

PORUCHA KRYŠTÁLOVEJ ŠTRUKTÚRY SYNTETICKÉHO MORDENITU A JEJ VZŤAH K JEHO PÓROVITOSTI

JÁN MAĎAR

Výskumný ústav pre ropu a uhľovodíkové plyny, 823 11 Bratislava, Vlčie Hrdlo

Došlo 3. 2. 1978

Pri syntéze mordenitu môže vzniknúť buď širokopórovitý, alebo úzkopórovitý zeolit. Širokopórovitý je schopný adsorbovať väčšie molekuly, ktoré úzkopórovitý neadsorbujú. Podrobným skúmaním röntgenogramov vzoriek syntetického sodného mordenitu rôzneho pôvodu a mordenitu pripraveného za rôznych podmienok sa zistilo, že difrakcia roviny (021) s hodnotou medzirovínnej vzdialenosti $d = 0,606$ nm môže mať rôznu šírku. Hoci ostatné difrakcie sú ostré v závislosti od podmienok snímkovania, ich poloha vzhľadom k Θ a veľkosti kryštálikov analyzovanej vzorky, difrakcia roviny (021) môže byť ostrá, ale aj rozšírená — difúzna. Difúzny charakter tejto difrakcie svedčí o poruche kryštálovej štruktúry mordenitu. Na základe získaných výsledkov skúmania úzkopórovitého a širokopórovitého syntetického sodného mordenitu pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy a sorpčných meraní možno konštatovať, že príčinou rozdielu v jeho sorpčných vlastnostiach je porucha druhého druhu v rovine (021).

ÚVOD

Mordenit je jeden zo zeolitov, ktorý vďaka chemickému zloženiu a fyzikálnym vlastnostiam nachádza technické uplatnenie a použitie ako adsorbent a ako zložka katalyzátora.

Kryštálová štruktúra mordenitu pozostáva z tetraedrických stavebných jednotiek (Si, Al) O_4 v tvare reťazcov pritom kyslíkové atómy týchto stavebných jednotiek sú spojovacími článkami so susednými reťazcami. Každý (Si, Al) O_4 tetraéder tvorí časť jedného, alebo viacerých päťčlenných kruhov v kryštálovej štruktúre. Vlákňitá štruktúra a dokonalá prizmatická štiepatelnosť kryštálov sa dá ľahko vysvetliť z usporiadania týchto stavebných jednotiek.

Sústava vnútrokryštálických kanálov umožňuje kationovú výmenu a podmieňuje sorpčné vlastnosti zeolitu. Širší, hlavný kanál je rovnobežný s kryštalografickou osou Z a má priemer 0,66 nm. Hlavný kanál je spojený s ekvivalentnými kanálmi užšími prechodmi rovnobežnými s kryštalografickou osou Y minimálneho priemeru 0,28 nm. Pre malé molekuly zeolit tak funguje ako dvojrozmerné sito. Dehydratovaný mordenit sorbuje rýchlo a ľahko molekuly priemeru pod 0,3 nm, ale molekuly väčšie sa sorbujú veľmi pomaly. Úzkopórovitý mordenit nesorbujú molekuly, ktorých kritický rozmer presahuje 0,4 nm.

Meier riešil kryštálovú štruktúru prírodného mordenitu [1]. Rozdiel v sorpčných vlastnostiach pripísal poruchám v rovine rovnobežnej s osou Z, ktorá rovina oddeľuje dve oblasti dokonalého kryštálu. Tým hlavný kanál môže byť čiastočne blokovaný. Týchto porúch nemusí byť veľa na obmedzenie medzi-kryštálového difúzneho procesu. Táto porucha kryštálovej štruktúry sa nedá priamo pozorovať.

Inú príčinu v rozdielnych sorpčných vlastnostiach mordenitu naznačili Sherman a Bennet [2].

Prí konštrukcii kryštálovej štruktúry modelov mordenitu pomocou priestorovej grupy $C m c m$ spomínaní autori zistili, že môžu vzniknúť ďalšie súvisiace trojrozmerné štruktúry: $C m m m$, $I m c m$. Kerr navrhol i $I m m m$ [3]. Z týchto úvah sa dá dedukovať, že môže nastať prerastanie rôznych štruktúr v mordenite. Sherman a Bennet zistili však, že existuje len veľmi málo difrakcií, ktoré by pomohli diferencovať tieto štruktúry. Veľa röntgenogramov uvedených v literatúre súhlasí s priestorovou grupou $C m c m$. Sú však i výnimky. Vzorka udávaná Senderovom sa zdá byť zmesou štruktúr prislúchajúcich dvom priestorovým grupám [4].

