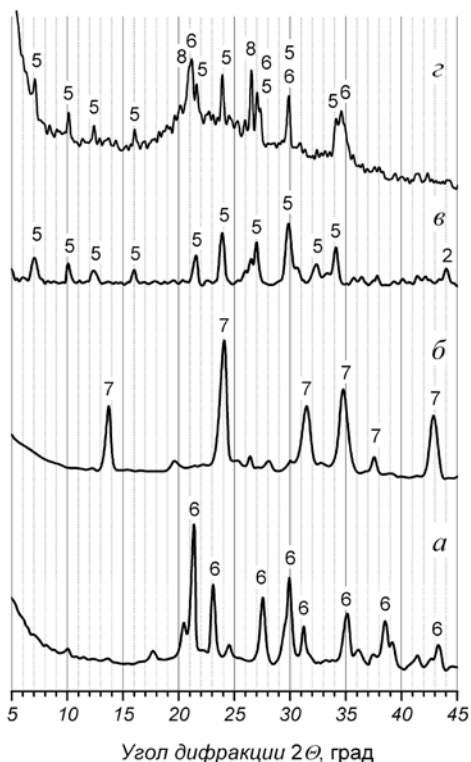


Рис. 2.1.

Дифрактограммы смесей после 5 мин МСА и ТТ (цифры у пиков соответствуют веществам в табл. 1).

a – $\{6\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4 + 12\text{NaOH}\}$ (2.I),

б – $\{6(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7) + 12\text{NaOH}\}$ (1.IV),

в – $\{6(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7) + 6(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4)\}$ (1.V),

з – $\{6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 12\text{NaOH} + 3\text{Al}_2\text{O}_3\}$ после ТО без МХА

Кристаллическая решетка содалита, как и у цеолитов, образована Т-атомами, но не имеет полостей. Мы исследовали стехиометрические сочетания каолина и/или метакаолина с другими соединениями натрия [15]. Показано, что после МХА и ТО образуются фельдшпатоиды различной структуры. Обобщение всех имеющихся данных позволило сделать промежуточные выводы:

– использование в качестве исходного сырья гидратированных ингредиентов после МСА и ТТ приводит к образованию фельдшпатоидов с плотноупакованным мотивом строения;

Таблица 2.1. Параметры кристаллической решетки

№	Вещество	Химическая формула	Сингония	a^* , Å	b^* , Å	c^* , Å
1	Алюминат натрия	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	Кубич.	12,7	–	–
2	Алюминат натрия	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	Тетрагон.	12,4	–	13,4
3	Алюминат натрия	NaAlO_2 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	Орторомб.	5,4	5,2	7,1
4	Оксид алюминия	Al_2O_3	Гексагон.	4,8	–	13,0
5	Цеолит LTA	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ ($6\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2$)	Кубич.	12,3	–	–
6	Нефелин	NaAlSiO_4 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	Гексагон.	10,0	–	8,4
7	Содалит	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{25}$ ($4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)	Кубич.	8,9	–	–
8	Кварц	SiO_2	Гексагон.	4,9	–	5,4

* Значения взяты из базы данных ASTM

– использование в качестве сырья безводного метакаолина после МХА и ТО дает соединения с кубической решеткой, образованной Т-атомами;

– необходимо вещество, которое должно служить SDA для синтеза цеолита, выполняя роль темпланта (стерический фактор).

Эти выводы определили направление дальнейшего исследования

В качестве SDA могут выступать алюминаты натрия. Отметим, что алюминаты натрия используются в других методах синтеза цеолитов [1-5]. Согласно данным таблицы 2.1, некоторые алюминаты натрия имеют параметры решетки, близкие к параметрам решетки LTA цеолита. Действительно, МХС с последующей ТО смеси метакаолина и алюмината натрия позволяют синтезировать цеолит

требуемой структуры (рис. 1, в).

Использование алюмината натрия в готовом виде связано с рядом трудностей. В работе [10] было показано, что алюминат натрия может быть синтезирован непосредственно в мельнице. Поэтому в смесь для синтеза LTA цеолита, состоящую из $Al_2Si_2O_7$ и NaOH, был введен оксид алюминия сверх стехиометрии. Обоснование следующее. Для получения 1 моль LTA цеолита требуется 6 моль Al_2O_3 , который вводится с метакаолином. Тогда избыток $-Al_2O_3$ составит 50 мол.%, или 3 моль. МХА и ТО смеси 6 моль $Al_2Si_2O_7$, 12 моль NaOH и 3 моль $\gamma-Al_2O_3$ позволили синтезировать целевой продукт. Отметим, что при использовании вместо $-Al_2O_3$ гидроксида алюминия конечным продуктом синтеза является содалит, т.к. при взаимодействии NaOH и $Al(OH)_3$ образуется гидроалюминат натрия. Этот факт подтверждает сделанные выше выводы относительно использования гидратированных сырьевых ингредиентов. Таким образом, дальнейшие исследования проводили для смеси $\{6(Al_2Si_2O_7) + 12NaOH + 3(\gamma-Al_2O_3)\}$ (уравнение 1.VI).

