

СИНТЕЗ In-СОДЕРЖАЩЕГО ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5**Х.Р. Самедов, У.А. Мамедова, К.Г. Рагимов, З.А. Джаббарова**Хасай Рамиз оглу Самедов*, Ульвия Ахмед кызы Мамедова, Зарема Абдул кызы Джаббарова,
Керим Гафар оглы РагимовИнститут катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида,
113, Баку, Az1143, Азербайджан

e-mail: iradam@rambler.ru*

Синтезирован высококремнеземный цеолит ZSM-5 на основе системы $\text{SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$ с участием органического структурообразующего агента тетрабутиламмония йодистого (ТБАИ) в интервале температур $T = 150\text{-}220$ °С, $\text{pH} = 9\text{-}12$, $\tau = 48\text{-}240$ ч. В качестве исходных компонентов взяты силикагель марки MSKO – содержащий 86% SiO_2 , тетрабутиламмоний йодистый (ТБАИ), химически чистый NaOH и металлический индий (In), которые смешивали, подвергая гидротермальному синтезу. По окончании синтеза твердый продукт отделяли от маточного раствора, отмывали на фильтре дистиллированной водой от избытка щелочи и сушили при 120 °С, прокаливали при температуре 550 °С (16 ч). Продукты гидротермальной кристаллизации определяли рентгенофазовым (РФА – на аппарате D2-Phaser “Bruker”), дифференциально-термическим (ДТА – на STA-449 F3 Jupiter NETZSCH), рентгеноспектральным (РСА марки СРМ-18) и ИК-спектроскопическим (ИК – на FTIR spectroscopy Nicoletisio VSA) методами анализа. В процессе синтеза экспериментально установлено, что при $T = 200$ °С; $\tau = 240$ ч; $\text{pH} \approx 9\text{-}10$ с мольным соотношением компонентов $5,78\text{SiO}_2\cdot 0,058\text{In}_2\text{O}_3\cdot 0,625\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,11\text{H}_2\text{O}\cdot 0,95((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI})$ – кристаллизуется цеолит типа MF1. При сопоставлении данных РФА с литературными данными, они были отнесены к цеолиту типа ZSM-5, отличающемуся высокой степенью кристалличности. Методом РСА (СРМ-18) установлен следующий химический состав синтезированного цеолита (вес.%): SiO_2 – 94,01; In_2O_3 – 4,92; Na_2O – 1,06 отвечающий формуле $0,96\text{Na}_2\text{O}:\text{In}_2\text{O}_3:88\text{SiO}_2:10\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: цеолит, гидротермальный синтез, In-содержащий**SYNTHESIS OF In-CONTAINING HIGH-SILICA ZEOLITE OF ZSM-5 TYPE****Kh.R. Samedov, U.A. Mamedova, K.G. Ragimov, Z.A. Jabbarova**

Khasay R. Samedov*, Ulviya A. Mamedova, Zarema A. Jabbarova, Kerim G. Ragimov

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry after acad. M. Nagiev of the National Academy of Sciences
of Azerbaijan, H. Javid ave., 113, Baku, Az1143, Azerbaijan

e-mail: iradam@rambler.ru*

High silicate zeolite ZSM-5 on the basis of $\text{SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$ with an organic structure forming agent tetrabutylammonium iodide (TBAI) was synthesized in the temperature range of $T = 150\text{-}220$ °С, $\text{pH} = 9\text{-}12$, $\tau = 48\text{-}240$ h. As initial components, silica gel MSKO containing 86% SiO_2 , tetrabutylammonium iodide (TBAI), chemically pure NaOH and metallic indium (In) were used which mixed by hydrothermal synthesis. At the end of the synthesis, the solid product was separated from the mother liquor, washed on the filter with distilled water from an excess of alkali and dried at 120 °С, calcined at 550 °С (16 h). The products of hydrothermal crystallization were determined

by X-ray (RFA – on the device D2-Phaser "Bruker"), differential thermal (DTA- STA-449 F3 Jupiter NETZSCH), by X-ray diffraction (XRD of brand SRM-18) and infrared spectroscopy (IR on FTIR spectroscopy, Nicoletisio VSA) analysis methods. During the synthesis, it was experimentally established that at $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 240\text{ h}$; $\text{pH} \approx 9-10$ molar ratio of components $5.78\text{SiO}_2 \cdot 0.058\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 0.625\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.11\text{H}_2\text{O} \cdot 0.95((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NJ})$ – MFI-type zeolite is crystallized. When comparing XRF data with literature data, they were referred to a type zeolite of ZSM-5 differing in high degree of crystallinity. The following chemical composition of the synthesized zeolite (wt.%) was established by the X-ray diffraction (SRM-18) method: SiO_2 – 94.01; In_2O_3 – 4.92; Na_2O – 1.06 corresponding to the formula $0.96\text{Na}_2\text{O}:\text{In}_2\text{O}_3:88\text{SiO}_2:10\text{H}_2\text{O}$.

