

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.12+549.67+546.28

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА СО СТРУКТУРОЙ ZSM-5 НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ОБРАЗЦА НАХЧЫВАНА

Г.А. Мамедова, Ф.М. Новрузова

Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана,
Азербайджанская Республика, г. Нахчыван
Азербайджанский государственный экономический университет,
Азербайджанская Республика, г. Баку

Одной из наиболее важных целей исследования процессов кристаллизации цеолитов является создание материалов с заранее заданными структурой и составом. На основании природного образца Нахчывана был синтезирован цеолит типа натрийсодержащего ZSM-5. Синтез был проведен в гидротермальных условиях. Условием получения цеолита типа ZSM-5 является температура 120 °С, концентрация термального раствора NaOH 2 N, заполнение автоклава 80%, время обработки 6 суток. Исходный образец и полученный цеолит исследованы рентгенографическим, дериватографическим, ИК-спектроскопическим, элементным методами анализа. Согласно рентгенографическому анализу цеолит ZSM-5 кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами $a=20.07 \text{ \AA}$, $b=19.92 \text{ \AA}$, $c=13.42 \text{ \AA}$, установлена эмпирическая формула полученного цеолита типа ZSM-5: $\text{Na}_{2,83}\text{Al}_3\text{Si}_{16,32}\text{O}_{37,42}$. Изучены дегидратационные и регидратационные свойства полученного цеолита. Установлено, что полученный цеолит полностью регидратируется в течение 48 ч и может быть использован в качестве катализатора.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, цеолит ZSM-5, минерал, ИК-спектр, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, дегидратация – регидратация.

DOI: 10.26456/vtchem3

Получение цеолитов различных структурных типов [1, с. 25–63], создание широкого спектра молекулярных сит [2, с. 12407–12412], практическая реализация на основе местных минеральных ресурсов, несомненно, являются актуальной задачей химии цеолитов и силикатов крупных катионов. Значительное влияние на адсорбционные свойства (адсорбционную емкость, ситовой эффект, селективность) цеолитов оказывает химическая модификация [3, с. 73–77; 4, с. 262–267; 5, с. 942–951]. С ее помощью можно влиять на структуру цеолитов и получить минералы цеолитовой группы и алюмосиликатов [6, с. 1–78] с требуемыми параметрами, а также моделировать геологические

процессы, при которых формируются природные цеолиты. Преимуществом гидротермального метода является его одностадийность, высокая степень смешения реагентов, относительно мягкие условия синтеза (температура $350\text{ }^{\circ}\text{C}$), возможность контроля фазового состава получаемых продуктов.

Целью данной работы явилось проведение гидротермальной обработки, т. е. модифицирование природного цеолита Нахчывана для получения катализатора. Впервые изучены физико-химические свойства и структурно-химическое превращение природного минерала Нахчывана в условиях гидротермальной обработки и получение на его основе цеолита ZSM-5.

Необходимо отметить, что до нас цеолит ZSM-5 получали в присутствии минерализаторов, связующих, органической добавки, а нами процесс проведен без сложности, без вспомогательных компонентов и с легкостью был получен продукт гидротермального синтеза.

Экспериментальная часть

Нами впервые был изучен природный цеолит Нахчывана и на его основе получен цеолит типа ZSM-5. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78.5% которого составляет основной минерал – морденит, 19.5 % кварц и 2.00 % анортит. Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 суток. Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори объемом 18 см^3 , изготовленные из нержавеющей стали марки 45МНФТ, коэффициент заполнения автоклавов $F=0.8$. Опыты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания температурного градиента $\Delta T=0$ и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой 1:10. Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита типа ZSM-5 проводили в течение 3–7 суток при температуре $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Концентрация термального раствора NaOH 1–3 N. Оптимальные условия получения цеолита типа ZSM-5: температура $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация термального раствора 2 N, время обработки 6 суток. В экспериментах использовали рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (Cu K_{α} , 2θ , $20\text{--}80$ град). ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolette IS-10» в диапазоне частот $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$. Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку диаметром 1 мм. Элементный анализ провели в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator – Oxford instrument». Термогравиметрический анализ образцов проводился на «Q-

Дериватографе 1500-Д» венгерской фирмы MOM в динамическом режиме в области температур 20–1000 °С. Режим съемки: скорость нагрева 10 °С/мин; скорость движения бумаги 2.5 мм/мин; чувствительность ДТА, ТГ равна 500 мВ; керамические тигли; эталон – Al₂O₃. Была изучена дегидратационная–регидратационная способность полученного цеолита ZSM-5.

