

УДК 544.47  
AGRS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/55/06>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ Zn- МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА ТИПА H-ZSM-5

©Дзюба М. А., Тверской государственный технический университет,  
г. Тверь, Россия, maria.dziuba2017@yandex.ru

©Мушинский Л. С., ORCID: 0000-0002-0819-6664, SPIN-код: 5679-1478, Тверской  
государственный технический университет, г. Тверь, Россия, l18071998@rambler.ru

©Бровко Р. В., ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-код: 1638-1220, Тверской  
государственный технический университет, г. Тверь, Россия, romanvictorovich69@mail.ru

©Долуда В. Ю., ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-код: 8836-6137, д-р хим. наук,  
Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, doludav@yandex.ru

## SURFACE CHARACTERIZATION OF Zn-MODIFIED H-ZSM-5 ZEOLITES

©Dziuba M., Tver State Technical University, Tver, Russia, maria.dziuba2017@yandex.ru

©Mushinskii L., ORCID: 0000-0002-0819-6664, SPIN-code: 5679-1478, Tver State Technical  
University, Tver, Russia, l18071998@rambler.ru

©Brovko R., ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-code: 1638-1220, Tver State Technical  
University, Tver, Russia, romanvictorovich69@mail.ru

©Doluda V., ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-code: 8836-6137, Dr. habil.,  
Tver State Technical University, Tver, Russia, doludav@yandex.ru

*Аннотация.* Поверхностные свойства микропористых алюмосиликатов имеют первостепенное значение в химической технологии и катализе. Определение площади поверхности, объема пор, распределения площади и объема пор по размерам для микропористых алюмосиликатов является сложной научно-технической задачей, связанной как с проведением точных измерений, так и с правильным выбором математической модели адекватно описывающей физико-химические процессы происходящие на исследуемой поверхности. В настоящее время для определения количества микропор в материале используются модели t-графика,  $a_s$ -графика, модель Дубинина-Радушкевича, модель Диллимора и модель Хорварса-Кавазое, каждая из которых имеет как определенные достоинства, так и определенные недостатки. Оценивая применимость вышеуказанных моделей необходимо отметить, что из пяти рассмотренных моделей наиболее частое применение нашла модель t-графика. Что является следствием хорошей корреляций полученных с ее помощью значений объемов и площадей пор с теоретически рассчитанными значениями для различных материалов. В связи с чем в статье приводится расчет поверхностных свойств модифицированного цинком цеолита H-ZSM-5 с использованием модели t-графика, для чего первоначально были построены изотермы адсорбции азота. Изотермы адсорбции азота исходного цеолита H-ZSM-5 можно отнести к первому типу изотерм, а модифицированных образцов к четвертому типу изотерм по классификации Брунауэра. Установлено что исходный цеолит является типичным микропористым цеолитом типа H-ZSM-5, в то время как модифицированные образцы относятся к микро-мезопористым материалам. Пересчет изотерм адсорбции азота с использованием модели t-графика позволил определить объем микро- и мезопор, который варьировался в диапазоне 0,11–0,14 см<sup>3</sup>/г для микропор и 0,04–0,07 см<sup>3</sup>/г для мезопор. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что при модификации цеолита цинком при концентрации цинка менее 15 мас.%



заполнение микропор цинком практически не происходит, при этом наблюдается преимущественное заполнение мезопор и образование дополнительной поверхности оксида цинка на внешней поверхности цеолита.

*Abstract.* The surface properties of microporous aluminosilicates are of primary importance in chemical technology and catalysis. The determination of the surface area, pore volume, and pore size and size distribution for microporous aluminosilicates is a complex scientific and technical problem related to both accurate measurements and the correct choice of a mathematical model that adequately describes the physicochemical processes occurring on the test surface. Currently, t-plot,  $a_s$ -plot, Dubinin-Radushkevich model, Dillimore model and Horvath-Kawazoe model are frequently used, each of which has certain advantages and certain disadvantages, to determine micropores in the material. It should be noted that t-plot model found the most frequent use. This is a consequence of the good correlation of volumes and pore areas obtained with its help with theoretically calculated values for various materials. In this point, the article provides a calculation of Zn-modified zeolite H-ZSM-5 surface properties using the t-plot model, for which nitrogen adsorption isotherms were originally obtained. The nitrogen adsorption isotherms of the initial zeolite H-ZSM-5 can be attributed to the first type of isotherms, and the modified samples to the fourth type of isotherms according to Brunauer's classification. It was found that the initial zeolite is a typical microporous zeolite of H-ZSM-5 type, while the modified samples are micro- and mesoporous materials. Calculation of nitrogen adsorption isotherms using the t-plot model allows to determine the volume of micro and mesopores, which varied in the range of 0.11–0.14 cm<sup>3</sup>/g for micropores and 0.04–0.07 cm<sup>3</sup>/g for mesopores. Based on the obtained data, it can be concluded that when zeolite is modified with zinc at a zinc concentration less than 15 wt.%, micropores are not filled with zinc, while mesopores are predominantly filled and an additional surface of zinc oxide is formed on the external surface of the zeolite.

