

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ZSM-10

Г.А. Мамедова

gunelmamadova@mail.ru

Институт природных ресурсов, Нахчыванское отделение Национальной Академии Наук Азербайджана, Нахчыван, Азербайджан**Аннотация**

На основе природного цеолита Нахчывана синтезирован калийсодержащий цеолит ZSM-10. Природный образец взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75...80 %. В качестве образцов были отобраны цеолитовые туфы Нахчывана, содержащего 78,5 % морденита (основной минерал), 19,5 % кварца и 2,0 % анортита. Гидротермальная обработка проведена в водном растворе КОН в автоклаве типа Мори объемом 18 см³, коэффициент заполнения автоклава 0,8. Оптимальные условия получения цеолита ZSM-10: температура 100 °С, концентрация термального раствора КОН 1 н, время обработки 7 сут. Исходный образец и продукт реакции исследованы методами рентгенографического, термического, ИК-спектроскопического и элементного анализа. Гидротермальный синтез проводили при умеренных условиях, без вспомогательных компонентов, без органической среды и в течение 7 сут из природного цеолита Нахчывана был получен цеолит ZSM-10 с высокой степенью кристалличности. Согласно данным рентгенографического анализа, цеолит ZSM-10 кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами $a = 31,39 \text{ \AA}$, $c = 7,51 \text{ \AA}$. Методом элементного анализа определена эмпирическая формула цеолита ZSM-10. Установлено, что указанный цеолит полностью регидратируется в течение 48 ч и может быть использован в качестве катализатора или адсорбента

Ключевые слова

Гидротермальный синтез, цеолит ZSM-10, дегидратация-регидратация, цеолит Нахчывана, термальный раствор

Поступила в редакцию 28.03.2018
© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018

Введение. Развитие нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности требует новых видов продуктов с высокими показателями качества. В связи с этим необходимы высокоэффективные катализаторы, в том числе на основе цеолитов. Предприятия нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, производящие основные виды углеводородного сырья, невозможно представить без развития производства катализаторов, в частности синтетических цеолитов. Получение цеолитов различных структурных типов [1–4], создание широкого спектра молекулярных сит [5], практическая реализация на основе местных минеральных ресурсов являются актуальной задачей химии цеолитов и силикатов круп-

ных катионов. Значительное влияние на физико-химические свойства цеолитов оказывает химическая модификация [6–9], с помощью которой можно влиять на структуру цеолитов, получить минералы цеолитовой группы и алюмосиликаты с требуемыми параметрами.

Преимущества гидротермального метода — высокая степень смешения реагентов, относительно мягкие условия синтеза (температура менее 350 °С), возможность контроля фазового состава получаемых продуктов.

Цель настоящей работы — проведение гидротермальной обработки природного образца цеолита Нахчывана для получения адсорбента и катализатора. Физико-химические свойства синтетических цеолитов превосходят свойства природных цеолитов, поэтому был синтезирован цеолит ZSM-10, который может широко применяться в качестве катализатора и адсорбента. Использование местного природного сырья уменьшает зависимость от зарубежного сырья, приводит к рациональному использованию природных ресурсов.

Впервые был изучен природный цеолит Нахчывана и на его основе получен цеолит ZSM-10.

Материалы и методы решения. Природный образец взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание составляет 75...80 %. В качестве образцов отобраны цеолитовые туфы Нахчывана, содержащие 78,5 % морденита ($\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{K}_{2,8}\text{Al}_{8,8}\text{Si}_{39,2}\text{O}_{96} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$), 19,5 % кварца (SiO_2) и 2,0 % анортита ($\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,14}\text{Al}_{1,94}\text{Si}_{2,06}\text{O}_{8,01}$). Образец тщательно промыли дистиллированной водой и высушили при температуре 100 °С в течение 3 сут.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори объемом 18 см³, изготовленных из легированной стали марки 45МНФТ, коэффициент заполнения автоклавов $F = 0,8$. Эксперименты по гидротермальной кристаллизации выполнялись без создания температурного градиента $\Delta T = 0$ и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой составляло 1:10.

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита ZSM-10 проводили в течение 5...10 сут при температуре 90...200 °С. Концентрация термального раствора КОН 0,5...2,0 н. Оптимальные условия, при которых получен цеолит ZSM-10: температура 100 °С, концентрация термального раствора 1 н, время обработки 7 сут. Изучена дегидратационная-регидратационная способность полученного цеолита ZSM-10.