Результаты и их обсуждение

На основании рентгенофазового и элементного анализов установлен следующий химический состав морденита в исходном образце:



Согласно рентгенографическому анализу установлено, что исходный образец кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами a=18.09 Å; b=20.51 Å; c=7.52 Å. Использование природного образца Нахчывана позволяет без вспомогательных компонентов, без сложности провести процесс гидротермального синтеза ZSM-5.

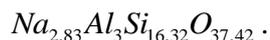
Рентгенографические данные порошка синтетического цеолита ZSM-5 представлены в табл. 1, что хорошо согласуется с литературными данными [7, с. 235].

Таблица 1

Рентгенографические данные синтезированного цеолита ZSM-5

| d. E | I _{отн} | d. E | I _{отн} |
|-------|------------------|------|------------------|
| 11.36 | 90 | 5.05 | 20 |
| 10.20 | 80 | 4.65 | 30 |
| 9.90 | 30 | 4.40 | 20 |
| 9.14 | 10 | 4.30 | 20 |
| 7.54 | 20 | 4.12 | 10 |
| 7.17 | 20 | 4.04 | 10 |
| 6.79 | 10 | 3.84 | 100 |
| 6.06 | 20 | 3.74 | 100 |
| 5.77 | 20 | 3.62 | 90 |
| 5.63 | 30 | 3.50 | 20 |
| 5.42 | 10 | 3.33 | 20 |
| 5.19 | 10 | 3.07 | 20 |

Согласно рентгенографическому анализу цеолит ZSM-5 кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами a=20.07 Å, b=19.92 Å, c=13.42 Å. Установлена эмпирическая формула полученного цеолита типа ZSM-25:



Рентгенограмма синтезированного на основе природного минерала Нахчывана цеолита ZSM-5 представлена на рис. 1. Элементный состав полученного цеолита ZSM-5 представлен в табл. 2.

Таблица 2
Процентное содержание оксидов и элементов в составе полученного цеолита ZSM-5

| Элемент | Массовый % | Атомный % | Количество оксидов % | Формула |
|---------|------------|-----------|----------------------|--------------------------------|
| Na | 10.93 | 3.87 | 14.12 | Na ₂ O |
| Al | 8.35 | 4.23 | 9.57 | Al ₂ O ₃ |
| Si | 31.47 | 23.02 | 76.31 | SiO ₂ |
| O | 49.25 | 68.88 | | |
| Итого | 100.00 | | | |

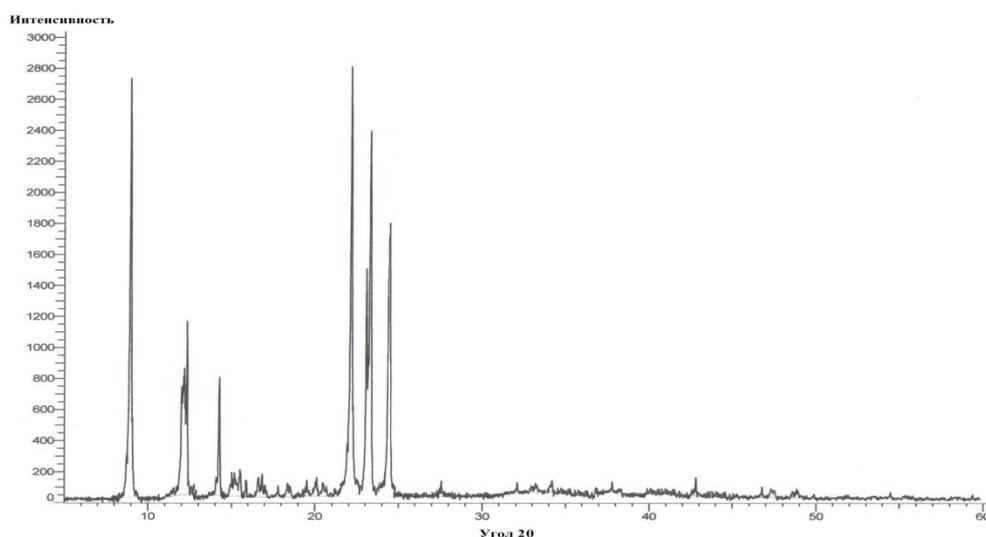


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного цеолита ZSM-5

Методом термографического анализа установлена область дегидратации, содержание воды и термостабильность ZSM-5. Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) представлены на рис. 2. Дифференциальный термический анализ продукта гидротермального показал, что на кривых наблюдаются два эндотермических эффекта. Анализ кривых ДТА показал, что основная потеря массы образцом происходит в интервале температур 90–650 °С. Наблюдаются два эндозффекта: первый в интервале температур 90–150 °С (максимум 100 °С) с потерей в массе 6 % и связанный с удалением сорбционной воды, второй – в интервале температур 420–650 °С (максимум 500 °С) и убылью в массе 3%, что вызвано потерей более

прочно связанной кристаллизационной воды. Как видно из рис. 2, полученный цеолит ZSM-5 стабилен до 1000 °С.