*Ключевые слова:* цеолит, H-ZSM-5, изотерма адсорбции, модель адсорбции, t-график.

*Keywords:* zeolite, H-ZSM-5, adsorption isotherm, adsorption model, t-plot

### Введение

Определение поверхностных свойств микропористых материалов представляет собой сложную научно-техническую задачу, не в полной мере решенную до настоящего времени. Обычно заполнение микропор ( $d < 2$  нм) происходит в области относительных давлений  $p/p_0 < 0,01$ . Силы взаимодействия адсорбент-адсорбат определяют заполнение микропор молекулами адсорбата. Наиболее часто применяемым способом для решения вышеуказанной задачи является обработка изотерм адсорбции азота с помощью модели t-графика, модель которого была разработана в конце 60-х годов прошлого века проф. Де Боером [1]. Для определения количества микропор изотерма адсорбции трансформируется к зависимости удельного адсорбированного объема адсорбата от толщины адсорбционного слоя —  $t$ . При использовании азота в качестве молекулы адсорбата пересчет относительного давления осуществляется по формуле 1.

$$t = \sqrt{\frac{13.99}{\log\left(\frac{p_0}{p}\right) + 0.034}} \quad (1)$$

где  $t$  — толщина адсорбционного слоя, м;  $p$  — измеренное давление, Па;  $p_0$  — давление конденсации азота, Па.

Таким образом в области низких давлений возможно получение значений общей площади микропор.

Еще одним схожим способом определения количества микропор является метод  $\alpha_s$  — графика разработанные проф. Сингом [2], который может быть выражен уравнением 2.

$$a(x) = a_{\text{микро}} + k_{\text{стд}} S_{\text{внеш}} \alpha_s(x) \quad (2)$$

где,  $a$  — количество адсорбированного газа, м<sup>3</sup>/кг;  $a_{\text{микро}}$  — количество адсорбированного газа в микропорах, м<sup>3</sup>/кг;  $k_{\text{стд}}$  — удельная поверхность стандартного непористого образца, м<sup>2</sup>/кг;  $S_{\text{внеш}}$  — внешняя площадь поверхности исследуемого образца, м<sup>2</sup>/кг;  $\alpha_s$  — коэффициент равный отношению объема адсорбированного газа на стандартном образце при измеренном относительном давлении и относительном давлении равном 0,4.

Объем микропор определяется как отрезок, отсекаемый на оси абсцисс в исправленной изотерме адсорбции азота.

Еще одним методом, применяемым для оценки объема микропор, является метод Дубинина-Радушкевича [3]. Изотерма адсорбции для микропористых образцов при этом может быть выражена уравнением 3.

$$V = V_0 e^{-\left(\frac{RT}{\beta E} \ln \left(\frac{p_0}{p}\right)\right)^2} \quad (3)$$

где  $V$  — количество адсорбированного газа, м<sup>3</sup>/кг;  $V_0$  — количество газа адсорбированного в микропорах, м<sup>3</sup>/кг;  $R$  — газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль\*К);  $T$  — температура, К;  $\beta$  — коэффициент афинности газа;  $E$  — энергия адсорбции газа, Дж/моль;  $p_0$  — давление конденсации адсорбата, Па;  $p$  — измеренное давление адсорбата, Па.

Основываясь на изотерме Дубинина-Радушкевича возможно определение объема микропор, непосредственно из изотермы адсорбции, без дополнительных преобразований.