Идентификация цеолитовых фаз выполнена методами рентгенофазового, элементного, ИК-спектроскопического и термического анализа.

В экспериментах использован рентгеновский анализатор *2D PHASER Bruker* (CuK_α -излучение, $2\theta = 20...80^\circ$). ИК-спектроскопические исследования проведены на ИК-спектрометре *Nicolette IS-10 (Thermo Scientific, США)* в диапазоне значений частоты 400...5000 см⁻¹. Образцы исследуемых цеолитов изготовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита / 400 мг KBr с помощью ручного пресса *Spectroscopic Creativity Pike Technologies*. Полученный порошок был спрессован в таблетку диаметром 1 мм. Элементный анализ провели с помощью аппарата *Launch of Triton XL Ditungtion Refrigerator*

(Oxford Instrument, Великобритания). Термический анализ образцов выполняли на дериватографе Q-1500D (MOM, Венгрия) в динамическом режиме при значениях температуры 20...1000 °С. Режим съемки: скорость нагрева 10 °/мин; скорость движения бумаги 2,5 мм/мин; чувствительность ДТА, ТГ 500 мВ; керамические тигли; эталон Al₂O₃.

Результаты. Использование природного образца Нахчывана позволяет без вспомогательных компонентов (органической среды, минерализаторов, связующих) и при умеренных условиях провести гидротермальный синтез цеолита ZSM-10. Дифрактограмма исходного образца приведена на рис. 1.

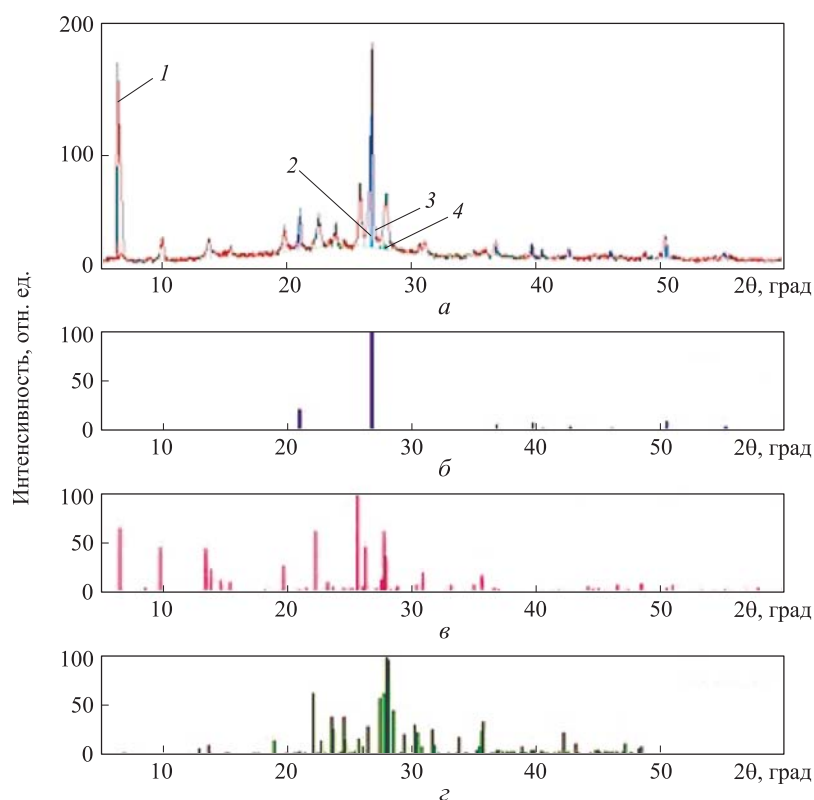


Рис. 1. Дифрактограммы природного цеолита Нахчывана (а), кварца (б), морденита (в) и анортита (з):

спектры: 1 — общий; 2 — кварца; 3 — морденита; 4 — анортита

Содержание морденита оценивали по интенсивности его базовых дифракционных отражений со значениями межплоскостных расстояний $d = 11,50, 5,76, 4,35, 2,88 \text{ \AA}$.

