

УДК 543.544.3

## СТРУКТУРА НОВЫХ ЦЕОЛИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.П. Цинцкаладзе, Л.Г. Эприкашвили, Н.В. Пирцхалава, М.Г. Зауташвили, В.Г. Цицишвили, Т.Н. Кордзахия

*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили  
Тбилисского государственного университета им. И.Джавахишвили  
ул. Анны Политковской 5, Тбилиси, Грузия, physorgchem@gmail.com*

*Методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии изучена динамика структурных изменений природных цеолитов в процессах декатионирования и деалюминирования. Показано, что при кислотной (HCl) обработке происходит не только деформация и аморфизация цеолитов, но и образуются новые структурные элементы.*

### ВВЕДЕНИЕ

Вопросам кислотного декатионирования и деалюминирования природных цеолитов, к которым относятся клиноптилолит и морденит, уделяется достаточно много внимания [1]. Этот интерес обусловлен возможностью увеличения их адсорбционной емкости и улучшения каталитических свойств, что позволяет значительно расширить области их применения.

Эти цеолиты наиболее устойчивы к воздействию водных растворов кислот, при этом в процессе ионного обмена компенсирующих катионов на протон  $H^+$  или ион гидроксония  $H_3O^+$  частично образуется водородная форма цеолита. Возможность разрушения структуры цеолита сильной кислотой зависит от числа атомов алюминия, находящихся в тетраэдрических положениях в каркасе, т.к. предположительно именно они являются местами атаки кислотой при гидролизе [2]. При получении H-форм таких цеолитов обработка их минеральными кислотами сопровождается параллельно протекающими процессами декатионирования и деалюминирования при сохранении кристаллической структуры минерала [1].

Порядок и степень извлечения обменных катионов и структурообразующих атомов из этих цеолитов примерно одинаковы, и ряд, соответствующий уменьшению прочности связи этих атомов, имеет вид:  $Si > Al \gg K > Ca > Na$ , который определяется кристаллохимическими особенностями цеолитов и физико-химическими свойствами ионов.

Прочность связи, в основном, зависит от радиуса катиона и, соответственно, размера его гидратной оболочки, заряда или, точнее, его ионного потенциала, а также от расположения в структуре цеолита.

Исследования в области деалюминирования и декатионирования высококремнистых цеолитов [3, 4] показали, что в ходе этих процессов увеличивается доступность каналов для органических молекул, т.е. происходит изменение молекулярно-ситовых свойств цеолитов. Особый практический интерес представляют получаемые прямым синтезом высококремнеземные цеолиты серии ZSM (силикалит-1 и силикалит-2) [5].

В работах [6, 7] были исследованы адсорбционно-разделительные свойства сорбентов, не содержащих ионов алюминия. Показано, что они характеризуются способностью поглощать бензол и некоторые *пара*-изомеры производных бензола и не адсорбировать *орто*- и *мета*-изомеры. Силикалит, будучи селективным к *пара*-изомерам, также способен с успехом разделять их. *Пара*-изомеры элюируются из хроматографической колонки в последовательности: *n*-фтортолуол, *n*-ксилол, *n*-хлортолуол, *n*-дихлорбензол, *n*-крезол, *n*-дибромбензол. В настоящей работе путем кислотной обработки природных цеолитов – клиноптилолита и морденита, предпринята попытка получить новый сорбент, подобный по свойствам силикалитам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили цеолиты: клиноптилолит (месторождение Хекордзула,

Грузия) и морденит (месторождение Болниси-Ратевани, Грузия). Идентификация цеолитов проводилась на основе рентгенодифрактограмм и ИК-спектров, содержание цеолитной фазы для клиноптилолита колебалось в пределах 85–95%, для морденита – 40–50%. На основании данных химического анализа рассчитаны оксидные формулы состава цеолитов:  
 клиноптилолит –  $8,27\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,08\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,29\text{MgO} \cdot 0,55\text{CaO} \cdot 0,42\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,14\text{K}_2\text{O} \cdot 6,3\text{H}_2\text{O}$ .  
 морденит  $12,4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,27\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,22\text{MgO} \cdot 0,81\text{CaO} \cdot 0,44\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,13\text{K}_2\text{O} \cdot 4,89\text{H}_2\text{O}$ .