Нами был исследован процесс ТО механической смеси $\{6Al_2Si_2O_7 + 12NaOH + 3Al_2O_3\}$ без предварительной МХА. Данные РФА показывают (Рис. 2.1, з), что после прокаливания исходной смеси для синтеза LTA цеолита в образце присутствуют фазы LTA цеолита, нефелина и кварца. На рентгенограммах в интервале углов дифракции $15...40$ град \circ наблюдается сильное гало. Появление гало свидетельствует о присутствии большого количества рентгеноаморфной фазы. Следовательно, только ТО механической смеси без МХА в вибрационной мельнице приводит к образованию фаз нефелина и кварца, из которых не возможен синтез LTA цеолита.

В таблице 2.2 представлены данные изменения содержания кристаллической фазы LTA цеолита от времени МХА смеси в вибрационной мельнице. Содержание кристаллической фазы LTA цеолита сначала повышается с увеличением времени МХА. Максимальное содержание целевого продукта наблюдается при времени МХА в вибрационной мельнице 5...7 мин. Увеличение времени МХА приводит к снижению содержания LTA цеолита.

Другой характер имеют изменения параметра a кристаллической структуры LTA цеолита от времени МХА. С увеличением времени МХА параметр a увеличивается (табл. 2.2).

Небольшое количество образовавшегося LTA цеолита на ранних стадиях МХА объясняется неполным твердофазным

взаимодействием. Это подтверждает значение a параметра, которое меньше значения, приведенного в базе данных ASTM (табл. 2.1). В этом случае формирование кристаллической структуры LTA цеолита не завершено.

Таблица 2.2. Количество кристаллической фазы и параметр a кристаллической решетки LTA цеолита

Время МХА, мин	Количество кристаллической фазы LTA цеолита, мас. %	Параметр a кристаллической решетки LTA цеолита, Å
1	5 ± 1	$12,08 \pm 0,11$
3	40 ± 2	$12,18 \pm 0,09$
5	54 ± 3	$12,32 \pm 0,07$
7	53 ± 3	$12,32 \pm 0,08$
8,5	48 ± 3	$12,33 \pm 0,04$
9,5	43 ± 3	$12,34 \pm 0,09$
11	38 ± 2	$12,37 \pm 0,08$
15	34 ± 2	$12,38 \pm 0,08$

При времени МХА более 7 мин кристаллическая структура синтезируемых продуктов сильно деформируется под действием механического импульса. Эти явления приводят к уменьшению содержания кристаллической фазы LTA цеолита и увеличению размера его элементарной ячейки.

После МХА в течение 5 мин в образце присутствуют алюминаты натрия кубической и тетрагональной сингоний (рис. 2.2, *a*). Присутствующие на дифрактограмме рефлексы LTA цеолита дает цеолит, введенный в систему в качестве затравки. После 15 мин МХА исчезают рефлексы кубического алюмината натрия и появляются рефлексы алюмината натрия орторомбической сингонии (рис. 2.2, *б*). После ТО этих образцов содержание LTA цеолита в смеси после 5 мин МХА выше (рис. 2.2, *в*, *г*). После 15 мин МХА и ТО в системе появляются рефлексы содалита, что, на наш взгляд, связано с присутствием в этой системе орторомбического алюмината натрия, пространственная структура которого существенно отличается от LTA цеолита (табл. 2.1).

Отличия в ходе синтеза в зависимости от времени МХА подтверждается другими методами. Так, данные ИК-спектроскопии показывают (рис. 2.3), что связи, характерные для цеолита образуются

уже на стадии МХА, а последующая ТО способствует пространственному упорядочиванию Т-атомов и «сборке» цеолита. Отметим, что после 15 мин МХА и ТО полосы поглощения имеют меньшую интенсивность и «размыты».

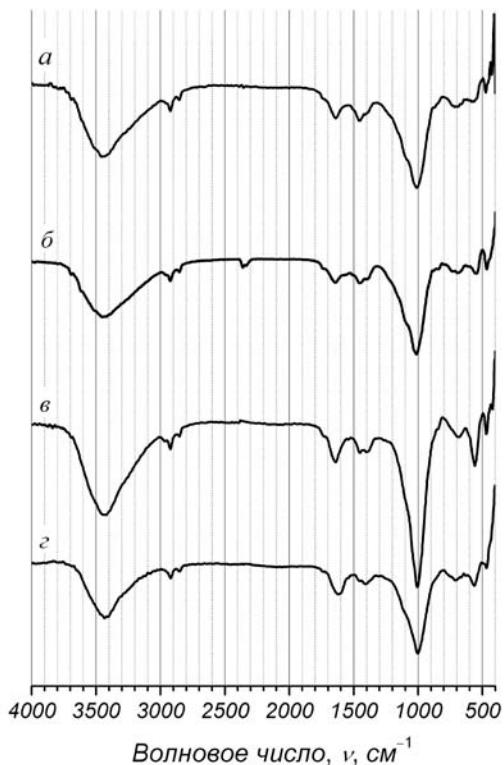


Рис. 2.3. ИК-спектры поглощения смеси $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$ (ур. 1.VI).
a – после 5 мин МХА,
б – после 15 мин МХА,
в – после 5 мин МХА и ТО,
г – после 15 мин МХА и ТО