Однако все вышеописанные модели не позволяли провести оценку распределения объема микропор в зависимости от их размера. Одной из моделей, применяемых для нахождения распределения микропор по размерам, является модель проф. Диллимора [4]. Оценка распределения пор по размерам производится с использованием уравнения (4), для чего производится пошаговый расчет составляющих уравнения и построение графика.

$$\Delta V_{\text{адс}} = R(\Delta V_n - \Delta t_n \Sigma(2\Delta V_{\text{адс}}/r_n) + 2\pi t_n \Delta t_n \Sigma \Delta V_n / (\pi r_n^2)) \quad (4)$$

где  $V_{\text{адс}}$  — количество адсорбированного газа, м<sup>3</sup>/кг;  $V_n$  — количество адсорбированного газа в поре радиуса  $r_n$ , м<sup>3</sup>/кг;  $R$  — газовая постоянная, 8,314 кДж/(моль К);  $t_n$  — толщина адсорбционного слоя поры, м;  $r_n$  — радиус поры, м.

Еще одна модель, позволяющая производить вычисления распределения пор по размерам, была разработана в работах проф. Хорварсом и проф. Кавазое [5]. Основное уравнение этой модели может быть представлено формулой 5.

$$RT \ln(p/p_0) = K \frac{N_a A_a + N_A A_A}{\sigma^4 (l-d)} \left[ \frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right] \quad (5)$$

где  $R$  — газовая постоянная, 8,314 кДж/(моль К);  $T$  — температура, К;  $p$  — измеренное давление, Па;  $p_0$  — давление конденсации паров адсорбата, Па;  $K$  — число Авагадро,  $6 \times 10^{23}$  молекул/моль;  $N_a$  — число атомов на единицу поверхности адсорбента, атом/см<sup>2</sup>;  $A_a$  — потенциал Леннарда-Джонсона для поверхности адсорбента, Дж/молекула;  $N_A$  — число

молекул на единицу поверхности адсорбата, атом/см<sup>2</sup>;  $A_L$  — потенциал Леннарда-Джонсона для адсорбата, Дж/молекула;  $\sigma$  — расстояние между ядром адсорбированного атома и поверхностью при отсутствии взаимодействия, нм;  $l$  — расстояние между слоями, нм;  $d$  — эффективный диаметр адсорбируемой молекулы, нм.

Последовательное решение вышеуказанного уравнения для найденных интервалов давлений приводит к определению распределения пор по размерам.

Рассматривая применимость вышеуказанных моделей необходимо отметить, что из пяти рассмотренных моделей наиболее частое применение нашла модель t-графика, что связано как с ее должным обоснованием, так и с достаточно хорошей корреляций полученных с ее помощью значений объемов и площадей пор с теоретически рассчитанными значениями. В связи с чем в статье приводится расчет поверхностных свойств модифицированного цинком цеолита H-ZSM-5 с использованием этой модели.

#### *Материал и методы исследования*

В экспериментах использовался цеолит типа H-ZSM-5 (HKC, Hong-Kong) в натриевой форме. Для перевода цеолита в кислотную форму 20 г цеолита помещались в 250 мл 1M раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и перемешивались в течение 4 часов, после чего проводилось центрифугирование при 4000 об/мин в течение 15 минут. Осадок промывался три раза дистиллированной водой и сушился при 105 °C и кальцинировали при 700 °C в течение 6 часов. Для дальнейшей модификации 10 г высушенного цеолита H-ZSM-5 суспендировалось в 250 мл раствора ацетата цинка (масса ацетата цинка 1,5 г, 3 г, 6 г). После чего раствор отделялся центрифугированием, осадок трехкратно промывался дистиллированной водой, затем осадок высушивался при 105 °C и кальцинировался при 700 °C. Катализаторы обозначались в зависимости от количества вносимого ацетата цинка: ZSM-5-Zn-1,5, ZSM-5-Zn-3, ZSM-5-Zn-6.

Определение удельной поверхности и пористости осуществлялось на приборах: анализатор площади поверхности и распределения пор по размерам: Vecman coulter sa 3100 (Coulter corporation, Miami, Florida), прибор подготовки образцов: Vecman coulter sa-prep (Coulter corporation, Miami, Florida).

Для проведения анализа образец помещается в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливается в прибор подготовки образца SA-PREP™. Параметры пробоподготовки: температура — 120 °C; газ — азот; время подготовки — 60 мин. После завершения пробоподготовки кювета охлаждается и взвешивается, а затем переносится в аналитический порт прибора BECMAN COULTER™ SA 3100™. Последовательно проводилась подача газа в аналитическую кювету и определялось равновесное давление в системе.