Совпадение (в пределах погрешностей эксперимента) экспериментальных и табличных значений d и относительной интенсивности линий однозначно указывает на доминирующий в образцах морденит.

На дифрактограмме (см. рис. 1) наблюдаются пики, соответствующие межплоскостным расстояниям $d = 3,34, 2,45, 2,28, 2,12 \text{ \AA}$, что свидетельствует о

наличии в указанном образце оксида кремния SiO_2 α -кварца. Пики при значениях $d = 4,30, 3,60, 3,40, 3,19 \text{ \AA}$ соответствуют наличию анортита.

Рентгенографические данные для синтетического цеолита ZSM-10 представлены в табл. 1, они хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [10].

Таблица 1

Рентгенографические данные для синтезированного цеолита ZSM-10

$d, \text{ \AA}$	15,85	13,02	10,20	7,85	7,55	7,02	6,30	5,99	5,46	5,25	5,03	4,50	4,41	4,33
$I_{\text{отн}}$ отн. ед.	60	50	10	20	60	15	40	20	30	15	25	80	70	30
$d, \text{ \AA}$	3,87	3,64	3,54	3,44	3,40	3,30	3,22	3,15	3,10	3,04	2,89	2,73	2,70	2,55
$I_{\text{отн}}$ отн. ед.	90	100	60	25	30	15	20	30	70	75	90	50	15	15

В соответствии с данными рентгенографического анализа цеолит ZSM-10 кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами $a = 31,20 \text{ \AA}$, $c = 7,55 \text{ \AA}$. С помощью метода элементного анализа установлена эмпирическая формула полученного цеолита ZSM-10: $\text{K}_{13}\text{Al}_{13}\text{Si}_{45,5}\text{O}_{130} \cdot 47\text{H}_2\text{O}$. Рентгенограмма синтезированного на основе природного образца Нахчывана цеолита ZSM-10 показана на рис. 2, элементный состав цеолита ZSM-10 приведен в табл. 2.

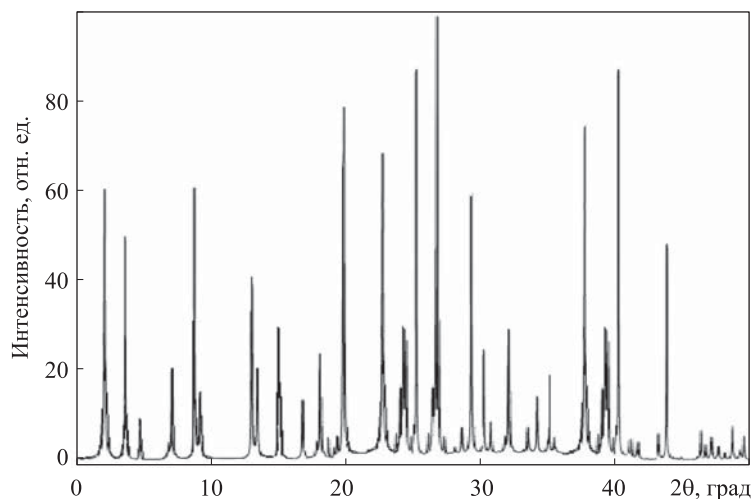


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного цеолита ZSM-10

Методом термического анализа установлена область дегидратации, содержание воды и термостабильность цеолита ZSM-10. Кривые, полученные методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализа, приведены на рис. 3.

Элементный состав цеолита ZSM-10

Элемент	Содержание, %			Формула
	Массовое	Атомное	Оксидов	
K	11,56	7,41	16,92	K_2O
Al	9,53	8,56	14,92	Al_2O_3
Si	33,57	29,96	68,16	SiO_2
O	45,34	54,07	–	–

Дифференциально-термический анализ гидротермального продукта показал, что на кривых наблюдаются два эндотермических и один экзотермический эффекты. Потеря массы Δm , согласно кривой ТГА, составляет 11 %, что связано с потерей сорбционной и кристаллизационной воды. В соответствии с проведенным анализом кривых ТГА основная потеря массы происходит в диапазоне значений температуры 70...500 °С. Наблюдаются два эндотермических эффекта:

1) при температуре 70...170 °С (с максимумом при температуре 100 °С) потеря массы 9 % связана с удалением сорбционной воды;

2) при температуре 250...500 °С (с максимумом при температуре 380 °С) потеря массы 3 % обусловлена потерей более прочно связанной кристаллизационной воды.