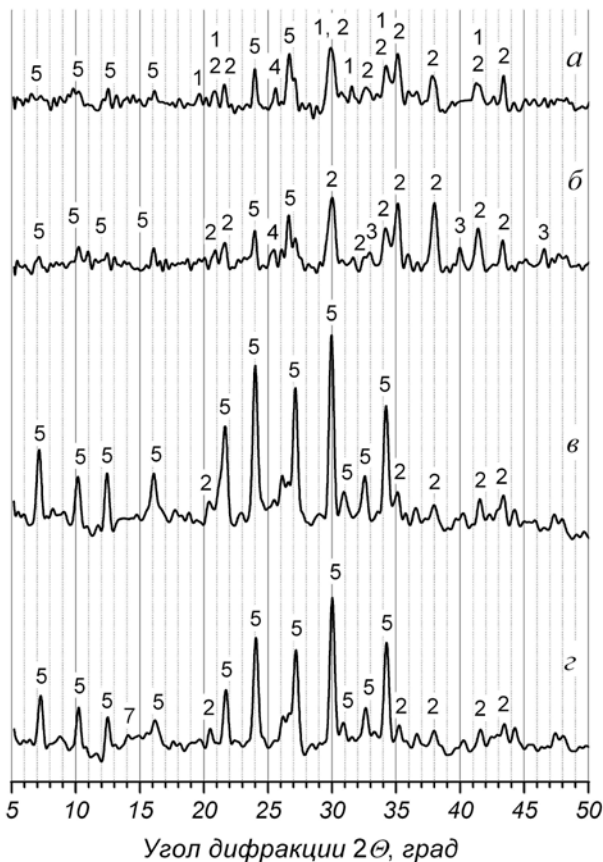


Рис. 2.2.
 Дифрактограммы смеси $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$ (ур. 1.VI).
 а – после 5 мин МХА,
 б – после 15 мин МХА,
 в – после 5 мин МХА и ТО,
 з – после 15 мин МХА и ТО.
 Цифры у пиков соответствуют веществам в табл. 2.1

На топологических АСМ-изображениях смесей с различным временем МХА каких-либо существенных отличий не обнаружено (рис. 2.4, а). Более информативны изображения на фазовом контрасте (рис. 4, б). Так, после 5 мин МХА частицы имеют более четкую окантовку. Это связано, главным образом, с образованием новых фаз. Увеличение времени МХА приводит к размытию границ частиц, что обусловлено как аморфизацией твердой фазы, так и динамическим перемешиванием под действием механической нагрузки.

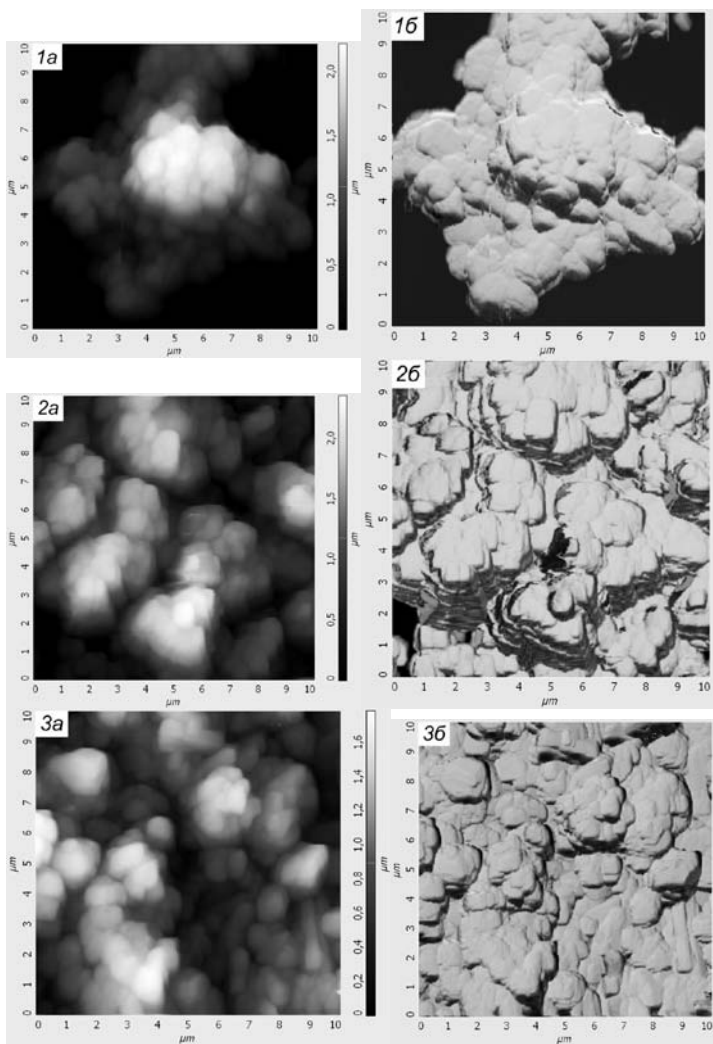


Рис. 2.4. АСМ-изображения смесей $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$ (ур. 1.VI).
 1 – исходная смесь,
 2 – после 5 мин МХА,
 3 – после 15 мин МХА.
 а – топологические изображения,
 б – изображения на фазовом контрасте

На дифрактограммах после МХА появляются характеристические рефлексы алюминатов натрия, которые образуются по реакции (1.III). При небольшом времени МХА в смеси присутствуют алюминаты натрия кубической и тетрагональной сингоний (рис. 2.2, табл. 2.1). Очень важно, что параметры кристаллической решетки этих алюминатов близки параметрам решетки LTA цеолита. Увеличение времени МХА приводит к

образованию орторомбического алюмината натрия, который обладает кристаллической решеткой с меньшими параметрами. Данные ИК-спектроскопии (рис. 2.3) и атомно-силовой микроскопии (рис. 2.4) подтверждают, что при МХА в течение 5 мин твердая фаза имеет достаточно высокую степень кристалличности. МХА в течение 15 мин переводит систему в аморфизированное состояние.