#### *Результаты и обсуждение*

Изотермы адсорбции азота для синтезированных образцов цеолита H-ZSM-5 модифицированного цинком в традиционных координатах были построены по данным анализатора поверхности и приведены на Рисунке 1. Изотерма исходного цеолита H-ZSM-5 может быть отнесена к первому типу изотерм по классификации Брунауэра, что соответствует микропористым образцам. В то время как общий вид изотерм для цинк модифицированных образцов позволяет отнести их к четвертому типу изотерм, которые характерны для микро-мезопористых материалов. Также изотермы модифицированных образцов цеолитов характеризуются наличием петли гистерезиса в области высоких относительных давлений  $p/p_0 > 0,8$ , что предполагает наличие крупных мезопор в структуре

образцов, при этом количество последних увеличивается с количеством металла модификатора.

Изотермы адсорбции для исследуемых цинк замещенных цеолитов были приведены в координаты  $t$ -графика (Рисунок 2) с учетом толщины адсорбционного слоя  $t$ , для чего использовалось уравнение 1. Из полученных данных для всех синтезированных образцов отчетливо видно наличие микропор в области толщин адсорбционного слоя менее 0,5 нм и мезопор в области толщин адсорбционного слоя более 0,5 нм. Пересчет полученных значений объемов адсорбированного азота в объем пор был произведен с учетом плотности азота 0,001251 г/см<sup>3</sup> при нормальных условиях и 0,808 г/см<sup>3</sup> при температуре кипения (-195,8 °С), а полученные данные приведены в Таблице.