V citovanej práci Sherman a Bennet naznačili, že budúce štúdie by mali ozrejmiť koreláciu medzi sorpčnými vlastnosťami a prítomnosťou iných štruktúr v mordenite. Z vývodov autorov sa dá predpokladať, že príčinou rozdielu v jeho sorpčných vlastnostiach sú buď rôzne štruktúry, ktoré sa v zeolite prerastajú, alebo tiež rôzne katióny a ich umiestnenie v kryštálovej štruktúre. Táto druhá myšlienka zrejme vyplýva z faktu, že dekarionovaním úzkopórovitý mordenit sa stáva širokopórovitým.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V odborných kruhoch prevláda názor, že pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy sa nedarí určiť a rozlíšiť druh mordenitu. Podľa výsledkov získaných v tejto práci možno rozoznať úzkopórovitý a širokopórovitý mordenit pomocou tejto analytickej metódy s podmienkou, že röntgenogramy sa získajú na prístroji s vysokou rozlišovacou schopnosťou.

Pomôcky a prístroje

a) Röntgenové snímkovanie:

1. Röntgenový prístroj Mikrometa, výrobok n. p. Chirana Praha, ČSSR.
2. Guinierova dvojkomôrka s kremenným monochromátorom, výrobok firmy Seifert, NSR.
3. Röntgenova lampa s medenou anódou, výrobok n. p. Chirana Praha, ČSSR.
4. Fotometer podľa dr. Khola so sadou šedých klinov, výrobok n. p. Stavební stroje Zličín, ČSSR.
5. Röntgenový film Agfa-Gevaert, Belgicko.

b) Prístroj na stanovenie adsorpčnej kapacity:

1. Špirálová váha vlastnej konštrukcie.
2. Katetometer KM-6, výrobok ZSSR.
3. Vákuové čerpadlo s príslušenstvom, výrobok n. p. Laboratorní přístroje, ČSSR.
4. Benzen, p. a.

c) Dekationovanie mordenitu:

1. Laboratórne elektromagnetické miešadlo.
2. Analytická váha a bežné vybavenie chemického laboratória.
3. 1 N roztok kyseliny chlorovodíkovej, p. a.

Pracovný postup

a) Röntgenové snímkovanie

Vzorka práškoveho mordenitu sa prilépi na pásik celofánu pomocou kolódia. Celofán so vzorkou sa pripevní na nosič vzorky, ktorý nosič sa umiestni na Guinierovej dvojkomôrke do polohy na asymetrické snímkovanie, a to do časti, ktorá je určená na snímkovanie metódou na prechod. Komôrka i s filmom sa umiestni na statív na röntgenovom prístroji.

b) Stanovenie adsorpčnej kapacity

Do kremennej misky prístroja sa naváži 50 mg zeolitu. Vzorka sa potom aktivuje odstránením vody v prístroji pri 400 °C, tlaku 0,0133 Pa po dobu 4 hodín. Po aktivácii sa zistí presný návažok a po vychladnutí na laboratórnu teplotu sa dávkuje benzén tak, aby tlak v prístroji dosiahol 4,13 kPa po ustálení rovnováhy.

c) Dekationovanie mordenitu

30 ml 1 N roztoku kyseliny chlorovodíkovej sa pridá k 10 g sodného mordenitu v 400 ml kadičke. Zmes sa potom mieša 20 min elektromagnetickým miešadlom. Po skončení miešania sa roztok filtruje a mordenit sa premiestni späť do kadičky a pridá sa 30 ml 1 N kyseliny chlorovodíkovej. Táto operácia prídavku roztoku HCl, miešania a filtrovania sa uskutoční 3krát. Nakoniec sa vzorka dokonale premyje destilovanou vodou, vysuší a podrobí analytickému testovaniu.

DISKUSIA A VÝSLEDOK

Na obr. 1 je fotometrický záznam časti röntgenogramu vzoriek sodných mordenitov vyrobených v NDR, ZSSR, USA (Zeolon 100 Na) a ČSSR. Porovnaním šírky difrakcie roviny (021) jednotlivých vzoriek sa zistí, že ich hodnota nie je rovnaká jednak v ich vzájomnom pomere a jednak u tých istých vzoriek v pomere k rovine (310).

