

Kreiranje mezopora u zeolitu ZSM-5 alkalnim tretmanom: uticaj koncentracije NaOH, temperature i trajanja tretmana

VLADISLAV A. RAC, Univerzitet u Beogradu,
Poljoprivredni fakultet, Beograd
VESNA M. RAKIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Poljoprivredni fakultet, Beograd

Originalni naučni rad
UDC: 549.67
DOI: 10.5937/tehnika2001009R

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja uticaja parametara alkalnog tretmana na formiranje mezopora u zeolitu ZSM-5, $SiO_2/Al_2O_3=50$. Varirane su koncentracija natrijum hidroksida, temperatura i trajanje tretmana. Uzorci dobijenih hijerarhijskih formi zeolita ZSM-5 okarakterisani su metodama niskotemperaturske adsorpcije azota, rendgenskom difrakcionom analizom i ^{27}Al MAS NMR spektroskopijom čvrstog stanja. Utvrđeno je da je formiranje mezopora u zeolitu ZSM-5 proces osjetljiv na promene ispitivanih parametara i da je moguće kreiranje hijerarhijskih ZSM-5 zeolita sa različitim veličinama mezoporoznih površina i raspodelama dijametara pora. Takođe, utvrđeno je da koncentracija NaOH i temperatura tretmana imaju značajniji uticaj na formiranje mezoporoznosti od trajanja tretmana. Dobijeni rezultati pokazuju da je formiranje mezopora ovim postupkom praćeno delimičnim smanjenjem kristaliniteta uzoraka zeolita. Na osnovu ^{27}Al MAS NMR spektroskopije zaključeno je da tretman nije doprineo stvaranju značajnih količina vanmrežnog aluminijuma.

Ključne reči: *hijerarhijski ZSM-5, alkalni tretman, koncentracija NaOH, temperatura, trajanje tretmana*

1. UVOD

Zeoliti su prirodni ili sintetički kristalni aluminosilikati koji se odlikuju jedinstvenom poroznom strukturom i velikom unutrašnjom površinom. Zahvaljujući ovim karakteristikama, kao i hidrotermalnoj stabilnosti, kiselo-baznim osobinama te jonoizmenjivačkim, adsorpcionim i katalitičkim svojstvima, zeoliti se intenzivno primenjuju u mnogim industrijskim procesima. Svakako najvažnija primena zeolita je u oblasti katalize: najčešće se koriste u kiselo-katalizovanim reakcijama, u vodoničnoj formi, dok se u katjonskoj formi koriste u specifičnim, metalo-katalizovanim reakcijama [1, 2]. Najpoznatija je primena zeolita u naftnoj industriji i petrohemiji [3], ali oni imaju značajnu ulogu i kao katalizatori reakcija konverzije biomase [4] i drugih ekološki važnih procesa, kao što je redukcija NO_x [5].

Tradicionalno, zeoliti se smatraju mikroporoznim

materijalima; ova definicija je, međutim, dovedena u pitanje u poslednjih petnaest godina, tokom kojih je veliku pažnju izazvala nova klasa - hijerarhijskih zeolita. Naime, mikroporozna struktura klasičnih zeolita je odgovorna za jednu od njihovih osnovnih katalitičkih povoljnih osobina, selektivnost. Mikroporoznost, s druge strane, nameće i određena ograničenja za njihovu primenu. Ukoliko su dimenzije molekula reaktanta veće od dijametara pora, aktivni centri zeolita, koji se dominantno nalaze unutar mikroporozne strukture, su najvećim delom nedostupni reaktantima.

U slučaju reakcija u kojima učestvuju molekuli koji mogu slobodno da uđu u pore zeolita, uski kanali mikroporozne strukture mogu izazvati značajna difuziona ograničenja koja negativno utiču na konverziju i prinos katalitičkih reakcija. Kako bi se pomenuti sterna i difuzioni problem prevazišli, sintetisani su i ispitivani nanozeoliti, kod kojih je udeo spoljašnje, dostupne površine znatno povećan [6], kao i nove klase zeolita sa velikim porama [7].

Međutim, najbolje osobine pokazali su zeoliti koji, pored mikropora, poseduju najmanje još jedan nivo poroznosti - hijerarhijski zeoliti. Kod hijerarhijskih zeolita sekundarna poroznost najčešće se sastoji od mezopora, mada mogu postojati pore različitih veličina

Adresa autora: Vladislav Rac, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd, Nemanjina 6
e-mail: vladarac@agrif.bg.ac.rs
Rad primljen: 15.01.2020.
Rad prihvaćen: 23.01.2020.