Как видно из кривой ДТА, дегидратация происходит в интервале температур 90–650 °С. Рентгенофазовый анализ образца после эндоэффекта показал, что структурных изменений не происходит. Дегидратированный при 90–650 °С образец полностью регидратируется в течение 48 ч, т.е. дегидратация носит обратимый характер.

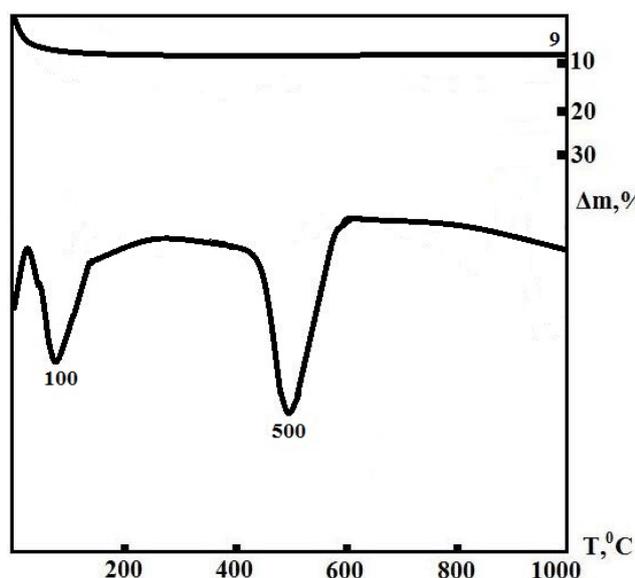


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ цеолита ZSM-5

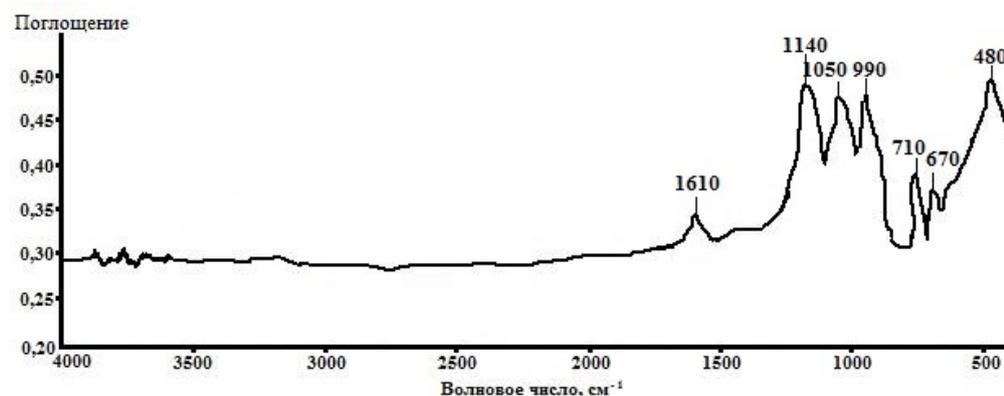


Рис. 3. ИК-спектр образца полученного цеолита ZSM-5

Согласно [8, с. 1814–1819], можно заключить, что в ИК-спектре полосы поглощения в диапазоне частот 250–1400 см⁻¹ соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов. Наблюдаемые полосы поглощения отнесены к двум типам колебаний: 1 – колебания, характеризующие первичные

структурные единицы TO_4 , где $T = Si^{4+}, Al^{3+}$, 2 – колебания TO_4 тетраэдров по внешним связям. Второй тип колебаний зависит от характера сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы и особенностей полостей цеолитов.

ИК-спектр полученного цеолита ZSM-5 представлен на рис. 3. Наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются при 1140, 1050, 990 и 480 cm^{-1} и отвечают колебаниям связей Si–O–Si. Полоса поглощения 710 cm^{-1} относится к валентным колебаниям связи Al–O, а 670 cm^{-1} – к деформационным колебаниям Al–O₄. 1610 cm^{-1} – полосе деформационных колебаний молекул воды.