Číselné vyjadrenie rozšírenia pomerom šírky difrakcie roviny (021) ku šírke roviny (310) meranej v polovíče difrakcie sa nachádza v druhej kolonke tabuľky I.

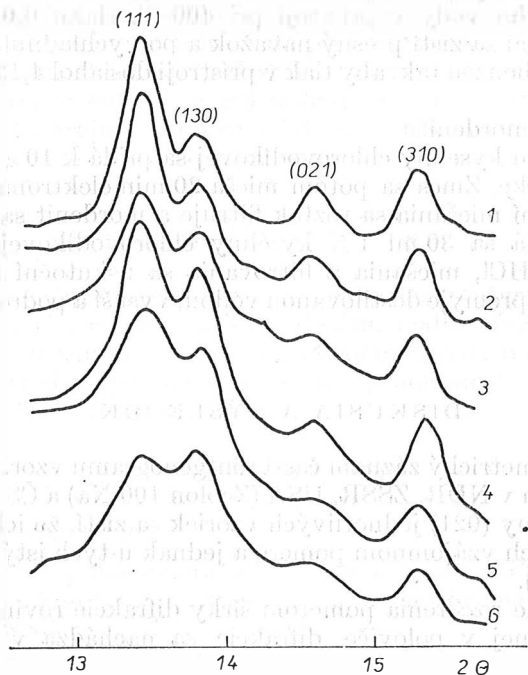
Tabuľka I

Adsorpčná kapacita vzoriek mordenitu na benzén za statických podmienok pri laboratórnej teplote a 4,13 kPa. Číselné označenie fotometrických záznamov jednotlivých vzoriek je totožné s číselným označením v tejto tabuľke

Označenie vzorky mordenitu	Pomer šírky roviny (021) ku rovine (310)	Kapacita [g benzénu na 100 g bezvodého zeolitu]	
		Na mordenit	H mordenit
1	0,90	8,6	9,0
2	1,04	7,5	8,8
3	1,03	7,3	9,0
4	1,15	4,0	—
5	1,20	3,6	8,1
6	1,26	3,5	8,3

Celé difrakčné záznamy jednoznačne poukazujú na rozdiely v šírke difrakcií niektorých preparátov. Tento jav možno pripísať podmienkam syntézy mordeinitu. Ak sa nevytvoria priaznivé podmienky na syntézu zeolitu, nezíska sa dokonale vykryštalizovaný mordenit.

Ďalej porovnaním adsorpčnej kapacity vzoriek syntetického sodného mordeinitu na benzén za statických podmienok s difrakciou odpovedajúcou rovine (021) badať zreteľný súvis. Nižšej kapacity zeolitu odpovedá väčšie rozšírenie, vyššej kapacity ostrejšia difrakcia. Výsledky stanovenia adsorpčnej kapacity na benzén sú uvedené v tabuľke I.



Obr. 1. Časť fotometrického záznamu röntgenových snímiek vzoriek sodného mordenitu vyrobeného v NDR, ZSSR, USA (Zeolon 100 Na) a ČSSR. Výšky píkov predstavujú intenzitu difrakcií a čísla v zátvorkách znamenajú označenie rovin Millerovými indexami.

Ako je známe z teórie porúch kryštálovej štruktúry, možno rozšírenie difrakcie pripísať poruche stavby kryštálu, teda i študovaný jav v tejto práci možno zaradiť k poruche stavby kryštálu. Rozšírenie difrakcie sa mení od hodnoty, ktorú fotometer sotva registruje v porovnaní s ostatnými difrakciami röntgenogramu, po rozšírenie, ktoré takmer splýva s pozadím snímky. To znamená, že rozsah poruchy kryštálovej štruktúry môže byť rôzny.