Порошкообразные образцы цеолитов обрабатывались кипячением с обратным холодильником в соляной кислоте различной концентрации. После обработки образцы отмывались дистиллированной водой до  $\text{pH}=7$ , высушивались в термостате при  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, затем таблетировались с KBr в соотношении 1,5:500 мг и снимались спектры в области  $400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре UR-20 фирмы Цейс.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения особенностей структурных изменений, происходящих при кислотной обработке цеолитов, проведено сравнение ИК-спектров образцов клиноптилолита и морденита, подвергнутых кислотной обработке (рис. 1). Природные цеолиты, в отличие от синтетических, характеризуются наличием вторичных пор, т.н. мезопор, с размерами порядка 10 нм. В процессе химической обработки природных цеолитов помимо декатионирования и деалюминирования происходит увеличение размеров вторичных пор, что обусловлено разрывом характерной для цеолитов длинной трехмерной цепочки [8].

Как видно из рис. 1, по мере повышения концентрации кислоты ослабевают полосы  $412$ ,  $526$  и  $610\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний внешних связей  $\text{Si}(\text{Al})\text{--O}$  тетраэдров [9] и специфически связанные с тетраэдрами кристаллической решетки цеолитов. В то же время интенсивность полос  $460$  и  $1062\text{ см}^{-1}$ , характерных для внутритетраэдрических колебаний связей  $\text{Si}(\text{Al})\text{--O}$ , практически не изменяется. Почти полное разрушение кристаллической решетки клиноптилолита происходит при его обработке 5н HCl, на что указывает исчезновение в спектре полос при  $412$ ,  $526$  и  $610\text{ см}^{-1}$ . Этот факт подтверждается и рентгенограммой рассматриваемого образца, на которой отсутствуют резкие линии, характерные для исходного клиноптилолита.

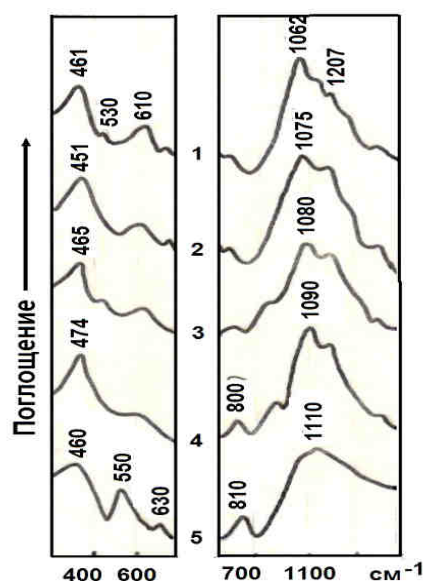


Рис. 1. ИК-спектры: исходный природный клиноптилолит (1), обработанный растворами HCl различной концентрации – 1н (2), 2н (3) и 5н (4), силикалит (5)

Незначительные изменения в строении кристаллической решетки клиноптилолита можно заметить уже по ИК-спектру образца, обработанного 1н HCl. С повышением концентрации соляной кислоты в спектре появляются, а затем усиливаются новые полосы при  $800$  и  $950\text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектре исходного образца. Усиливается также плечо при  $1207\text{ см}^{-1}$  на высокочастотной ветви полосы  $1062\text{ см}^{-1}$ .

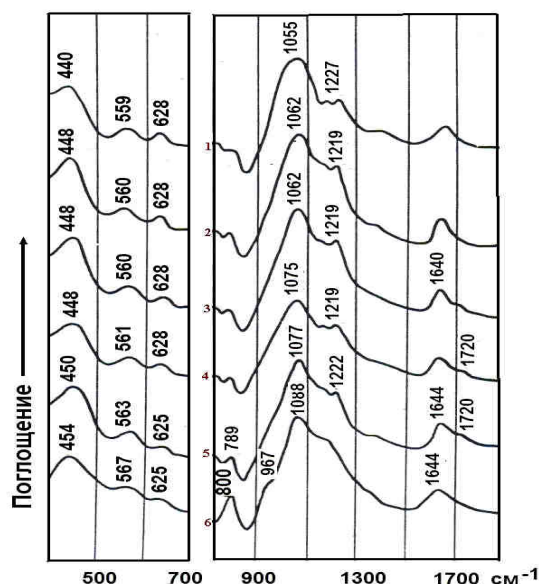


Рис. 2. ИК-спектры морденита: исходный природный (1), обработанный растворами HCl различной концентрации: 1н (2), 2н (3), 5н (4), 10н (5) и 10н в течение 18 ч (6)

Значительно более кислотоустойчивым является морденит. ИК-спектр в области каркасных колебаний этого цеолита в существенных чертах сохраняет свой первоначальный вид даже после кратковременной обработки раствором соляной кислоты 9,4н (рис. 2), хотя с ростом длительности обработки все же происходит заметное ослабление полос 570 и 627  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2, кривая б).