Рентгенофазовый анализ образца после эндотермического эффекта показал, что структурных изменений не происходит.

По данным рентгенофазового анализа, экзотермический эффект при температуре 680 °С относится к разрушению кристаллической структуры цеолита ZSM-10 и образованию кристаллического алюмосиликата — анортита (рис. 4).

Дегидратированный при температуре 70...500 °С образец полностью регидратируется в течение 48 ч, т. е. дегидратация носит обратимый характер.

В ИК-спектре цеолитов полосы поглощения в диапазоне значений частоты 250...1400 cm^{-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 цеолита ZSM-10 показан на рис. 5.

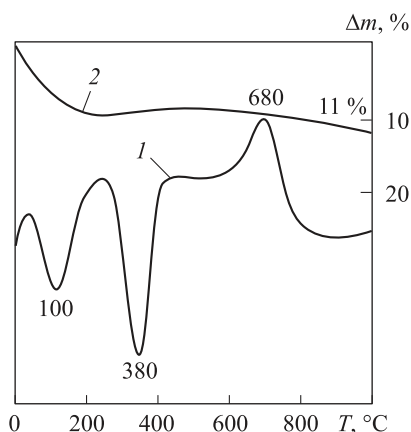


Рис. 3. Кривые ДТА (1) и ТГА (2) цеолита ZSM-10

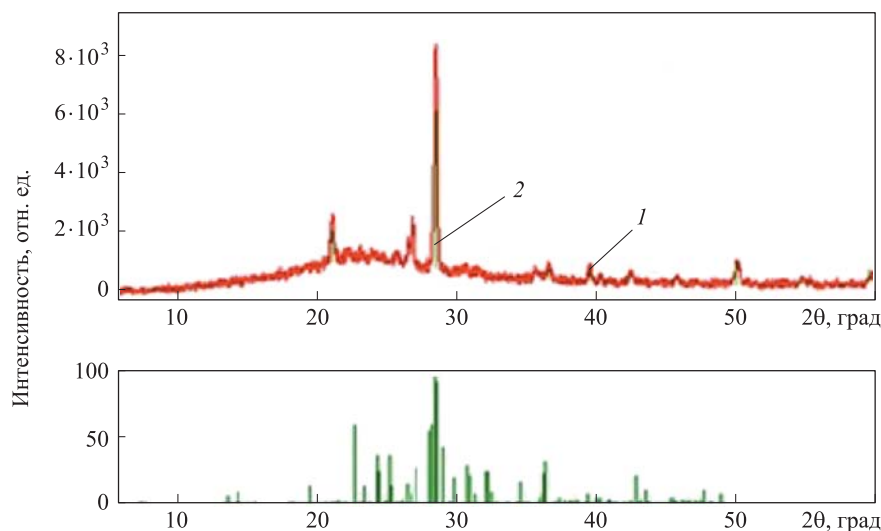


Рис. 4. Дифрактограммы анортита:
спектры: 1 — общий; 2 — анортита

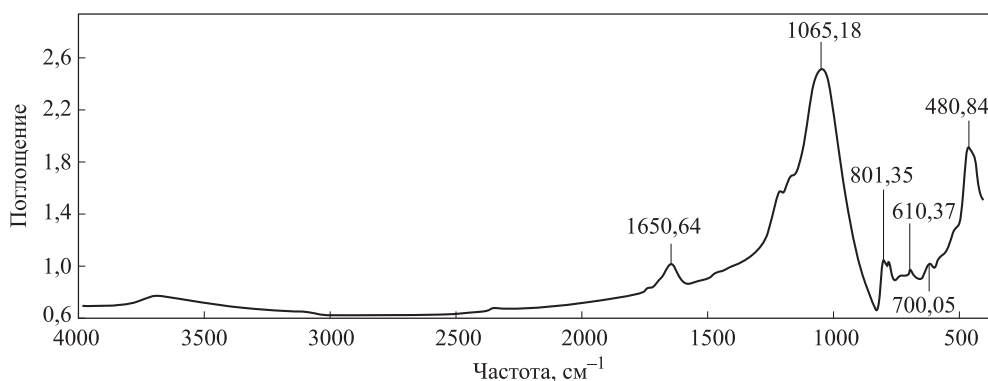


Рис. 5. ИК-спектр цеолита ZSM-10

Наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются при 1065,18 и 480,84 см^{-1} и отвечают колебаниям связей Si–O–Si. Полосы поглощения при 610,37 и 700,05 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи Al–O, при 801,35 см^{-1} — к деформационным колебаниям AlO₄, при 1650,64 см^{-1} — к деформационным колебаниям молекул воды. Широкая полоса поглощения в области 3400 см^{-1} соответствует валентным колебаниям адсорбированных молекул воды в межслоевом пространстве. Отсутствие полос поглощения при 960 см^{-1} и в области 3720...3740 см^{-1} свидетельствует о высокой кристалличности и отсутствии в составе цеолита примесных аморфных фаз (что также ясно из дифрактограммы цеолита ZSM-10, см. рис. 2).

Заключение. Впервые изучены физико-химические свойства и структурно-химическое превращение природного образца цеолита Нахчывана в условиях гидротермальной обработки и полученного на его основе цеолита ZSM-10.

Установлены оптимальные условия синтеза цеолита ZSM-10, а также то, что дегидратированный образец цеолита ZSM-10 полностью регидратируется. Согласно рентгенофазовому и ИК-спектроскопическому анализам, полученный цеолит отличается высокой кристалличностью и может быть использован в качестве адсорбента или катализатора. Следует отметить, что ранее цеолит ZSM-10 получали в присутствии минерализаторов и связующих органической среды, в настоящей работе процесс проведен с помощью гидротермального синтеза при умеренных условиях, без вспомогательных компонентов, в течение 7 сут.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Colin S., Cundy P., Cox A.* The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol. 82. Iss. 1-2. P. 1–78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.02.016
