

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.77

О ВОЗМОЖНОСТИ СОХРАНЕНИЯ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ
ЦЕОЛИТА LSX ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ $K^+, Na^+ \rightarrow NH_4^+$

© 2019 г. А. А. Леонова^{1, *, **}, А. Б. Аюпов^{1, 2}, М. С. Мельгунов^{1, 2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*e-mail: aaleonova@catalysis.ru

**e-mail: bic@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.05.2017 г.

После доработки 13.07.2017 г.

Принята к публикации 24.08.2017 г.

Методами элементного и рентгенофазового анализа, адсорбции азота при -196°C и CO_2 при 0°C исследована текстура цеолита KNaLSX при ионообменной модификации в 1 М растворе NH_4Cl с последующей обработкой в вакууме при 40°C и на воздухе при 120°C . Показаны возможность сохранения микропористой структуры цеолита в первом и его частичное разрушение во втором случае.

DOI: 10.1134/S0044185619020177

ВВЕДЕНИЕ

Цеолит LSX (low-silica X [1]) представляет собой низкомолекулярный цеолит (модуль, мольн. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{--}2.2$ [2]) со структурным типом фожазита. Данный цеолит используется в промышленности в процессах адсорбционного разделения смесей газов [3], и выделения отдельных компонентов из газовых смесей. Перспективными являются возможности использования этого цеолита для хранения водорода [4] и очистки сточных вод от тяжелых металлов [5].

Столь широкое использование цеолита LSX обусловлено его структурным типом, а также высоким содержанием алюминия. 12-членные алюмосиликатные кольца, образующие “окна” размером $7.4 \text{ \AA}$, открывают пористое пространство цеолита для достаточно крупных молекул, что позволяет разделять более широкий спектр газов и паров в сравнении с цеолитами, “окна” которых ограничены 8-членными кольцами, например, цеолита А. Высокое содержание алюминия в LSX задает высокую концентрацию зарядкомпенсирующих [3] катионов, которые взаимодействуют с разделяемыми газами. Эффективность взаимодействия с гостевыми молекулами определяется зарядовой плотностью катионов и величиной дипольного либо квадрупольного моментов молекул газов. Например, наилучшие результаты в процессах разделения воздуха показывает 100%

Li-форма цеолита LSX благодаря максимальной зарядовой плотности иона лития [3].

Одна из особенностей использования цеолита LSX заключается в необходимости его перевода в формы с высоким содержанием лития либо кальция [6, 7], тогда как известные способы синтеза этого цеолита позволяют получать K,Na-форму этого цеолита. Обычно такой перевод происходит посредством ионообменной модификации. Как правило, используют хлориды либо нитраты щелочных либо щелочноземельных металлов. Ионообменная модификация представляет собой многостадийный процесс, включающий как собственно ионный обмен в водной фазе, так и термообработку. Условия стадий могут быть различными: ионный обмен проводят в водном растворе хлоридов с концентрацией в диапазоне от 1 до 6 моль/л при $70\text{--}90^\circ\text{C}$, сушку для удаления физически адсорбированной воды — при 100°C [8, 9]. Такие условия позволяют увеличивать степень обмена за одну обработку, поскольку при повышении температуры возрастает подвижность обменных катионов, и обмен происходит более активно. Однако, несмотря на увеличение температуры, стопроцентная степень обмена, например, на ионы лития требует проведение пяти- и даже шестикратного повторения всей процедуры [3], что удорожает целевой продукт и усложняет его получение. Один из способов [10, 11] увеличения степени обмена на ионы щелочных металлов в

Таблица 1. Элементный анализ образцов

	Na	K	Al	Si	Модуль	NH ₄
LSX-ini-40C	65	27	92	100	2.16	0
LSX-ini-120C	72	28	92	100	2.16	0
LSX-1M-40C	24	6	92	100	2.16	62
LSX-1M-120C	22	2	77	115	3	53

цеолитах заключается в промежуточном получении декатионированной формы цеолита ионным обменом в растворе хлорида аммония. Впоследствии декатионированную форму сушат и проводят ионный обмен в растворах солей щелочных металлов. В случае высокомодульных цеолитов данная процедура приводит к существенному возрастанию степени обмена на ионы щелочных металлов. При использовании этой последовательности на низко модульных цеолитах последние аморфизуются на стадии сушки [12]. На данный момент отсутствуют способы получения низко модульного цеолита LSX с высокой степенью кристалличности, в которых применялся бы его перевод в декатионированную форму.