Объединив все эти данные, можно утверждать, что при механической активации в вибрационной мельнице образуются алюминаты натрия и содалитовые ячейки (рис. 2.5, А). В вибрационной ролико-кольцевой мельнице мелющие тела воздействуют на материал посредством удара, совмещенного со сдвигом. Такой характер механического воздействия обеспечивает плотный контакт между частицами твердой фазы. Это приводит к взаимодействию между кристаллами алюмината натрия и содалитовыми ячейками (рис. 2.5, Б).

2.2. Феноменологическая модель синтеза LTA цеолита

Формирование трехмерной структуры цеолита происходит из содалитовых ячеек, которые соединяются между собой через вторичные структурные единицы [16-18]. Способ соединения содалитовых ячеек определяет тип получаемого цеолита. В LTA цеолите содалитовые ячейки соединены между собой через двойные 4-членные кольца (D4R) [16]. В результате получаются полости, образованные 8-членными кольцами.

На стадии ТО происходит формирование конечного продукта синтеза. Продукт, который мы получаем после ТО, зависит от того с каким алюминатом натрия было взаимодействие содалитовой ячейки.

Рассмотрим случай взаимодействия содалитовой ячейки с алюминатом натрия, который имеет кубическую или тетрагональную кристаллическую структуру. Параметры элементарной ячейки LTA цеолита и указанных выше алюминатов натрия близки (табл. 2.1). Поэтому существуют пространственные предпосылки к образованию структуры LTA цеолита. Это хорошо видно на рисунке 5, Б. Следовательно, алюминаты натрия кубической или тетрагональной сингоний могут выступать в роли SDA для «сборки» LTA цеолита. В процессе ТО при повышении температуры увеличивается подвижность Т-атомов. Это приводит к соединению содалитовых ячеек через D4Rs. Результатом этого процесса является образование структуры LTA цеолита (рис. 2.5, В). Эти структуры являются

зародышами для дальнейшего роста кристаллов LTA [19].

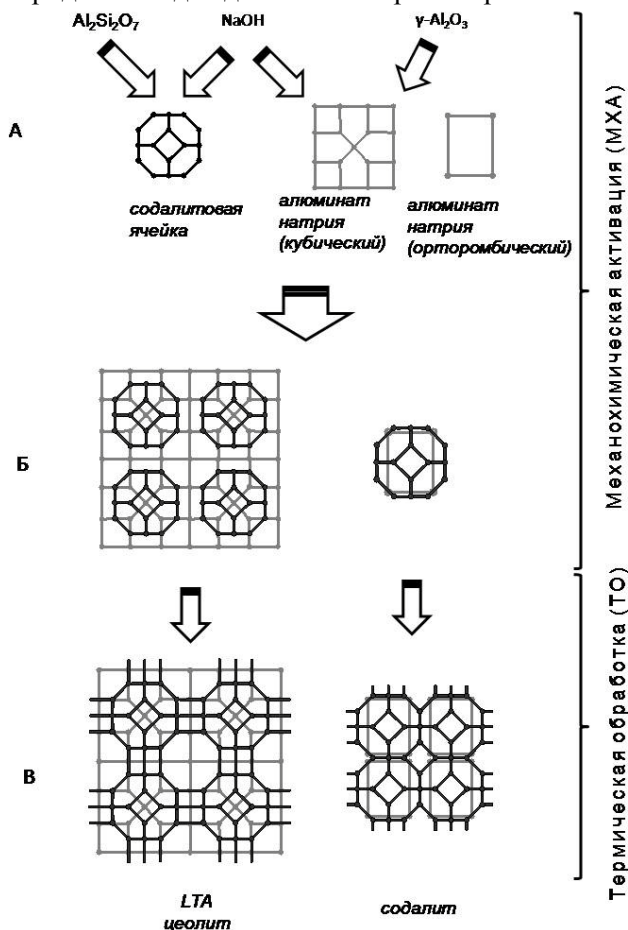


Рис. 2.5.

Феноменологическая модель синтеза LTA цеолита и содалита

Теперь рассмотрим случай взаимодействия содалитовой ячейки с алюминатом натрия, который имеет орторомбическую кристаллическую структуру. Кристалл алюмината натрия с орторомбической решеткой имеет размер меньше, чем LTA цеолит и даже чем содалит (табл. 2.1, рис. 2.5, Б). В этом случае нет никаких пространственных предпосылок для формирования структуры LTA цеолита. Энергетически более выгодным является процесс непосредственного соединения содалитовых ячеек. Соединение содалитовых ячеек через D4Rs становится невозможным. Результатом этого процесса является образование содалита (рис. 2.5, В).