2. *Norby P.* Hydrothermal conversion of zeolites: an in situ synchrotron X-ray powder diffraction study // *Journal of the American Chemical Society*. 1997. Vol. 119. Iss. 22. P. 5215–5221. DOI: 10.1021/ja964245g
3. *Higgins J.B., Schmitt K.D.* ZSM-10: synthesis and tetrahedral framework structure // *Zeolites*. 1996. Vol. 16. Iss. 4. P. 236–244. DOI: 10.1016/0144-2449(95)00162-X
4. *Mamedova G.A.* Hydrothermal synthesis of natrolite type zeolite in the natural system // *Glass Physics and Chemistry*. 2014. Vol. 40. Iss. 3. P. 380–383. DOI: 10.1134/S1087659614030134
5. *Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В., Радомская В.И.* Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов // *Журнал физической химии*. 2007. Т. 81. № 10. С. 1814–1819.
6. *Ramdas P., Cheeseman P.A., Deem M.W.* A database of new zeolite-like materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13. Iss. 27. P. 12407–12412. DOI: 10.1039/C0CP02255A
7. *Клюнтина А.Б., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.* Влияние условий гидротермальной кристаллизации на синтез и свойства цеолита // *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. № 3. С. 73–77.
8. *Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н.* Адсорбция катионов никеля (II) природными цеолитами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. № 3. С. 262–267. DOI: 10.7868/S0044185614030115
9. *Cation exchange, dehydration and calculation in clinoptilolite: in situ X-ray diffraction and computer modeling / M. Johnson, D. Oconnor, P. Barnes, C.R.A. Catlow, et al.* // *J. Phys. Chem.* 2003. Vol. 107. Iss. 4. P. 942–951. DOI: 10.1021/jp021672+
10. *Treacy M.M.J., Higgins J.B.* Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier, 2001. 388 p.

Мамедова Гюнель Аслан кызы — д-р филос. наук по химии, доцент, заведующая лабораторией «Сорбционные процессы» Института природных ресурсов Нахчыванского отделения Национальной Академии Наук Азербайджана (Азербайджан, AZ7000, Нахчыван, пр-т Гейдара Алиева, д. 76).