(supermikropore, mezopore, čak i makropore). Zeoliti ovog tipa pokazali su, u mnogim slučajevima, značajno poboljšane katalitičke karakteristike [8] i doprili su proširenju domena primenljivosti zeolita. Mezoporoznost u zeolitima moguće je formirati u toku sinteze zeolita i post-sintetičkim modifikacijama [9].

Post-sintetička metoda koja se pokazala kao efikasna i jednostavna je alkalni tretman, koji se bazira na ekstrakciji silicijuma (i, sledstveno, aluminijuma) iz kristalne rešetke zeolita.

Prvo sistematsko ispitivanje efekata variranja parametara ovog procesa izvršeno je na zeolitu ZSM-5 sa odnosom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ [10]. Proces je nazvan desilikacija. Korišćen je rastvor NaOH, a utvrđeni su sledeći optimalni uslovi: $c_{\text{NaOH}} = 0,2 \text{ M}$, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$. Iako su kasnije takođe vršena ispitivanja procesa desilikacije zeolita ZSM-5, ona se nisu dovoljno detaljno bavila uticajem variranja svih eksperimentalnih parametara [11, 12].

Ovaj rad bavi se ispitivanjem uticaja koncentracije natrijum hidroksida, radne temperature i trajanja tretmana na teksturalne osobine i kristalinitet mezoporoznih zeolita dobijenih alkalnim tretmanom zeolita ZSM-5 sa odnosom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, čime će se upotrebiti postojeći podaci o procesu desilikacije.

2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Formiranje mezopora u zeolitu ZSM-5 sa odnosom $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ (Zeolyst, NH_4 forma, CBV 5524G, označen kao ZP) izvršeno je alkalnim tretmanom, korišćenjem natrijum hidroksida. Varirani su parametri modifikacije: koncentracija NaOH (0,05 M, 0,2 M i 0,5 M), temperatura (30, 60 i 90 °C) i trajanje tretmana (10, 30 i 60 min). Tretman je izvođen u zatvorenim erlenmajerima, upotrebom magnetne mešalice IKA RCT Basic, opremljenom kontaktnim termometrom. Odnos čvrste i tečne faze u toku tretmana bio je 1g/30ml. Po završenom alkalnom tretmanu uzorci su ispirani dejonizovanom vodom do neutralnog pH. Dobijeni zeoliti su potom podvrgnuti kiselom tretmanu, korišćenjem 0,1 M HCl, na sobnoj temperaturi, u trajanju od 6 h, zatim ponovo detaljno isprani do neutralnog pH filtrata. Amonijačni oblici modifikovanih ZSM-5 zeolita dobijeni su trostrukom jonskom izmenom iz rastvora NH_4NO_3 (0,1 M, 90°C, 1 h). Posle svake izmene uzorci su filtrirani i sušeni na 120°C.

Konačno, uzorci su prevedeni u vodonični oblik kalcinacijom na temperaturi od 500°C tokom 5 sati. Dobijeni modifikovani zeoliti označeni su kao *Z-c-T-t*, gde *Z* označava da je u pitanju ZSM-5 zeolit, *c* koncentraciju NaOH, *T* temperaturu tretmana i *t* vreme trajanja tretmana (tabela 1).

Tabela 1. Parametri alkalnog tretmana

Uslovi alkalnog tretmana	Oznaka uzorka
0,05 M NaOH, 90 °C, 30 min	Z-0.05-90-30
0,2 M NaOH, 90 °C, 30 min	Z-0.2-90-30
0,5 M NaOH, 90 °C, 30 min	Z-0.5-90-30
0,2 M NaOH, 30 °C, 30 min	Z-0.2-30-30
0,2 M NaOH, 60 °C, 30 min	Z-0.2-60-30
0,2 M NaOH, 90 °C, 10 min	Z-0.2-90-10
0,2 M NaOH, 90 °C, 60 min	Z-0.2-90-60

Teksturalne osobine ispitivanih zeolita određivane su na osnovu niskotemperaturske (-196°C) adsorpcije/desorpcije azota. Korišćen je uređaj ASAP 2020 (Micrometrics). Uzorci su prethodno podvrgnuti predtretmanu na 400°C u vakuumu tokom četiri sata. Specifična površina uzoraka određivana je BET metodom, ukupna zapremina pora dobijena je na osnovu količine adsorbovanog azota pri $p/p^0 = 0,99$, mikroporozna zapremina i mezoporozna/spoljašnja površina korišćenjem t-plot metode, a raspodela veličina mezopora BJH metodom (iz desorpcione grane). Kristalinitet svih uzoraka određen je na osnovu rezultata rendgenske difrakcione analize.