Поскольку в рассматриваемой области спектра полосы специфичны для данной топологии кристаллической решетки цеолита, указанные изменения должны быть отнесены к некоторой аморфизации структуры.

Полоса 800  $\text{см}^{-1}$  в спектре силикагеля приписывается симметричным валентным колебаниям мостиков Si–O–Si [9], а полоса 965  $\text{см}^{-1}$  и плечо около 1200  $\text{см}^{-1}$  связаны, по всей вероятности, с соответствующими симметричными и антисимметричными валентными колебаниями "концевых" групп Si–O<sup>-</sup>, характерными для силикатных анионов. Отрицательные заряды этих групп компенсируются, в основном, протонами, что подтверждается усилением полос валентных колебаний гидроксильных групп с увеличением нормальности кислоты. На полосу 965  $\text{см}^{-1}$  накладывается также полоса плоских деформационных колебаний гидроксильных групп [10]. Исследование методом ИК-спектроскопии динамики структурных изменений цеолита в процессе декатионирования и деалюминирования показало, что при обработке HCl происходит не только деформация и изменение частоты полос, характерных для цеолитов, но и появляются новые полосы, указывающие на образование новых структурных элементов. Таким образом, спектральные изменения при кислотной обработке клиноптилолита и морденита отражают постепенное разрушение их трехмерного каркаса и уменьшение средней длины цепи Si–O–Si(Al), что подтверждает развитие вторичной мезопористой структуры в изученных образцах. Об этом также свидетельствует незначительное понижение адсорбционной способности подвергнутых кислотной обработке цеолитов по парам воды [11].

Сохранность кристаллической структуры и содержание цеолитной фазы изученных образцов контролировалась методом, описанным ранее [12], в котором за содержание цеолитной фазы в образцах принято отношение оптической плотности D полосы в области 610–650  $\text{см}^{-1}$  к оптической плотности в области 460–465  $\text{см}^{-1}$  (табл. 1).

Табл. 1. Зависимость содержания исходной цеолитной фазы в образцах (принято за 100%) от концентрации соляной кислоты

Нормальность соляной кислоты	Морденит		Клиноптилолит	
	D628/D460 содержание цеолитной фазы, %	D610/D460 содержание цеолитной фазы, %	D628/D460 содержание цеолитной фазы, %	D610/D460 содержание цеолитной фазы, %
исходная форма	0,1787	100	0,3949	100
1,0	0,1290	72	0,2724	69
2,0	0,1140	64	0,1960	50
5,0	0,0930	52	0,0539	14
9,0	0,0483	27	–	–

При обработке цеолитов кислотой высокой концентрации, когда происходит почти полная аморфизация, в образцах уменьшается до минимума как содержание цеолитной фазы, так и адсорбционная способность по парам воды.

При сравнении ИК-спектров образцов цеолита, обработанных кислотой, со спектром силикагеля, для структуры которого характерны межтетраэдрические полосы при 550, 630 и 810  $\text{см}^{-1}$ , наблюдается появление новой полосы при 800  $\text{см}^{-1}$ , при сохранении полосы 610  $\text{см}^{-1}$ . Исходя из этого, можно предположить, что в цеолитной структуре появляются структурные элементы силикагеля. Следует также отметить, что большая часть цеолитной структуры претерпевает аморфизацию при высоких концентрациях кислоты, на что указывает и уменьшение адсорбции паров воды на цеолитоподобных материалах.

Адсорбционно-разделительные свойства подвергнутого кислотной обработке клиноптилолита были изучены методом газовой хроматографии. Эксперименты проводились на хроматографе марки ЛХМ-8МД, модель 3, длина колонки – 0,5 м, внутренний диаметр – 3 мм. После загрузки сорбента в колонку его подвергали термической активации, нагревая до 250–300°C в потоке азота в течение 3 ч. Режим работы – изотермический, детектор пламенно-ионизационный. Тестовой системой служили модельные смеси *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров ксилола, хлортолуола и нитротолуола.