В данной работе мы демонстрируем возможность формирования частично декатионированной формы цеолита LSX при сохранении его микропористой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала был использован цеолит LSX в виде порошка в K-Na-форме, приготовленный по процедуре [13], и обозначается

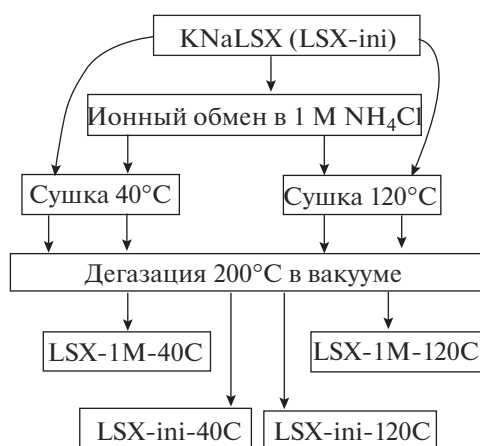


Рис. 1. Схема получения образцов и условные обозначения.

мый далее LSX-ini. Соотношение реагентов при синтезе предполагало формирование цеолита с атомным соотношением Si/Al = 1.02, а соотношение между атомным содержанием калия и натрия соответствовало диапазону 0.18–0.39. Фактическое содержание элементов, по данным элементного анализа, в штуках на элементарную ячейку, приведено в табл. 1.

При проведении ионного обмена был использован хлорид аммония квалификации “х. ч.” и монодистиллированная вода. Ионный обмен проводили следующим образом: навеску цеолита массой 3 г помещали в 80 мл 1 М водного раствора хлорида аммония. Обработку проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 3 ч. После обработки образец отфильтровывали и сушили в двух различных условиях: при температуре 120°C на воздухе и при температуре 40°C с вакуумной дегазацией (до ~20 мм. рт. ст.) в течение 12 ч. Условные обозначения образцов приведены на рис. 1.

Химический состав образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Optima 4300DV, Perkin Elmer, США). Для получения данных о цеолитной части материалов перед исследованием образцы растворяли в кипящей HCl.

Фазовый состав образцов определяли из порошковых дифрактограмм, полученных на дифрактометре HCG 4-C (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия). Диапазон углов 2θ: от 4° до 40°, λ = 1.54184 Å (CuKα). Расчет степени кристалличности, γ, производили по интенсивности ре-

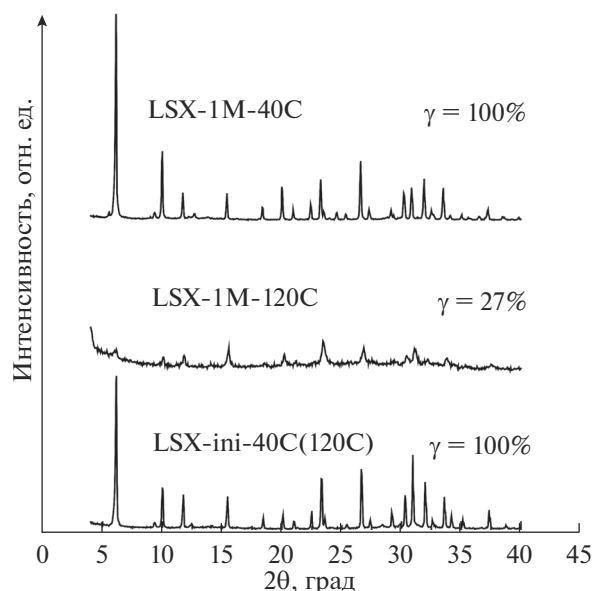


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы образцов.