Выше было отмечено, что алюминаты натрия с кубической и тетрагональной решеткой образуются при небольшом (до 7 мин) времени МХА в вибрационной мельнице. Дальнейшее измельчение смеси ведет к появлению орторомбического алюмината натрия. Это объясняет максимальный выход ЛТА цеолита при времени 5...7 мин МХА в вибрационной мельнице (табл. 2.2) и появление в образце содалита после продолжительной обработки смеси в мельнице.

2.3. Экструзионное формование ЛТА цеолитов

Использование поглотителей в насадочных адсорберах предполагает, что они должны представлять собой гранулят. Наиболее производительный и дешевый способ формования керамических масс является экструзия [22]. Однако известно, что далеко не все массы пригодны к экструзионному формованию [23, 24]. Требуется определенное сочетание структурно-механических (СМС) и реологических свойств.

В первую очередь, необходимо, чтобы не было преобладания упругих или пластических деформаций [23]. В одном случае будет наблюдаться хрупкое разрушение экструдата, в другом – пластическое деформирование изделий либо под собственным весом, либо при выполнении с ними последующих технологических операций. Желательно, чтобы соотношение деформаций было близким к равномерному.

Другое важное условие успешного проведения экструзионного формования – достаточно прочная коагуляционная структура (КС) формовочной массы [23]. Это необходимо по следующим причинам. В процессе экструзии в фильере создается давление, достигающее значение 1 МПа [22]. В том случае, если формовочная масса будет иметь малопрочную КС, то под действием внешней нагрузки масса перейдет в режим течения с бингамовской вязкостью.

Таким образом, для успешного формования необходимо, с одной стороны, в достаточной мере развитая пластичность, с другой, – КС, способная без разрушения воспринимать нагрузки, возникающие в фильере в процессе экструзии.

Испытания на пластометре с параллельно-смещающейся пластиной формовочной массы, предназначенной для синтеза цеолита, показывают (табл. 2.3, обр. 1), что система имеет очень низкое значение наибольшей пластической вязкости (0,33 ГПа·с). В сочетании

с достаточно высоким предельным напряжением сдвига P_{kl} это дает неприемлемо высокое значение пластичности Ps (более 74 с^{-1}). Это говорит о том, что пластические деформации в рассматриваемой формовочной массе развиваются с высокой скоростью. Другой отрицательный момент – это очень низкое значение периода релаксации (менее 100 с). В совокупности все эти свойства приводят к тому, что точка, отвечающая этой массе, на диаграмме развития деформаций (рис. 2.6, обр.1) расположена в V-ом структурно-механическом типе (СМТ) и, более того в верхней части этой области. Другими словами, формовочная масса имеет преобладание пластических деформаций, что, как говорилось выше, неприемлемо для успешного экструзионного формования.

Сделанные выводы подтверждают и данные ротационной вискозиметрии (табл. 2.4, обр.1). Прочность КД N составляет всего лишь $1,2 \text{ МВт/м}^3$, а константа консистенции η_0 $14,4 \text{ Пас}^{n+1}$. Таким образом, формовочная масса, состоящая из метаксаолина, гидроксида натрия, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, не пригодна для экструзионного формования по причине излишне развитой пластичности и малопрочной КС.

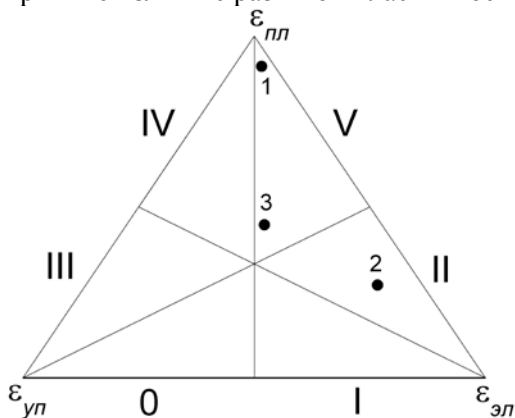


Рис. 2.6. Диаграмма

развития деформаций в формовочной массе, где

- 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,
NaOH, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30% избыток), 10% цеолита NaA ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$);
- 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,
NaOH, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30% избыток), 10% цеолита NaA ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$) и 5% МК;

- 3) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,
NaOH, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (30% избыток), 20% цеолита NaA ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$) и 7% МК.

Таблица 2.3. Структурно-механические свойства формовочных масс

Образец	Структурно-механические константы				Структурно-механические характеристики			Соотношения между деформациями			Структурно-механический тип
	модуль упругости, E_1 , МПа	модуль эластичности, E_2 , МПа	предельное напряжение сдвига, P_{kl} , кПа	наибольшая пластическая вязкость, $\eta \cdot 10^{-9}$, Па·с	пластичность, $P_c \cdot 10^6$, с ⁻¹	эластичность, λ , д.е.	период релаксации, Θ , с	упругие, $\epsilon_{упр}$, %	эластические, $\epsilon_{эл}$, %	пластические, $\epsilon_{пл}$, %	
1) Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , NaOH, γ-Al ₂ O ₃ (30% избыток), 10% цеолита NaA	10,93	5,12	24,99	0,33	74,592	0,681	96	2,83	6,03	91,14	V
2) Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , NaOH, γ-Al ₂ O ₃ (30% избыток), 10% цеолита NaA и 5% МК	15,79	2,44	23,84	5,61	4,24	0,866	2653	9,76	63,11	27,13	II
3) Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , NaOH, γ-Al ₂ O ₃ (30% избыток), 20% цеолита NaA и 7% МК	94,6	80,8	27,7	53,1	0,52	0,539	1218	24,5	29,8	44,8	V