Difraktogrami praha su snimljeni Bruker (Siemens) D5005 difraktometrom na sobnoj temperaturi. Korišćena je $\text{Cu K}\alpha$ linija (0,154 nm) u rasponu 2θ od 3° do 80° sa korakom od 0,02 °/s. ^{27}Al MAS NMR spektri čvrstog stanja su snimani na Bruker MSL-400 (9.39 T) spektrometru, koji je nadograđen Apollo konzolom (Tecmag), na Larmorovoj frekvenciji 104,27 MHz. Korišćena je Bruker HP WB 73A DB MAS sonda (dijametar rotora 7 mm), pri čemu je rotacija uzorka iznosila 4,7 kHz. Za ekscitaciju u svim ^{27}Al MAS NMR eksperimentima je korišćena jednopulsna sekvenca sa širinom pulsa od 2 μs . Vreme ponavljanja između uzastopnih akumulacija spektara je iznosilo 3 s. Dobijeni hemijski pomaci (u ppm jedinicama) su određivani u odnosu na rastvor $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, koji je korišćen kao eksterni standard.

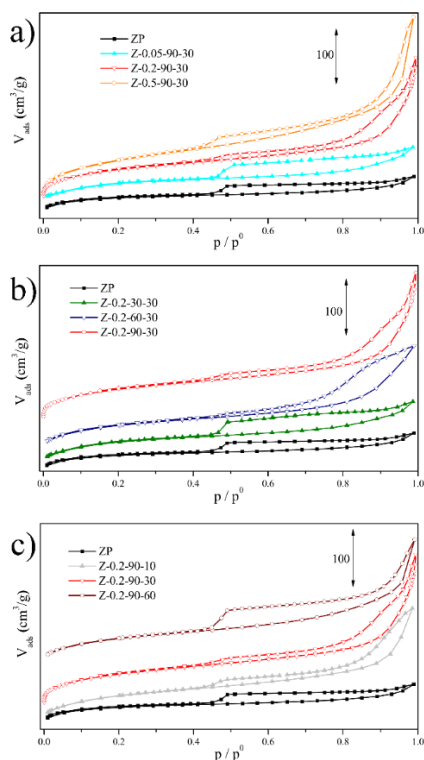
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Niskotemperaturska adsorpcija azota. Uticaj koncentracije NaOH na stvaranje mezopora u zeolitu ZSM-5 ispitivan je korišćenjem tri različite koncentracije (0,05, 0,2 i 0,5 M), uz konstantnu temperaturu i trajanje tretmana (90°C, 30 min). Izoterme adsorpcije/desorpcije azota prikazane su na slici 1a.

Alkalni tretman doveo je do povećanja ukupne adsorbovane količine azota, kao i do promene oblika izoterme. Dok polazni uzorak pokazuje oblik izoterme tipičan za mikroporozne zeolite (tip I, histerezis H4), modifikovani uzorci pokazuju izoterme oblika IIb, uz

histerezis koji se može opisati kao kombinacija oblika H3 i H4.

Opisani oblici izoterme tretiranih uzoraka u potpunosti su u skladu sa rezultatima iz literature koja opisuje hijerarhijske zeolite dobijene ovim putem [10, 13].