Просьба сослаться на эту статью следующим образом:

Мамедова Г.А. Гидротермальный синтез цеолита ZSM-10 // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2018. № 5. С. 125–133. DOI: 10.18698/1812-3368-2018-5-125-133

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZSM-10 ZEOLITE

G.A. Mamedova

gunelmamadova@mail.ru

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

Abstract

We synthesised potassium-containing ZSM-10 zeolite from natural Nakhchivan zeolite. The natural sample comes from a zeolite horizon to the north-west of Kyukyuchay river, featuring approximately 75...80 % zeolite content. We sampled Nakhchivan zeolite tuffs containing 78.5 % mordenite (as the primary mineral), 19.5 % quartz and 2.0 % anorthite. We conducted hydrothermal treatment in an aqueous solution of KOH in an 18 cm³ Morey autoclave with a fill factor of 0.8. The optimum conditions for obtaining the ZSM-10 zeolite are as follows: a temperature of 100 °C, 1 N concentration of the KOH thermal solution, 7-day treatment time. We studied the original sample and the reaction product using the methods of radiography, thermal analysis, infrared spectroscopy and elemental analysis. We conducted the hydrothermal synthesis in moderate conditions, without additional components or organic media, and in 7 days we transformed natural Nakhchivan zeolite into the ZSM-10 zeolite with a high degree of crystallinity. According to the radiography data, the ZSM-10 zeolite belongs to the hexagonal crystal family with the following parameter values: $a = 31.39 \text{ \AA}$, $c = 7.51 \text{ \AA}$. The elemental analysis yielded the empirical formula of the ZSM-10 zeolite. The investigation determined that this zeolite rehydrates completely in 48 hours and may be used as a catalyst or an adsorbent

Keywords

Hydrothermal synthesis, ZSM-10 zeolite, dehydration/rehydration, Nakhchivan zeolite, thermal solution

Received 28.03.2018

© BMSTU, 2018

REFERENCES

- [1] Colin S., Cundy P., Cox A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, vol. 82, iss. 1-2, pp. 1–78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.02.016
- [2] Norby P. Hydrothermal conversion of zeolites: an in situ synchrotron X-ray powder diffraction study. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, vol. 119, iss. 22, pp. 5215–5221. DOI: 10.1021/ja964245g
- [3] Higgins J.B., Schmitt K.D. ZSM-10: synthesis and tetrahedral framework structure. *Zeolites*, 1996, vol. 16, iss. 4, pp. 236–244. DOI: 10.1016/0144-2449(95)00162-X
- [4] Mamedova G.A. Hydrothermal synthesis of natrolite type zeolite in the natural system. *Glass Physics and Chemistry*, 2014, vol. 40, iss. 3, pp. 380–383. DOI: 10.1134/S1087659614030134
- [5] Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V., Radomskaya V.I. The synthesis and physicochemical and catalytic properties of SHS zeolites. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 81, iss. 10, pp. 1618–1622. DOI: 10.1134/S0036024407100135

- [6] Ramdas P., Cheeseman P.A., Deem M.W. A database of new zeolite-like materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, iss. 27, pp. 12407–12412. DOI: 10.1039/C0CP02255A
- [7] Klyuntina A.B., Prokofyev V.Yu., Gordina N.E. Effect of hydrothermal crystallization conditions on synthesis and properties of zeolite. *Izvestiya vuzov. Khimiya i Khim. Tekhnologiya* [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology], 2013, vol. 56, no. 3, pp. 73–77 (in Russ.).
- [8] Pomazkina O.I., Filatova E.G., Pozhidaev Yu.N. Adsorption of nickel (II) cations by natural zeolites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, vol. 50, iss. 3, pp. 312–316. DOI: 10.1134/S2070205114030113
- [9] Johnson M., Osonnor D., Barnes P., Catlow C.R.A., et al. Cation exchange, dehydration and calculation in clinoptilolite: in situ X-ray diffraction and computer modeling. *J. Phys. Chem.*, 2003, vol. 107, iss. 4, pp. 942–951. DOI: 10.1021/jp021672+
- [10] Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier, 2001. 388 p.

Mamedova G.A. — Ph.D. (Chem.), Assoc. Professor, Head of Laboratory of Sorption Processes, Institute of Natural Resources, Nakhchivan Branch, Azerbaijan National Academy of Sciences (Geydara Alieva prospekt 76, Nakhchivan, AZ7000 Azerbaijan).

Please cite this article in English as:

Mamedova G.A. Hydrothermal Synthesis of ZSM-10 Zeolite. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2018, no. 5, pp. 125–133 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2018-5-125-133