Keywords: zeolite, hydrothermal synthesis, indium containing

Для цитирования:

Самедов Х.Р., Мамедова У.А., Рагимов К.Г., Джаббарова З.А. Синтез In-содержащего высококремнеземного цеолита типа ZSM-5. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 84–87.

For citation:

Samedov Kh.R., Mamedova U.A., Ragimov K.G., Jabbarova Z.A. Synthesis of In-containing high-silica zeolite of ZSM-5 type. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 84–87.

Условия синтеза In-содержащих цеолитов, в частности ZSM-5 цеолитов, изучены в работах [1-4].

In-содержащие высококремнезистые цеолиты проявляют каталитические свойства в реакциях диспропорционирования толуола, превращения пропана, превращения прямогонных бензинов, ароматизации алифатических углеводородов и т.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез цеолита проводили гидротермальной кристаллизацией в системе $\text{SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-NaOH-TBAI}$, в автоклавах типа Мори при различных мольных соотношениях компонентов. В качестве исходных компонентов взяты силикагель марки MSKO – содержащий 86% SiO_2 , тетрабутиламмоний йодистый (ТВАИ), химически чистый NaOH и металлический индий (In). Металлический индий предварительно растворяли в царской водке. Перевод индия в растворимую форму (натрия индиат) осуществлялось добавлением определенного количества NaOH в раствор. Устранение NO_3^- ионов проводилось испарением раствора с предварительным добавлением воды. Взятые в различных мольных отношениях исходные реагенты, соответствующие химическому составу ZSM цеолитов, перемешивали в автоклаве, герметично закрывали и оставляли на 24 ч на старение. Продолжительность опыта варьировалась от 48 до 240 ч, в интервале pH (9-10) и температурах (150-220 °C), процент заполнения автоклава составлял 70-75%, соответственно.

После окончания синтеза твердый продукт отделяли от маточного раствора, отмывали на

фильтре дистиллированной водой от избытка щелочи и сушили при 120 °C, прокаливали при температуре 550 °C (16 ч.).

Продукты гидротермальной кристаллизации исследовали рентгенофазовым (РФА – на аппарате D2-Phaser “Bruker”), дифференциально-термическим (ДТА – на STA-449 F3 Jupiter NETZSCH), рентгеноспектральным (РСА марки СРМ-18) и ИК-спектроскопическим (ИК – на FTIR spectroscopy Nicoletisio VSA) методами анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В процессе синтеза экспериментально установлено, что при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 240\text{ ч}$; $\text{pH} \approx 9-10$ с мольным соотношением компонентов $5.78\text{SiO}_2 \cdot 0.058\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 0.625\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.11\text{H}_2\text{O} \cdot 0.95((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NJ})$ кристаллизуется цеолит типа MFI. При сопоставлении данных РФА с литературными данными, они были отнесены к цеолиту типа ZSM-5, отличающемуся высокой степенью кристалличности (рис. 1) [5, 6]. На рис. 1 приведена рентгенограмма продукта реакции после синтеза.

Также была снята рентгенограмма синтезированного цеолита после прокаливания при температуре 550 °C. Как видно из рис. 2, пики, свойственные цеолиту типа ZSM-5, становятся более выраженными, это связано с обжигом органического компонента, имеющегося в составе продукта реакции при заданной температуре.

Методом РСА (СРМ-18) установлен следующий химический состав синтезированного цеолита (вес.%): SiO_2 – 94,01; In_2O_3 – 4,92; Na_2O – 1,06 отвечающий формуле $0.96\text{Na}_2\text{O}:\text{In}_2\text{O}_3:88\text{SiO}_2:10\text{H}_2\text{O}$.