флекса (642) с использованием стандарта D3906-03 [14]. В качестве материала с кристаллическостью 100% принят исходный цеолит **LSX-ini** (рис. 2).

Текстульные и адсорбционные свойства образцов рассчитывали из изотерм адсорбции азота при 77 К и диоксида углерода при 273 К, которые измеряли на приборе Autosorb 6В-Kr (Quantachrome Instruments, США). Корректность измерений контролировали периодическим анализом двух стандартных образцов: ERM-FD-107 (цеолит Y со структурой FAU, аттестованные характеристики: удельная поверхность 615 м²/г, объем пор 0.22 см³/г) и разработанным нами ранее ГСО 10296-2013 (мезопористый мезофазный материал с аттестованными характеристиками: удельная поверхность 499 м²/г, средний диаметр пор 7.8 нм). Во всех контрольных измерениях значения проверяемых текстурных характеристик не выходили за пределы доверительных интервалов аттестованных характеристик. Из изотерм адсорбции азота были рассчитаны следующие характеристики пористой структуры: удельная поверхность ($A_{БЭТ}$) по модифицированному методу БЭТ [15]; объем микропор ($V_{\mu N_2}$), объем мезопор ($V_{мезо}$), диаметр пор ($D_{пор}$) рассчитывали из распределений пор по размерам, получаемым из адсорбционных ветвей изотерм методом, основанным на моделировании адсорбции в цилиндрических силикатных порах в рамках нелокальной теории функционала плотности (NLDFТ, алгоритм расчета предоставлен производителем прибора), $D_{пор}$ рассчитывали как наиболее вероятный размер пор из распределения пор по размерам; суммарный объем пор (V_{Σ}) определяли непосредственно из изотерм адсорбции при $p/p^{\circ} \sim 0.98$. Из изотерм адсорбции диоксида углерода рассчитывали объем микропор по методу Дубинина–Радускевича ($V_{\mu CO_2}$) в диапазоне p/p° от 0.01 до 0.03. По сумме $V_{мезо}$ и $V_{\mu CO_2}$ определяли суммарный объем пор в образце (V_{tot}). Рассчитанные характеристики приведены в табл. 2 и 3.

Образцы для элементного и фазового анализов подвергали только сушке в указанных условиях (120°C на воздухе, либо 40°C в вакууме). Перед адсорбционными исследованиями образцов дополнительно проводили вакуумную дегазацию (<0.01 мм. рт. ст.) при 200°C, скорость нагрева составляла 10°C/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным элементного анализа, ионный обмен в водном растворе хлорида аммония с концентрацией 1 моль/л с последующей осушкой

Таблица 2. Текстульные характеристики образцов (N₂, 77 К)

	$A_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{\mu N_2}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	$D_{пор}$, нм
LSX-ini-40C	711	0.27	0.01	0.29	0.8
LSX-ini-120C	717	0.31	0.02	0.29	0.8
LSX-1M-40C	760	0.27	0.05	0.33	0.8 + 2.9
LSX-1M-120C	246	0.05	0.17	0.24	0.8 + 5.3

Таблица 3. Текстульные характеристики образцов (CO₂, 273 К)

	$V_{\mu N_2}$, см ³ /г	$V_{\mu CO_2}$, см ³ /г	$V_{tot} = (V_{\mu CO_2} + V_{мезо})$, см ³ /г
LSX-ini-40C	0.27	0.25	0.26
LSX-ini-120C	0.31	0.26	0.28
LSX-1M-40C	0.27	0.29	0.34
LSX-1M-120C	0.05	0.11	0.28

при 120°C на воздухе приводит к повышению соотношения Si/Al до 3, что соответствует диапазону модуля в цеолитах X. В ходе эксперимента наблюдался нерастворимый осадок, соответствующий внекаркасному Al₂O₃. Степень обмена на ионы аммония составила около 65–70% (рассчитана из баланса по катионам). Осушка при 40°C в вакууме для удаления физически адсорбированной воды не приводит к изменению модуля цеолита, а степень обмена на ионы аммония достигает того же значения. Нерастворимый осадок в этом случае не наблюдался.