Slika 1 – Izoterme niskotemperaturske adsorpcije/desorpcije azota: uticaj koncentracije (a), temperature (b) i trajanja tretmana (c)

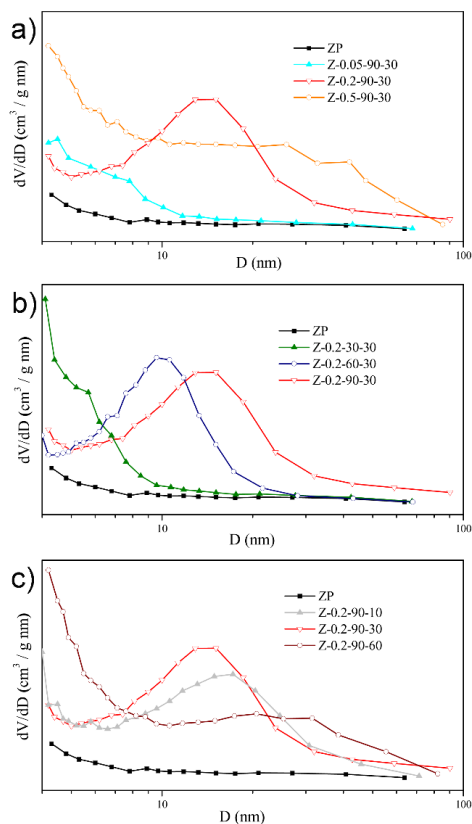
Teksturalni parametri (specifična površina S_{BET} , ukupna zapremina pora V_{ads} , mezoporozna / spoljašnja površina $S_{\text{mezo/ext}}$ i mikroporozna zapremina V_{mikro}) dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Teksturalne osobine uzoraka

Uzorak	V_{pora} (cm ³ /g) ^a	V_{mikro} (cm ³ /g) ^b	$S_{\text{mezo/ext}}$ (m ² /g) ^b	S_{BET} (m ² /g) ^c
ZP	0,236	0,144	65	365
Z-0.05-90-30	0,304	0,142	111	425
Z-0.2-90-30	0,449	0,138	173	470
Z-0.5-90-30	0,692	0,133	254	608
Z-0.2-30-30	0,322	0,142	124	449
Z-0.2-60-30	0,472	0,141	163	465
Z-0.2-90-10	0,408	0,139	154	436
Z-0.2-90-60	0,439	0,134	177	481

^a V_{ads} za $p/p^0=0,98$, ^b t-plot metoda, ^c BET metoda.

Prikazani podaci pokazuju da povećanje koncentracije NaOH dovodi do povećanja mezoporozne površine i ukupne specifične površine uzoraka, uz blago smanjenje mikroporozne zapremine.



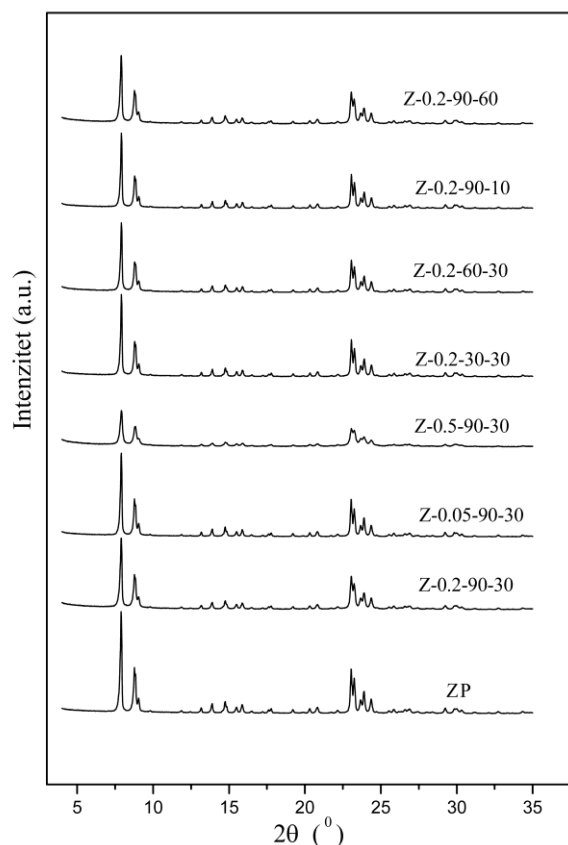
Slika 2 – Raspodele dejametara pora: uticaj koncentracije (a), temperature (b) i trajanja tretmana (c)

Na osnovu raspodela dejametara pora (slika 2a) može se uočiti da sa povećanjem koncentracije NaOH dolazi do formiranja mezopora većeg dejametara, ali i do promene oblika krive raspodele veličina pora. Najmanja od korišćenih koncentracija NaOH (0,05 M) dovodi do stvaranja mezopora dejametara do oko 10 nm. Uzorak tretiran koncentracijom 0,2 M pokazuje široku monomodalnu raspodelu mezopora, sa centrom na oko 14 nm. Upotreba najveće koncentracije, 0,5 M, izazvala je formiranje mezopora sa velikim rasponom dejametara, bez izraženog maksimuma.