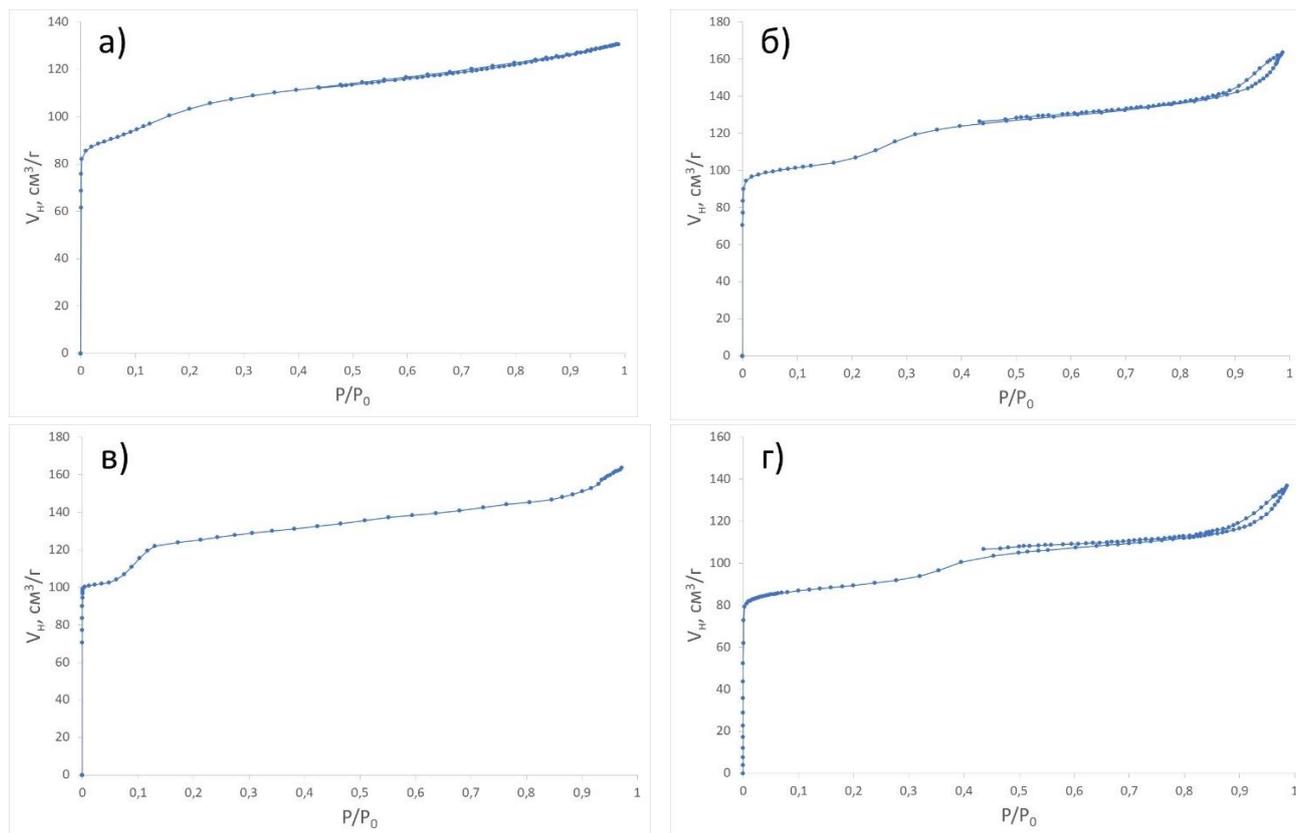


Рисунок 1. Изотермы адсорбции азота на поверхности цеолитов модифицированных цинком а) исходный H-ZSM-5, б) ZSM-5-Zn-1.5, в) ZSM-5-Zn-3, г) ZSM-5-Zn-6.

На основании данных представленных в Таблице можно сделать вывод, что модификация цеолита цинком при концентрации последнего менее 15 мас.% не приводит к заполнению микропор цинком, при этом наблюдается преимущественное заполнение мезопор и образование дополнительной поверхности оксида цинка на цеолите.

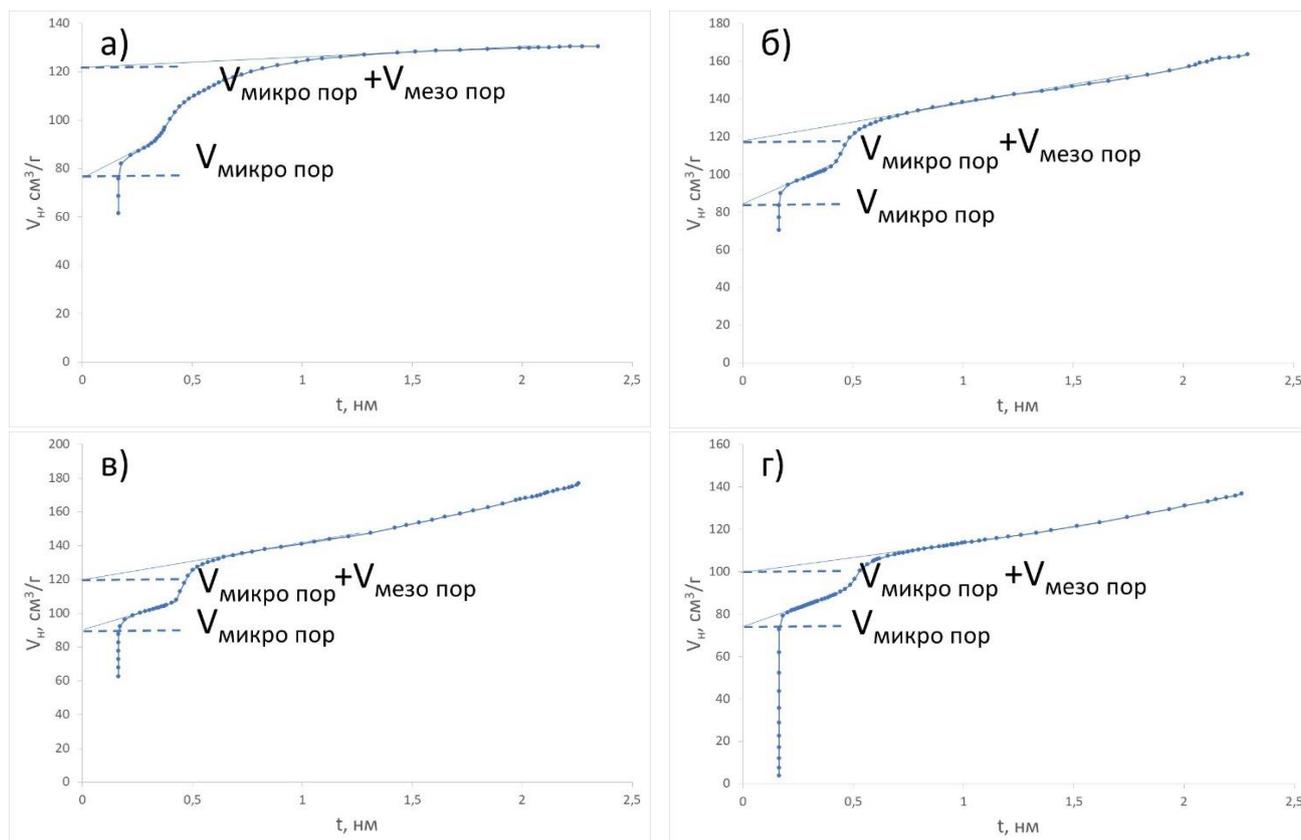


Рисунок 2. Изотермы адсорбции азота на поверхности цеолитов модифицированных цинком в координатах t-графика а) исходный H-ZSM-5, б) ZSM-5-Zn-1.5, в) ZSM-5-Zn-3, г) ZSM-5-Zn-6.