На рис. 2 приведены порошковые диффрактограммы образцов. Использование осушки в разных условиях на исходном образце не приводит к существенным изменениям фазового состава: образец является рентгено-фазово чистым и не имеет примесей других кристаллических фаз. Вместе с тем, рентгено-фазовый анализ подтверждает, что осушка образца с высокой степенью декатионирования при 120°C на воздухе приводит к получению цеолита X, к тому же в значительной степени аморфизованного (степень кристаллическости около 27%). Осушка при температуре 40°C в вакууме приводит к получению образца, фазовый состав которого соответствует цеолиту LSX, с вы-

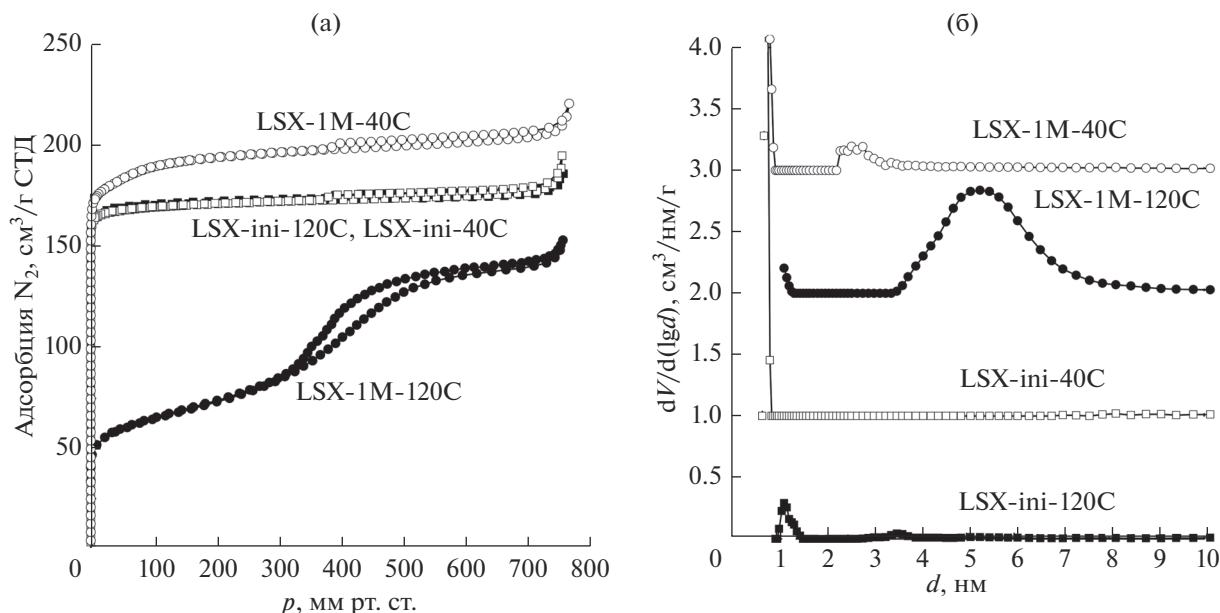


Рис. 3. а — изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах; б — распределение пор по размеру (метод NLDFT, адсорбционная ветвь).

сокой кристалличностью (как у исходного образца, $\gamma = 100\%$).