Za ispitivanje uticaja temperature tretmana na formiranje mezoporoznosti korišćene su tri različite temperature (30, 60 i 90°C), dok su trajanje tretmana i primenjena koncentracija bili fiksni (0,2 M NaOH, 30 min). Dobijeni rezultati (tabela 2) pokazuju da se temperatura od 30°C može smatrati previše niskom da bi se dobila značajna mezoporoznost, dok su rezultati dobijeni na 60 i 90°C uporedivi, u smislu vrednosti S_{BET} , $S_{\text{mezo/ext}}$ i V_{mikro} . Ova dva uzorka, međutim, razlikuju se po tome što se maksimum raspodele

dijametara pora kod uzorka Z-0.2-90-30 nalazi na višoj vrednosti, iako oba pokazuju veoma sličan oblik trajanja alkalnog tretmana pokazalo je najmanji uticaj na razvijanje mezoporoznosti u zeolitu ZSM-5. Korišćen je 0,2 M NaOH na 90°C tokom 10, 30 i 60 minuta. Na osnovu podataka iz tabele 2 vidi se da, iako ukupna i mezoporozna površina rastu sa produženjem tretmana, dobijene razlike nisu velike (npr, $S_{mezo/ext}$: 154, 173 i 177 m²/g). Međutim, dok su raspodele dijametara pora uzoraka Z-0.2-90-10 i Z-0.2-90-30 monomodalne, posle 60 minuta tretmana dobijen je uzorak sa veoma širokom raspedelom bez jasno izraženog pika (slika 2c).

XRD. Uticaj modifikacije na kristalnu strukturu polaznog zeolita određen je rendgenskom difrakcionom analizom. Difraktogrami ispitivanih uzoraka (slika 3) pokazuju refleksije karakteristične za zeolit ZSM-5 [14]. Međutim, kod svih modifikovanih uzoraka takođe se primećuje i manje ili više izraženo umanjeње intenziteta refleksija, u odnosu na polazni zeolit.



Slika 3 - Rendgenska difrakciona analiza

Ova činjenica ukazuje na smanjenje kristaliniteta, tj. delimično razaranje kristalne strukture. Uočeno smanjenje kristaliniteta je očekivano, s obzirom na činjenicu da alkalni tretman podrazumeva izvlačenje silicijuma i aluminijuma iz kristalne rešetke, kao što je detaljno opisano u postuliranom mehanizmu stvaranja mezopora [14]. Relativni kristalinitet mezoporoznih

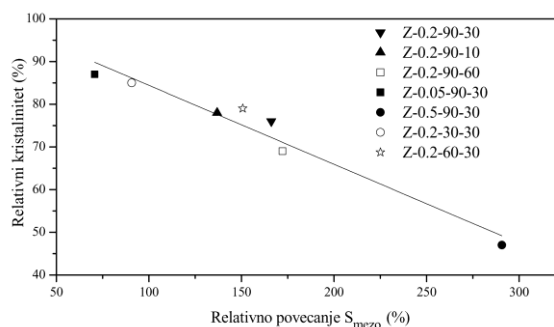
uzoraka procenjen je poređenjem intenziteta karakterističnih refleksija u difraktogramima datog uzorka i odgovarajućeg intenziteta polaznog zeolita, čiji je kristalinitet uzet kao 100%, kao što je uobičajeno u literaturi [14, 15].

Poređenjem relativnog smanjenja kristaliniteta i relativnog povećanja mezoporozne površine dobija se veoma dobra korelacija, što je prikazano na slici 4. Relativno povećanje mezoporozne površine izraženo je kao:

$$\Delta_{rel} S_{mezo} = \frac{S_{mezo}^M - S_{mezo}^P}{S_{mezo}^P} 100 \quad (1)$$

gde je S_{mezo}^M mezoporozna površina modifikovanog uzorka, a S_{mezo}^P mezoporozna površina polaznog uzorka.