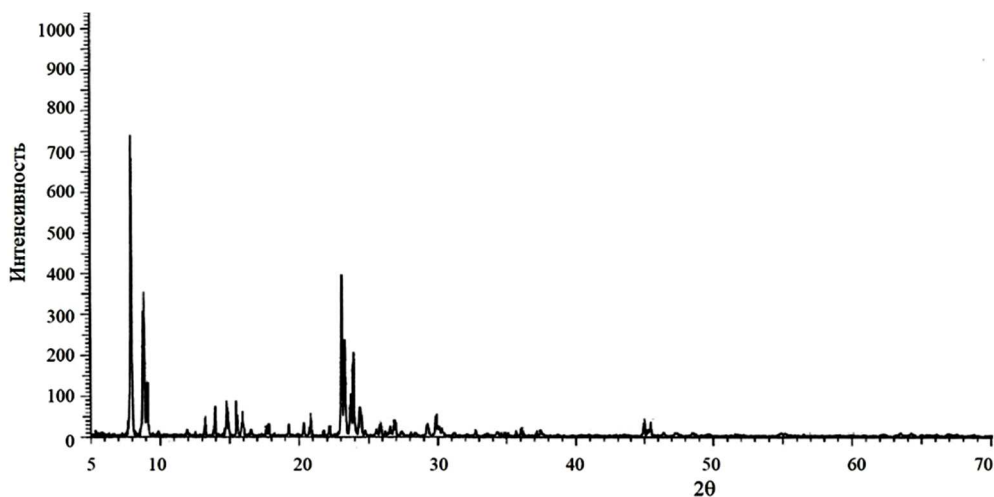


Рис. 1. Дифрактограмма цеолита ZSM-5, содержащего ТВАИ, после синтеза
Fig. 1. The diffractogram of TBAI containing ZSM-5 zeolite after synthesis

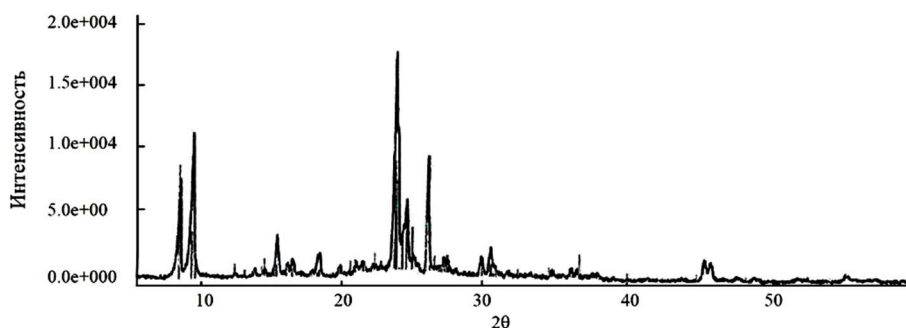


Рис. 2. Дифрактограмма цеолита ZSM-5 после прокаливания при температуре 550 °C
Fig. 2. The diffractogram of ZSM-5 zeolite after calcination at the temperature of 550 °C

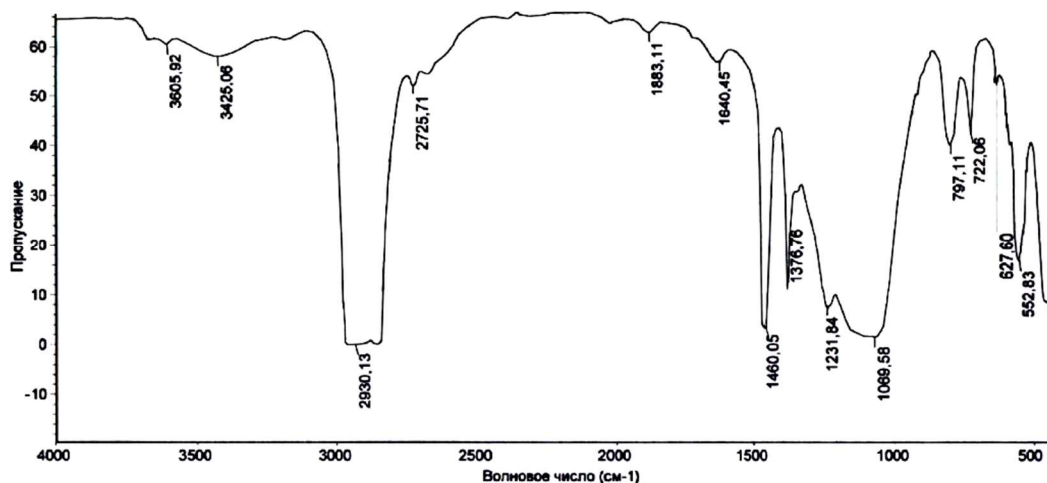


Рис. 3. ИК спектр синтезированного цеолита ZSM-5
Fig. 3. IR spectrum of the synthesized ZSM-5 zeolite

ИК(FTIR)-спектроскопические исследования цеолита проведены в области полос поглощения $400\text{-}2000\text{ см}^{-1}$, характерных для цеолитов (рис. 3).