Таблица 2.4. Реологические свойства формовочных масс

№ обр.	Полная мощность на течение N , МВт/м ³	Мощность на разрушение коагуляционной структуры ΔN , МВт/м ³	Константа консистенции η_0 , Па·с	Индекс течения n
1) Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , NaOH, γ -Al ₂ O ₃ (30% избыток), 10% цеолита NaA (Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈)	3,9	1,2	14,4	0,536
2) Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , NaOH, γ -Al ₂ O ₃ (30% избыток), 10% цеолита NaA (Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈) и 5% МК	30,02	11,3	552,0	0,320
3) Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , NaOH, γ -Al ₂ O ₃ (30% избыток), 20% цеолита NaA (Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈) и 7% МК	8,8	3,1	42,2	0,495

Для снижения пластичности может быть использовано введение отошающих добавок [22, 23], например, кварцевый песок, глинозем и т.п. Однако в нашем случае введение каких-либо дополнительных компонентов недопустимо, поскольку это приведет к дисбалансу химического и минералогического состава шихты для синтеза цеолита. Следовательно, этот прием регулирования формовочных свойств в нашем случае неприемлем.

Малопрочная КС приводит не только к переходу течения с малой вязкостью, но и к отжиму жидкой фазы, особенно при формовании через фильеру малого диаметра, например, 3 мм. Для

устранения этих недостатков необходимо использовать полимерные вещества, которые имеют водоудерживающую функцию, а также служат биндерами. В качестве такого вещества может быть рекомендован модифицированный крахмал (МК) [25].

Так, введение в формовочную массу для синтеза цеолитов 5 мас.% МК позволило в 17 раз увеличить значение наибольшей пластичной вязкости η_0 (табл.3.4, обр.2). При сохранении предельного напряжения сдвига P_{kl} примерно на том же уровне пластичность формовочной массы Pc снижается до приемлемой величины $4,248 \text{ с}^{-1}$. Как положительный момент следует отметить увеличение периода релаксации Θ до оптимального значения 2653 с. В совокупности все описанные явления приводят к тому, что в формовочной массе весьма существенно уменьшается доля пластических деформаций в пользу эластических, и точка, соответствующая этой системе перемещается во 2-ой СМТ (рис. 3.10, обр.2). Весь этот набор СМС позволяет говорить об удовлетворительной формуемости.

Улучшение формуемости массы после введения МК подтверждают и данные ротационной вискозиметрии (табл.3.5, обр.2). Так, отмечается рост прочности $K\mathcal{L}$ N в 10 раз. Это может быть связано с образованием пространственной структуры, которую образует модифицированный крахмал в водной среде. Необходимо также отметить уменьшение значения индекса течения до 0,32, что также положительно влияет на качество экструдата. Введение в формовочную массу МК позволило практически исключить отжим жидкой фазы. В свою очередь, это дает возможность увеличить давление в формовочной машине, а, следовательно, в несколько раз увеличить скорость экструзии и производительность формователя.

Увеличение прочности $K\mathcal{C}$ весьма положительно отразилось и на внешнем виде экструдата: гранулы практически не деформируются, а дополнительная смазка из МК позволяет получить экструдат с гладкой поверхностью.

Увеличение содержания МК до 7мас.% приводит к еще к 10-кратному увеличению наибольшей пластической вязкости η_0 (табл.3.4, обр.3). Пластичность Pc , в свою очередь снижается до величины $0,52 \text{ с}^{-1}$. Значение периода релаксации составляет 1218 с. и находится в оптимальном диапазоне, определенном в работах [23, 24]. Соотношение всех структурно-механических констант дает примерно равное соотношение всех видов деформаций, и точка, отвечающая этой формовочной массе лежит в центральной области диаграммы

(рис.3.10, обр.1). Весь набор СМС позволяет утверждать, что данная масса с 7 мас.% МК имеет хорошие формовочные свойства.

Положительную роль в ведении МК подтверждают данные рис. 3.11. Хорошо видно, что добавка полимера позволяет не только увеличить значение эффективной вязкости, но и существенно расширить участок реологической кривой, отвечающей режиму течения с практически неразрушенной КС. Этот момент дает возможность экструдировать в формовочную массу гораздо более широком диапазоне напряжений сдвига. То есть, либо работать при высоких скоростях экструзии, либо использовать фильеры с малым живым сечением, получая изделия с тонкой стенкой.

2.4. Гидротермальная кристаллизация LTA цеолита

По объективным причинам использование МХА–ТО метода не позволяет получить чистую фазу LTA цеолита. После этих операций в гранулах присутствует оксид алюминия, который был введен в избытке (1.VI), и остатки алюмината натрия. Кроме того, длительная ТО может привести к нежелательным твердофазным реакциям с образованием содалита. Увеличение степени кристалличности гранулированного LTA цеолита до 90 ... 95 мас.% может быть достигнуто проведением гидротермальной кристаллизацией в растворе NaOH [21, 21]. На стадии гидротермальной кристаллизации происходит растворение избытка оксида алюминия и алюмината натрия из гранул, а также формируется более совершенная структура цеолита. Использование МХА дает возможность проводить кристаллизацию в одну стадию и в несколько раз сократить продолжительность этой операции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для механохимического синтеза LTA цеолитов необходимо использовать безводные ингредиенты (метакаолин, оксид алюминия, алюминат натрия). Наличие структурной воды в сырьевых компонентах (каолин, гидроксид алюминия, гидроалюминат натрия) дает образование нежелательных содалита или нефелина.