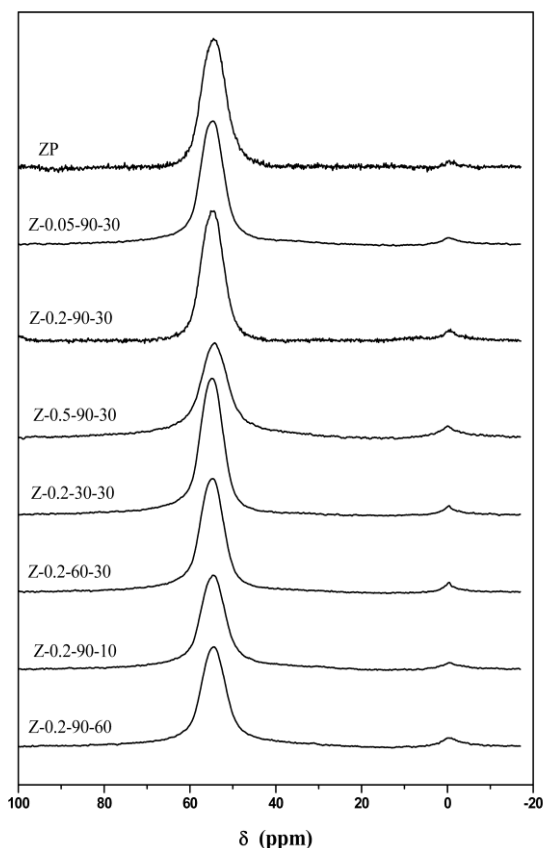
Očigledno, mezoporozna površina može se formirati u zeolitu ZSM-5 samo uz istovremeno smanjenje kristaliniteta ZSM-5. Smanjenje kristaliniteta je, naravno, praćeno i smanjenjem vrednosti mikroporozne zapremine.



Slika 4 - Korelacija relativnog kristaliniteta i relativnog povećanja S_{mezo}

²⁷Al MAS NMR spektri čvrstog stanja. Slika 5 prikazuje ²⁷Al MAS NMR spektre ispitivanih uzoraka zeolita ZSM-5. Razlog korišćenja ove tehnike leži u tome što se njome može odrediti koordinativno stanje aluminijuma u uzorcima, tj. može se ustanoviti da li u njima postoje vanmrežne vrste aluminijuma. Naime, smatra se [16] da je aluminijum koji se ne nalazi u zeolitskoj mreži, već van nje, oktaedarski koordinisan, što se u NMR spektrima javlja u vidu pika na 0 ppm. Aluminijum koji se nalazi u zeolitskoj mreži karakteriše pik na 54 ppm (tetraedarska struktura). Postojanje vanmrežnog aluminijuma izaziva kiselost Luisovog tipa u zeolitima, te je veoma važno utvrditi da li je upotrebljeni tretman doveo do njegovog stvaranja. S obzirom na to da postulirani mehanizam desilikacije/dealuminacije alkalnim tretmanom podrazumeva i realuminaciju na površini zeolita [14], mogućnost formiranja vanmrežnog aluminijuma u ispitivanim uzorcima je teorijski očekivana. Međutim, dobijeni

rezultati ne pokazuju da je pri modifikaciji došlo do stvaranja značajnih količina vanmrežnog aluminijuma (slika 5), osim možda kod uzorka tretiranog 0.5 M NaOH, kod koga je odnos intenziteta pikova na 54 i 0 ppm najmanji. Pouzdana kvantitativna procena odnosa aluminijuma u mreži i van nje na osnovu ^{27}Al NMR spektara nije uvek moguća zbog kvadrupolnog širenja linija u ^{27}Al NMR spektrima [17]. Iako Al ima ključan uticaj na kiselost zeolita, prikazani rezultati se ne mogu tumačiti kao potvrda nepromenjene kiselosti uzoraka. Uticaj tretmana na kiselost uzoraka zeolita ZSM-5, među kojima je i jedan uzorak opisan u ovom radu, detaljno je prikazan u ranije objavljenoj publikaciji [18].



Slika 5 – ^{27}Al MAS NMR spektri

4. ZAKLJUČAK

Variranjem parametara alkalnog tretmana, kombinovanjem različitih koncentracija NaOH, temperature i trajanja tretmana, mogu se formirati uzorci zeolita ZSM-5 sa različitim veličinama mezoporoznih površina i zapremina i različitim raspodelama dijametara pora, što ukazuje na fleksibilnost procesa kreiranja mezopora i mogućnost njegove kontrole u cilju dobijanja hijerarhijskih zeolitskih formi željene poroznosti. Hijerarhizacija zeolita ZSM-5 ovim postupkom uvek je praćena delimičnim smanjenjem kristaliniteta materijala.