Ряд параметров, определяющий процесс хроматографического разделения, показал, что после обработки клиноптилолита раствором 1н HCl тестовые соединения элюировались из колонки в следующем порядке – *орто*-, *мета*-, *пара*-, однако времена удерживания этих соединений отличались незначительно (в пределах 3–5 с). Что касается клиноптилолита, обработанного

раствором 2н HCl, то на нем в том же порядке происходит четкое разделение изомеров, в особенности *n*-хлортолуола и *n*-нитротолуола. Аналогичные адсорбционно-разделительные свойства проявляет силикалит [7], однако изученный образец подвергнутого кислотной обработке клиноптилолита сохраняет до 50% кристаллической цеолитной фазы и сравнительно высокое содержание алюминия (по данным химического анализа для данного образца Si/Al=15,5 при исходном Si/Al=4,14). Вероятно, преимущественная адсорбция *para*-изомеров происходит на центрах другой природы, нежели в силикалите, поскольку при более глубоком dealюминировании разделительные свойства утрачиваются – образцы клиноптилолита, обработанные более концентрированной HCl (3 и 5н), при хроматографии элюируют тестовые соединения в виде одного пика.

Таким образом, кислотное модифицирование природных цеолитов приводит к образованию цеолитоподобных наноматериалов, которые в ряде случаев могут быть использованы в качестве сорбентов для газовой хроматографии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – Москва: Недра, 1987. – 176 с.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – Москва: Мир, 1976. – 780 с.
3. Дубинин М.М., Баран Б.А., Беленькая И.М., Криштофори И.И. Неорганические ионообменные материалы. – Ленинград: Изд-во Ленинградского университета, 1974. – С. 162–171.
4. Barrer R.M., Peterson D.L. Intracrystalline sorption by synthetic mordenites // Proc. R. Soc. London A. – 1964. – V. 280, N 1383. – P. 466–485.
5. Барпер Р.М. Гидротермальная химия цеолитов. – Москва: Мир, 1985. – 419 с.
6. Andronikashvili T.G., Eprikashvili L.G., Pirtskhalava N.V. et al. Gas chromatographic separation of isomeric benzene derivatives using molecular sieves, combined with partition columns // Chromatographia. – 1994. – V. 38, N 9/10. – P. 613–616.
7. Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Пирцхалава Н.В., Затуашвили М.Г. Использование катионмодифицированного Силикалита-2 в качестве селективного сорбента в хроматографической колонке // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 1. – С. 18–22.
8. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.P. Natural Zeolites. – London: Ellis Horwood, 1992. – 295 p.
9. Flanigen E.H. Zeolites and molecular sieves // Introduction to Zeolite Science and Practice. – Amsterdam: Elsevier, 2001. – 1062 p.
10. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатъев П.С. Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. – Ленинград: Наука, 1978. – С. 213–214.
11. Барнабашвили Д.Н., Цицишвили Г.В., Авалиани К.Е. и др. Сорбционные свойства природных и модифицированных клиноптилолитов месторождений Грузии // Клиноптилолит. – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – С. 148–154.
12. Цицишвили Г.В., Чарквиани М.К., Цинцкаладзе Г.П. Влияние термообработки на ИК-спектры некоторых синтетических и природных цеолитов в области частот колебаний каркаса // ДАН СССР. – 1983. – Т. 273, № 6. – С. 1434–1439.

Поступила 08.04.2011, принята 06.06.2011

### Структура нових цеолітних наноматеріалів та можливості їхнього застосування в газовій хроматографії

Г.П. Цинцкаладзе, Л.Г. Эприкашвили, Н.В. Пирцхалава, М.Г. Затуашвили, В.Г. Цицишвили, Т.Н. Кордзахия

Институт фізичної та органічної хімії ім. П.Г. Мелікішвілі  
Тбіліського державного університету ім. І. Джавахішвілі  
вул. Анни Політковської 5, Тбілісі 0186, Грузія, physorgchem@gmail.com

Методами ІЧ-спектроскопії та газової хроматографії вивчена динаміка структурних змін природних цеолітів в процесах декатіонірованія та dealюмінірованія. Показано, що при кислотній (HCl) обробці відбувається не лише деформація та аморфізація цеолітів, а й утворюються нові структурні елементи.

### Structure of New Zeolite Nanomaterials and Opportunities of their Application in Gas Chromatography

G. Tsintskaladze, L. Eprikashvili, N. Pirtskhalava, M. Zautashvili, V. Tsitsishvili, T. Kordzakhia

Javakhishvili State University, Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
5 Politkovskaya Street, Tbilisi 0186, Georgia, physorgchem@gmail.com

Dynamics of structural changes of natural zeolites in their decationation and dealumination has been studied by the methods of IR-spectroscopy and gas chromatography. It is shown that during their processing by acid (HCl) not only deformation and amorphication of zeolites occur but new structural elements are formed.