Установлено, что для синтеза LTA цеолитов необходимо присутствие алюминатов натрия кубической или тетрагональной сингоний, параметры решетки которых близки к параметрам решетки цеолита. Эти алюминаты выступают в роли пространственного

управляющего агента. Алуминаты натрия других сингоний с иными параметрами кристаллической решетки ведут к образованию содалита.

Существует оптимальное время МА, которое определяется синтезом алуминатов натрия требуемой кристаллической структуры. Для вибрационной ролико-кольцевой вибромельницы оптимальное время активации составляет 5...7 мин.

Для экструзионного формования масс, предназначенных для последующего синтеза цеолита, рекомендуется использовать в качестве водоудерживающей добавки и добавки биндера модифицированный крахмал в количестве 5...7 мас. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
2. *Anthony J. L., Davis M. E.* Assembly of Zeolites and Crystalline Molecular Sieves // In “Self-Organized Nanoscale Materials” / At Ed. *M. Adachi and D. J. Lockwood.* – N.Y.: Springer Science+Business Media, 2006. – 318 p.
3. *Reinert P., Marler B., Patarin J.* Structure analysis and general characterization of the fluorogallophosphate Mu-2: A new microporous material built from double-four-ring units hosting F⁻ anions // *J. Mater. Sci.* – 2000. – 35(12). – P. 2965-2975.
4. *Chandrasekhar S., Pramada P.N.* (1999) Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin // *J. Por. Mater.* 1999. – 6. – P. 283-297.
5. *Pavlov M.L., Travkina O.S., Basimova R.A., Pavlova I.N., Kutepov B.I.* (2009) Binder-free syntheses of high-performance zeolites A and X from kaolin // *Petrol. Chem.* – 2009. – 49(1). – P. 36-41.
6. *Davis M.E.* Strategies for zeolite synthesis by design // *Studies Surf. Sci. Catal.* – 1995. – 97. – P. 35-44.
7. *Avvakumov E., Senna M., Kosova N.* Soft mechanochemical synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. – N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 220 p.
8. *Baláž P.* Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – 413 p.
9. *Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.* Синтез цеолита NaA с использованием методов механохимии // *Журн. прикл. химии.* – 2003. – Т. 76, вып. 4. – С. 685-686.
10. *Лецев Н.В., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.*

Исследование процесса механохимического синтеза алюминатов натрия в мельнице с ударно-сдвиговым характером нагружения // Изв. вузов, сер. химия и хим. техн-гия. – 2010. – Т. 53, № 11. – С. 81-83.

11. *Хеегн Х.* Изменение свойств твердых тел при механической активации и тонком измельчении // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1988. – № 2, вып. 1. – С. 3-9.

12. *Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.* Процессы измельчения и механохимической активации в технологии оксидной керамики (обзор) // Стекло и керамика. – 2012. – № 2. – С. 29-34.

13. *Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.* Экструзионное формование сорбентов на основе синтетических цеолитов // Стекло и керамика. 2005. – № 9. – С. 21-25.

14. *Прокофьев В.Ю.* Методы измерения реологических свойств паст для экструзии (обзор) // Стекло и керамика. – 2010. – № 4. – С. 22-26.

15. *Прокофьев В.Ю., Жидкова А.Б., Гордина Н.Е.* Рентгенографическое исследование твердофазного синтеза алюмосиликатов натрия со структурой цеолитов // Изв. вузов, сер. химия и хим. техн-гия. – 2010. – Т. 53, № 12. – С. 127-131.

16. *Reed T.B., Breck D.W.* Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – 78(23). – P. 5972-5977.

17. *Delprato F., Delmotte L., Guth J.L., Huve L.* Synthesis of new silica-rich cubic and hexagonal faujasites using crown-etherbased supramolecules as templates // Zeolites. – 1990. – 10(6). – P. 546-552.

18. *Baerlocher Ch., McCusker L.B., Chiappetta R.* Location of the 18-crown-6 template in EMC-2 (EMT) Rietveld refinement of the calcined and as-synthesized forms // Micropor. Mater. – 1994. – 2(4). – P. 269-280.

19. *Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B., Efremov A.M.* Mechanochemical synthesis of granulated LTA zeolite from metakaolin // J. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 47, No 14. – P. 5385-5392.

20. *Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б.* Синтез гранулированных цеолитов со структурой NaA из каолина // Изв. вузов, сер. химия и хим. техн-гия. – 2011. – Т. 54, № 12. – С. 81-84.

21. Пат. РФ 2446101 С1, С01В 39/18. Способ получения синтетического гранулированного цеолита типа А / *Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б., Лещев Н.В.* – Заявл. 18.11.2010. Опубл. 27.03.2012. Бюл. № 9.