Выводы

Впервые на основе природного минерала Нахчывана гидротермальным методом был синтезирован цеолит ZSM-5. Установлены оптимальные условия синтеза цеолита ZSM-5: температура 120 °С, концентрация термального раствора NaOH 2 N, время обработки 6 суток. Показано, что на основе природного образца Нахчывана гидротермальный процесс проведен без сложности, без вспомогательных компонентов и с легкостью был получен цеолит ZSM-5. Также установлено, что дегидратированный образец полученного цеолита ZSM-5 полностью регидратируется. Согласно рентгенофазовому и ИК-спектроскопическому анализам полученный цеолит отличается высокой кристалличностью и может быть использован в качестве катализатора.

Список литературы

1. Lassinantti M. // Micropores and mesopores materials. 2001. № 5. P. 25–63.
2. Ramdas P., Cheeseman P.A., Deem M.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. № 13. P. 12407–12412.
3. Клюнтина А.Б., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, № 3. С. 73–77.
4. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50, № 3. С. 262–267.
5. Jhonson M., Oconnor D., Barnes P. // J. Phys. Chem. 2003. № 107. P. 942–951.
6. Colin S., Cundy P., Cox A. // Microp. Mesopor. Mater. 2005. V. 82. P. 1–78.
7. Treacy M. M., Higgins J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. England: Elsevier, 2001. 235 p.
8. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В., Радомская В.И. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 10. С. 1814–1819.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZEOLITE WITH STRUCTURE OF ZSM-5 ON THE BASE OF NATURAL SAMPLE OF NAKHCHIVAN

G.A. Mamedova, F.M. Novruzova

Nakhchivan Branch of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
Institute of Natural Resources

One of the most important objectives of the study crystallization processes of zeolites is the creation of materials with predetermined structure and composition. The aim of this work was the hydrothermal treatment, that is, the modification of the natural sample of Nakhchivan to produce a catalyst. The first time studied the physico-chemical properties and structural-chemical transformation of the natural sample of Nakhchivan under conditions of hydrothermal treatment and the preparation of zeolite ZSM-5 on its basis. On the basis of natural sample of Nakhchivan was obtained of zeolite of sodium-containing of ZSM-5. The synthesis was conduct in hydrothermal condition. The condition for obtaining a zeolite of type ZSM-5 is a temperature of 120 °C, the concentration of a thermal solution of NaOH 2 N, autoclave filling of 80 %, a treatment time of 6 days. The initial sample and resulting zeolite was investigated by X-ray diffraction (2D PHASER «Bruker» (CuK α -radiation, $2\theta = 20-80^{\circ}$)), derivatografic (derivatograph Q-1500D), IR-spectroscopic (IR spectrometer «Nicolete IS-10» in the frequency range 400-5000 cm $^{-1}$), element (Launch of Triton XL ditution refrigerator – Oxford instrument) methods of analysis. According to the X-ray analysis, the zeolite ZSM-5 crystallizes in a orthorhombic system with the parameter $a = 20.07 \text{ \AA}$, $b = 19.92 \text{ \AA}$, $c = 13.42 \text{ \AA}$ and the empirical formula of the obtained ZSM-5 zeolite is established: Na $_{2,83}$ Al $_3$ Si $_{16,32}$ O $_{37,42}$. Investigated exchange cation, dehydration-rehydration properties were obtained of the zeolite. It was found, that the obtained zeolite was completely rehydrated within 48 hours and can be used as a catalyst. It is shown that on the basis of the natural sample of Nakhchivan, the hydrothermal process was carried out without complexity, without auxiliary components and easily obtained zeolite of ZSM-5. The resulting zeolite has a high crystallinity.

Keywords: *hydrothermal synthesis, zeolite of ZSM-5, mineral, IR-spectrum, X-ray analysis, element analysis, dehydration-rehydration.*

Об авторах:

МАМЕДОВА Гюнель Аслан кызы – доктор философских наук по химии, доцент, заведующий лабораторией «Сорбционные процессы», Институт природных ресурсов нахчыванского отделения национальной академии наук Азербайджана. e-mail: gunelmamadova@mail.ru.

НОВРУЗОВА Физза Махмуд кызы – кандидат физических наук, доцент кафедры «Охрана окружающей среды и экономика» Азербайджанского государственного экономического университета.

Поступила в редакцию 23 ноября 2017 г.