Присутствующая в спектрах полоса поглощения при 1231 см^{-1} характерна для цепочек, составленных из 5-членных колец. В структуре MFI эти цепочки втянуты вдоль 21 винтовых осей структуры. По (1, 2) вторая чувствительная полоса поглощения при 552 см^{-1} связана с двойными 5-ти

членными кольцами тетраэдров, которые характерны для пентасилов. Двойные 5-членные вторичные структурные группы разной конфигурации найдены в пентасилах, таких как морденит, эпистильбит, дакиардит, бикитаит, силикалит-1, ZSM-11, ZSM-34 и т.д. Поглощение в области $627,60\text{ см}^{-1}$ связано с присутствием 5-членных двойных тетраэдрических колец разной конфигурации. Основная

примесь ZSM цеолитов – аморфный кремнезем – характеризуется полосой поглощения при 448 см^{-1} . Отношение оптических плотностей поглощений при 448 и 552 см^{-1} показывает кристалличность и чистоту полученных фаз. Эти отношения в синтезированном цеолите находятся в хорошем согласии с литературными данными.

Термический анализ синтезированного цеолита ZSM-5, содержащего органический агент тетрабутиламмоний йодистый, был проведен в температурном интервале $30\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Было установлено, что разложение органического агента, имеющегося в составе цеолита, происходит в две стадии при $390\text{ }^\circ\text{C}$ и при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Каркас прокаленного цеолита стабилен до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4).

На основе результатов анализа можно предположить, что атомы индия совместно с атомами натрия находятся в пустотах каркаса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chatterjee M., Bhattacharya D., Hayashi H., Ebina T., Onodera Y., Nagase T., Sivasanker S., Iwasaki T. Hydrothermal synthesis and characterization of indium containing beta zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998. V. 20. N 1–3. P. 87-91.
2. Halasz J., Konya Z., Fudala A., Beres A., Kiricsi I. Indium and gallium containing ZSM-5 zeolites: acidity and catalytic activity in propane transformation. *Catalysis Today*. 1996. V. 31. N 3–4. P. 293-304.
3. Mavrodinova V., Popova M. Selective p-xylene formation upon toluene disproportionation over MCM-22 and ZSM-5 zeolites modified with indium. *Catalysis Comm*. 2005. V. 6. N 4. P. 247–252.
4. Kosslick H., Tuan V.A., Waither G., Storek W. Study on the isomorphous substitution of silicon by indium in the MFI framework. *Crystal Research and Technology*. 1993. V. 28. N 8. P. 1109–1114.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 781 с.
6. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Amsterdam-Shannon-Tokyo and etc.: Elsevier. 2001. P. 234.

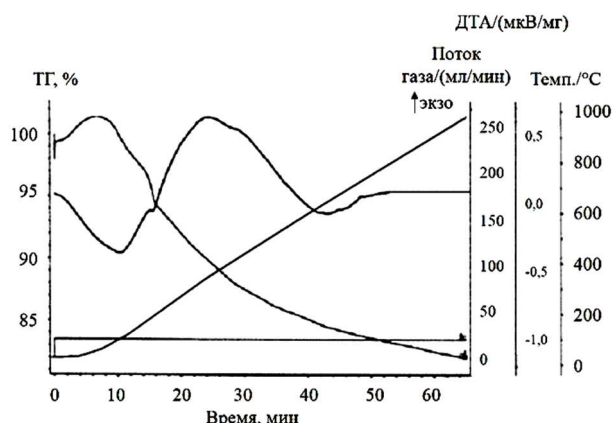


Рис. 4. Дериватограмма синтезированного цеолита ZSM-5
Fig. 4. Derivatogram of synthesized ZSM-5 zeolite

О влиянии индия, находящегося в пустотах каркаса, на каталитические свойства синтезированного цеолита будет сообщено дополнительно.

REFERENCES

1. Chatterjee M., Bhattacharya D., Hayashi H., Ebina T., Onodera Y., Nagase T., Sivasanker S., Iwasaki T. Hydrothermal synthesis and characterization of indium containing beta zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998. V. 20. N 1–3. P. 87-91.
2. Halasz J., Konya Z., Fudala A., Beres A., Kiricsi I. Indium and gallium containing ZSM-5 zeolites: acidity and catalytic activity in propane transformation. *Catalysis Today*. 1996. V. 31. N 3–4. P. 293-304.
3. Mavrodinova V., Popova M. Selective p-xylene formation upon toluene disproportionation over MCM-22 and ZSM-5 zeolites modified with indium. *Catalysis Comm*. 2005. V. 6. N 4. P. 247–252.
4. Kosslick H., Tuan V.A., Waither G., Storek W. Study on the isomorphous substitution of silicon by indium in the MFI framework. *Crystal Research and Technology*. 1993. V. 28. N 8. P. 1109–1114.
5. Brak D. Zeolitic molecular sieves. М.: Mir. 1976. 781 p. (in Russian).
6. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Amsterdam-Shannon-Tokyo and etc.: Elsevier. 2001. P. 234.

Поступила в редакцию 16.09.2016
Принята к опубликованию 27.06.2017

Received 16.09.2016
Accepted 27.06.2017