22. Extrusion in Ceramics / *Frank Händle (Ed.)* – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – 413 p.
23. *Прокофьев В., Гордина Н.* Экструзия катализаторов и сорбентов. Физико-химическая механика и реология. – LAP LAMBERT Academic Publishing, Deutschland, 2011. – 190 с.
24. *Прокофьев В.Ю.* Методологический подход к выбору оптимальных свойств формовочных масс для экструзии (обзор) // Стекло и керамика. – 2011. – № 1. – С. 11-16.
25. *Ланге К.Р.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. – М.: Профессия, 2005 – 240 с.

ПОЛИСУЛЬФИДНЫЙ АНТИОКСИДАНТ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА

Карасева Юлия Сергеевна

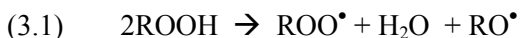
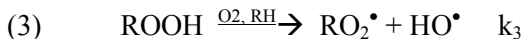
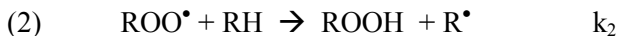
Билялов Линар Исакович

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет*

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших проблем в химии и технологии полимеров является проблема стабилизации. Разработке путей её решения, изучению деструкции полимеров и установлению возможности повышения их стабильности с помощью различных физических и химических методов посвящены многочисленные исследования.

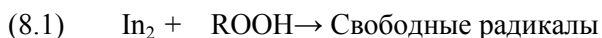
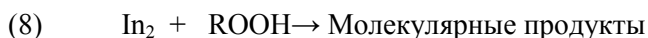
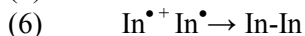
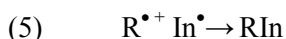
Однако практически любое старение полимеров происходит в условиях контакта с кислородом. Поэтому преобладающим в реальных условиях является окисление и термоокисление полимеров, протекающее по радикально-цепному механизму [1]:



Вторичные радикалы быстро реагируют вновь:



Поэтому наиболее распространенным способом стабилизации полимеров и полимерных материалов является введение в полимерный материал стабилизаторов-антиоксидантов – веществ, ингибирующих окисление и термоокисление полимеров:



Анализ современного состояния химии стабилизаторов органических сред и полимерных материалов свидетельствует о неослабевающем внимании к поиску новых структур и методов получения ингибиторов цепных окислительных процессов.

Для антиокислительной стабилизации полимеров, в особенности полиолефинов, используют алкилзамещённые фенолы. Это обусловлено как сравнительной простотой их производства, так и комплексом ценных свойств: высокой эффективностью, малой токсичностью, возможностью изменять их свойства в широких пределах варьированием заместителей.

В литературе описано огромное количество синтетических и природных замещённых фенолов, хотя число антиоксидантов (АО), реально применяемых на практике или подробно исследованных в лаборатории, не столь велико. Вместе с тем работы по синтезу новых структур фенольных АО и отработке новых технологий уже известных структур не прекращаются. Кроме того, в настоящее время пристальное внимание уделяется созданию АО полифункционального действия, т.е. таких структур стабилизаторов, которые способны ингибировать цепные процессы окисления по различным механизмам. Типичными представителями полифункциональных АО являются сульфиды пространственно-затруднённых фенолов (ПЗФ), которые нашли применение в качестве стабилизаторов смазочных масел, латексов, полиолефинов, каучуков и резин.

Однако известные способы получения сульфидов ПЗФ являются нетехнологичными вследствие длительности процесса, необходимости использования эквимольного количества щелочного катализатора (KOH, NaOH), 5-10-кратного избытка количества серы по отношению к ПЗФ [2, 3, 4]. В более поздних работах [5, 6] было предложено проводить взаимодействие элементарной серы с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (2,6-ДТБФ) в среде полярного апротонного растворителя. Однако даже при 10-кратном избытке серы и удалении образующегося сероводорода процесс продолжался при 145 °С в течение 6 часов.

Целью данной работы является синтез и исследование антиокислительных свойств полисульфидного пространственно-затрудненного фенольного стабилизатора.

Для введения в состав молекул стабилизаторов атомов серы планировалось использовать прямую сульфуризацию исходных реагентов молекулярной серой. Выбор серы в качестве исходного агента обусловлен ее доступностью и невысокой стоимостью. «Газовая» сера является продуктом нефтепереработки и в настоящее время ее запасы достаточно велики. В связи с этим актуальной является проблема утилизации запасов серы. В качестве замещенных фенолов использованы 2,4- и 2,6- ДТБФ, в качестве катализаторов - фенольные основания Манниха (ФОМ) [7]. Выбор катализаторов обусловлен их достаточно высокой нуклеофильностью и отсутствием необходимости их нейтрализации и отмычки от получаемого продукта, поскольку их структура включает замещенные алкильными радикалами фенолы.

Кроме того, анализ литературных данных показал, что в процессе сульфуризации алкилфенолов элементарной серой в качестве исходного реагента используют 2,6-ДТБФ, и нет сведений о взаимодействии элементарной серы с 2,4-ДТБФ. Поэтому представляло интерес изучение реакционной способности 2,4-ДТБФ в реакции с элементарной серой.

1. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1.1 Синтез бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)полисульфида

Как было упомянуто выше, сульфиды пространственно-затрудненных фенолов зарекомендовали себя как эффективные антиоксиданты для полимеров. Основные методы их синтеза основаны на реакции 2,6-диалкилфенола с серосодержащими агентами [8, 9, 10].