5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su urađena u okviru projekta 172018 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Shamzhy M, Opanasenko M, Concepcion P, Martinez A, *Chem. Soc. Rev.* Vol. 48, pp 1095-1149, 2019.
- [2] Kubička D, Kikhtyanin O, *Catal. Today* Vol. 243, pp 10-22, 2015.
- [3] Vermeiren W, Gilson J. P, *Top. Catal.* Vol. 52, pp 1131–1161, 2009.
- [4] Serrano D. P, Melero J. A, Morales G, Iglesias J, Pizarro P, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* Vol. 60, pp 1-70, 2018.
- [5] Han L, Cai S, Gao M, Hasegawa J, Wang P, Zhang J, Shi L, Zhang D, *Chem. Rev.* Vol. 119, pp 10916-10976, 2019.
- [6] Konno H, Tago T, Nakasaka Y, Ohnaka R, Nishimura J, Masuda T, *Micropor. Mesopor. Mater.* Vol. 175, pp 25–33, 2013.
- [7] Corma A, Diaz-Cabanias M, Jorda J. L, Martinez C, Moliner M, *Nature*, Vol. 443, pp 842-845, 2006.
- [8] Holm M. S, Taarning E, Egeblad K, Christensen C. H, *Catal. Today* Vol. 168, pp 3–16, 2011.
- [9] Feliczyk-Guzik A, *Micropor. Mesopor. Mater.* Vol. 259, pp 33–45, 2018.
- [10] Groen J. C, Peffer L. A. A, Moulijn J. A, Pérez-Ramirez J, *Colloids Surf. A* Vol. 241, pp 53–58, 2004.
- [11] Groen J. C, Jansen J. C, Moulijn J. A, Pérez-Ramirez J, *J. Phys. Chem. B* Vol. 108, pp 13062-13065, 2004.
- [12] Verboekend D, Mitchell S, Milina M, Groen J. C, Perez-Ramirez J. J, *Phys. Chem. C* Vol. 115, pp 14193–14203, 2011.
- [13] Xiao F. S, Wang L, Yin C, Lin K, Di Y, Li J, Xu R, Su D. S, Schlogl R, Yokoi T, Tatsumi T, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 45, pp 3090–3093, 2006.
- [14] Verboekend D, Perez-Ramirez J, *Chem.-Eur. J.* Vol. 17, pp 1137 – 1147, 2011.
- [15] Auroux A, Huang M, Kaliaguine S, *Langmuir* Vol. 12, pp 4803-4807, 1996.
- [16] Sazama P, Wichterlova B, Dedeczek J, Tvaruzkova Z, Musilova Z, Palumbo L, Sklenak S, Gonsiorova O,

Micropor. Mesopor. Mater. Vol. 143, pp 87–96, 2011.

P.A., and Jansen, J.C., Eds.) 2nd edition, Elsevier Science, Amsterdam, 2001.

[17] Flanigen E. M, in *Introduction to Zeolite Science and Practice* (van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs,

[18] Rac V, Rakić V, Miladinović Z, Stošić D, Auroux A, *Thermochim. Acta* Vol. 567, pp 73-78, 2013.

SUMMARY

MESOPORE CREATION IN ZEOLITE ZSM-5: INFLUENCE OF NaOH CONCENTRATION, TEMPERATURE AND TREATMENT DURATION

The work presented in this paper was dedicated to the investigation of the influence of the alkaline treatment parameters on the formation of mesopores in zeolite ZSM-5, SiO₂/Al₂O₃=50. Concentration of NaOH, temperature and treatment duration were varied. The obtained samples were characterized using low temperature nitrogen adsorption, X ray diffraction and solid state ²⁷Al MAS NMR spectroscopy. Formation of mesopores was found to be a process sensitive to changes of treatment parameters, which can lead to creation of hierarchical zeolites with different mesopore surfaces and distributions of pore size diameters. Also, treatment duration was found to have a lesser influence on the process, compared to other two investigated parameters. Mesopore introduction resulted in partial crystallinity reduction, in all modified samples. No significant buildup of extraframework Al was detected.

Key words: hierarchical ZSM-5, alkaline treatment, NaOH concentration, temperature, treatment duration