На рис. 3а приведены изотермы адсорбции азота при 77 К на исследованных образцах. Изотермы адсорбции на образцах **LSX-ini-40C**, **LSX-ini-120C** относятся к Ia типу, тип петли гистерезиса H4, что характеризует эти образцы как микропористые. Осушка этих образцов в разных условиях не приводит к значительным изменениям в адсорбционной емкости как в микропорах, так и в суммарном объеме пор. Для образца **LSX-1M-120C** характерна изотерма адсорбции азота IVa типа, тип петли гистерезиса H1, что характеризует этот образец как мезопористый с узким распределением пор по размеру. Образец **LSX-1M-40C** характеризуется изотермой типа Ia без ярко выраженной петли гистерезиса. На графиках распределений (рис. 3б) видно, что у исходных образцов (**LSX-ini-40C**, **LSX-ini-120C**) наблюдается мономодальное распределение с максимумом в районе 0.8–1 нм, соответствующим размеру полостей в каркасе цеолита, для образца **LSX-1M-120C** характерно наличие двух максимумов распределения — при 0.8–1 нм и при ~5–6 нм, у образца **LSX-1M-40C** также бимодальное распределение — максимумы при 0.8 нм, как у исходных образцов и при ~3 нм, последний свидетельствует о наличии небольших мезопор.

Как видно из данных табл. 2, удельная поверхность **LSX-1M-40C** возрастает по сравнению с исходным цеолитом, а **LSX-1M-120C**, полученный в более “жестких” условиях осушки, имеет

существенно меньшую удельную поверхность. Изменения объема микропор аналогичны. Вместе с тем в **LSX-1M-40C** наблюдается небольшой, около 20% от объема микропор, дополнительный объем мезопор, приводящий к увеличению суммарного объема пор. Для образца **LSX-1M-120C** после сушки при 120°C на воздухе наблюдается существенное увеличение объема мезопор, которое отчасти компенсирует сокращение объема микропор и приводит к не столь значительному уменьшению суммарного объема пор. Кроме того, для образца **LSX-1M-120C** наблюдается несоответствие объема микропор значению степени кристалличности — объем микропор составляет всего 15–17% от объема микропор исходного образца, тогда как доля кристалличности равна 27%. Заниженное значение объема микропор может быть следствием диффузионных ограничений: аморфизованные остатки цеолитного каркаса блокируют входы в поры для молекул азота при 77 К. Одним из способов ускорения диффузии является увеличение температуры адсорбционного измерения, поэтому для проверки данного фактора было целесообразно измерить адсорбцию CO₂ при 273 К.

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции диоксида углерода при 273 К на исследованных образцах. Объемы микропор из изотерм адсорбции азота и диоксида углерода, а также суммарный объем пор, приведены в табл. 3.

Согласно данным табл. 3, для исходного образца в различных условиях сушки и для образца

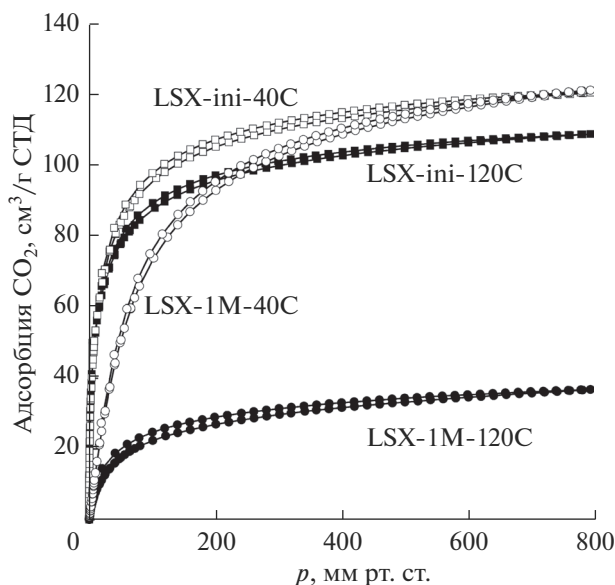


Рис. 4. Изотермы адсорбции CO_2 при 273 К на образцах.