Таблица.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТОВ H-ZSM-5 МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

Образец	$V_{\text{микро}}$ , мл/г	$V_{\text{мезо}}$ , мл/г
Исходный H-ZSM-5	0,119	0,070
ZSM-5-Zn-1.5	0,130	0,056
ZSM-5-Zn-3	0,139	0,046
ZSM-5-Zn-6	0,116	0,039

При массовой концентрации цинка более 15 мас.% наблюдается заполнение как микро, так и мезопор.

*Заключение*

Исследование поверхностных характеристик цинк модифицированного цеолита типа H-ZSM-5 методом низкотемпературной адсорбции азота позволило построить изотермы адсорбции азота. Изотермы адсорбции азота исходного цеолита H-ZSM-5 можно отнести к первому типу изотерм, а модифицированных образцов к четвертому типу изотерм по классификации Брунауэра. Установлено что исходный цеолит является типичным микропористым цеолитом типа H-ZSM-5, в то время как модифицированные образцы относятся к микро-мезопористым материалам. Пересчет изотерм адсорбции азота с использованием модели t-графика позволил определить объем микро и мезопор. На основании полученных данных можно сделать вывод, что при модификации цеолита цинком при концентрации цинка менее 15 мас.% заполнение микропор цинком практически не происходит, при этом наблюдается преимущественное заполнение мезопор и образование дополнительной поверхности оксида цинка на цеолите.

*Исследование выполнено в рамках проекта РФФИ 20-08-00191.*

*Список литературы:*

1. De Boer J. H., Lippens B. C., Linsen B. G., Broekhoff J. C. P., Van den Heuvel A., & Osinga T. J. Thet-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1966. V. 21. №4. P. 405-414. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7)
2. Sing K. S. W. Assessment of microporosity // *Chemistry & Industry*. 1967. №20. P. 829-830.
3. Kapoor A., Ritter J. A., Yang R. T. On the Dubinin-Radushkevich equation for adsorption in microporous solids in the Henry's law region // *Langmuir*. 1989. V. 5. №4. P. 1118-1121. <https://doi.org/10.1021/la00088a043>
4. Dollimore D., Heal G. R. An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data // *Journal of applied chemistry*. 1964. V. 14. №3. P. 109-114. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140302>
5. Horváth G., Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1983. V. 16. №6. P. 470-475. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>

*References:*

1. De Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., Van den Heuvel, A., & Osinga, T. J. (1966). Thet-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21(4), 405-414. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90006-7)
2. Sing, K. S. W. (1967). Assessment of microporosity. *Chemistry & Industry*, (20), 829-830.
3. Kapoor, A., Ritter, J. A., & Yang, R. T. (1989). On the Dubinin-Radushkevich equation for adsorption in microporous solids in the Henry's law region. *Langmuir*, 5(4), 1118-1121. <https://doi.org/10.1021/la00088a043>
4. Dollimore, D., & Heal, G. R. (1964). An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. *Journal of applied chemistry*, 14(3), 109-114. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140302>
5. Horváth, G., & Kawazoe, K. (1983). Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16(6), 470-475. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>

*Работа поступила  
в редакцию 08.05.2020 г.*

*Принята к публикации  
11.05.2020 г.*

*Ссылка для цитирования:*

Дзюба М. А., Мушинский Л. С., Бровко Р. В., Долуда В. Ю. Определение характеристик поверхности Zn-модифицированного цеолита типа H-ZSM-5 // *Бюллетень науки и практики*. 2020. Т. 6. №6. С. 48-54. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/55/06>

*Cite as (APA):*

Dziuba, M., Mushinskii, L., Brovko, R., & Doluda, V. (2020). Surface Characterization of Zn-modified H-ZSM-5 Zeolites. *Bulletin of Science and Practice*, 6(6), 48-54. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/55/06>