LSX-1M-40C значения объемов микропор по адсорбции азота при 77 К и диоксида углерода при 273 К близки. Объем микропор в образце **LSX-1M-120C**, измеренный по адсорбции CO_2 при 0°C в два раза выше, по сравнению с объемом микропор, измеренным по адсорбции N_2 при 77 К. Причем объем микропор в образце **LSX-1M-120C**, измеренный по адсорбции CO_2 , составляет 44% от исходного. Поскольку степень кристалличности этого образца составляет 27%, можно предположить, что формирующаяся в нем аморфная фаза внекаркасного Al_2O_3 вносит свой вклад в генезис микропор. Вместе с тем, потеря части объема микропор компенсируется формированием мезопор. Это приводит к тому, что суммарный объем пор совпадает с суммарным объемом пор исходного образца. В целом, наблюдаемая картина подобна псевдоморфным топохимическим превращениям с частичным удалением твердой фазы [16].

Мы предполагаем, что быстрый подъем температуры без принудительного отвода паров адсорбированной воды, приводят к дестабилизации каркаса декатионированного цеолита LSX, что мы уже наблюдали ранее. Это соответствует известным данным о разложении иона аммония при повышенных температурах и выходе аммиака из каркаса цеолита [17], в результате образуются группы $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$, которые в присутствии паров воды нестабильны. Использование “мягких” условий сушки (40°C , вакуум) приводит к выведению физически адсорбированной воды до начала выхода аммиака из каркаса и, поэтому, не

приводит к разрушению неустойчивых групп $\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Варьирование условий термообработок после ионообменной модификации в водном растворе хлорида аммония высокой концентрации приводит к существенным изменениям в текстурных свойствах модифицированных образцов. Из исходного микропористого цеолита LSX можно получить два различных типа образцов с бимодальным распределением пор по размеру: образец с высоким объемом микропор и высокой кристалличностью и незначительным объемом мезопор малого размера — около 3 нм, и образец со значительным разрушением структуры и малым объемом микропор, но со значительным объемом мезопор. Мы предполагаем, что “жесткие” условия сушки могут приводить к дестабилизации каркаса цеолита из-за одновременного формирования паров воды и аммиака в полостях, и дальнейшему разрушению каркаса цеолита [12]. В то же время “мягкое” удаление физически адсорбированной воды приводит к формированию условно-стабильных групп $\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$ даже при больших степенях декатионирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuehl G. // Zeolites. 1987. V. 7. P. 451.

2. *Loewenstein W.* // Amer. Mineral. 1954. V. 39. P. 92.
3. *Zanota M.-L., Heymans N., Gilles F. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 143. P. 302–310.
4. *Tontisirin S.* // J. Porous Mater. 2015. V. 22. P. 437–445.
5. *Li Y.W., Yang R.T.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 17175–17181.
6. *Hong S.-T., Lee J.-W., Hong H.-P. et al.* // Korean Chem. Eng. Res. 2007. V. 45. P. 160–165.
7. *Coe C.G. et al.* // US Patent 5,152,813. 1992.
8. *Yoshida S., Hirano S., Harada A. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2001. V. 46. P. 203–209.
9. *Panezai H., Fan M., Sun J. et al.* // J. Physics and Chem. of Solids. 2016. V. 99. P. 1–10.
10. *Feuerstein M., Lobo R.F.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2197–2204.
11. *Forano C., Slade R.C.T., Andersen E. Krogh et al.* // J. Solid State Chem. 1989. V. 82. P. 95–102.
12. *Leonova, A.A., Ayupov, A.B., Fenelonov, V.B. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V.53. P. 989–994.
13. *Akolekar D., Chaffee A., Howe R.F.* // Zeolites. 1997. V. 19. P. 359–365.
14. Standard Test Method for Determination of Relative X-Ray Diffraction Intensities of Faujasite-Type Zeolite-Containing Materials Designation D 3906-03.
15. *Mel'gunov M.S., Ayupov A.B.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2017. V. 243. P. 147–153.
16. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов, Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2004, с. 249–253.
17. *Uytterhoeven, J.B.; Jacobs, P., Makay, K. et al.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. p. 1768–1775.