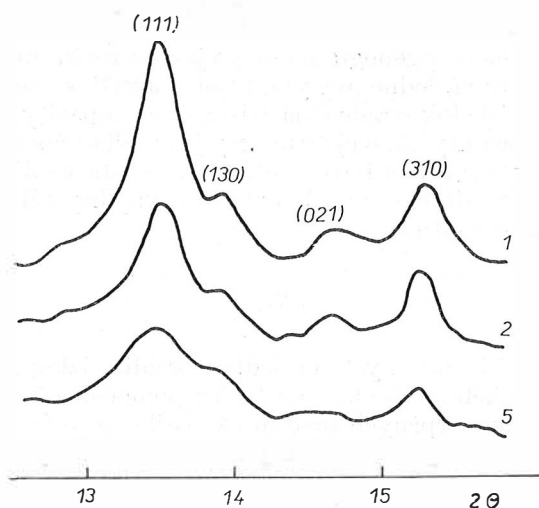
Porucha je vyvolaná mikropnutím, ktoré deformuje mriežku a podľa charakteru deformácie možno poruchu kvalifikovať ako poruchu druhého druhu. Poruchami druhého druhu v polykryštalických látkach sa hodnoty medzi-rovinných vzdialeností jednotlivých osnôv uzlových rovin menia v určitom rozmedzí od jedného kryštálíka ku druhému, prípadne i samotných kryštálíkoch.

Na röntgenograme sa poruchy druhého druhu prejavia symetrickým rozšírením difrakcií v radiálnom smere. Veľkosť porúch sa hodnotí na základe šírky difrakcií podľa vzťahu.

$$\Delta\theta = -\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta.$$

Ak vezmeme do úvahy polohy atómov v kryštálovej štruktúre mordenitu určené Meierom a rozšírenie difrakcie (021) tak možno konštatovať, že atómy, ktoré ležia na tejto rovine, nenachádzajú sa na im určených polohách, lebo ich rovina je posunutá vzhľadom k ostatným rovinám.

Poruchy vo vzdialenostiach atómových rovín vytvárajú základ mechanických prekážok difúzii väčších molekúl v úzkopórovitom sodnom mordenite, pretože rovina (021) zasahuje do oblasti, v ktorej sa nachádza hlavný kanál. V širokopórovitom sú atómové roviny usporiadané pravidelne, teda neexistujú prekážky difúzii väčších molekúl.



Obr. 2. Časť fotometrického záznamu röntgenových snímok denatifikovaného mordenitu.

Z experimentálnych výsledkov možno ďalej dedukovať, že na vysunutých rovinách sa nachádza i sodík. Na obrázku 2 sú časti fotometrického záznamu röntgenových snímok denatifikovaného mordenitu.

Z rozšírenia difrakcie (021) denatifikovaného mordenitu vyplýva, že porucha štruktúry je vyvolaná všetkými atómami, ktoré ležia v rovine.

Hodnoty adsorpčnej kapacity na benzén vzoriek denatifikovaného mordenitu naznačujú, že u širokopórovitého sa denatifikáciou kapacita mierne zvýši (zníženie hustoty zeolitu po odstránení sodíka), ale úzkopórovitý vykazuje značné zvýšenie adsorpčnej kapacity, hoci nedosahuje hodnotu nameranú u širokopórovitého mordenitu.

Relatívne vysoký vzrast adsorpčnej kapacity možno vysvetliť buď odstránením sodíka ako hlavnej mechanickej prekážky difúzii väčších molekúl, alebo i prítomnosťou sekundárnych pórov, ktoré môžu vzniknúť denatifikáciou úzkopórovitého mordenitu.

Porucha štruktúry úzko súvisí s chemickým zložením reagujúcich látok a s podmienkami kryštalizácie. Ak tieto faktory nie sú priaznivé na dokonalé formovanie kryštálu v každom smere, potom sa môže vytvoriť produkt i so sekundárnymi pórmí. Tomu nasvedčuje adsorpčná kapacita na benzén úzkopórovitého sodného mordenitu, u ktorého dosahuje vyše 40 % hodnoty širokopórovitého mordenitu.

Odstránením sodíka zo syntetického sodného úzkopórovitého mordenitu sa odstráni najväčšia, či najviac prekážok, ktoré sú príčinou jeho úzkopórovitosti, ak podkladom na toto konštatovanie je adsorpčná kapacita na benzén.

Treba však pripomenúť, že nie je známe do akej miery sa podieľa sekundárna pórovitosť na hodnote adsorpčnej kapacity u úzkopórovitého denatifikovaného mordenitu. Na objasnenie tohto problému treba pomerne presne a diferencovane stanoviť vlastnosti mordenitu s prihliadnutím na faktory, ktoré môžu ovplyvniť výsledky merania.

Porovnaním šírky difrakcií fotometrického záznamu pôvodného sodného mordenitu a denatifikovaného pomocou kyseliny chlorovodíkovej zreteľne vidieť, že týmto spôsobom uskutočnená denatifikácia má za následok drobenie kryštálikov, ktoré na röntgenograme sa prejavuje rozšírením difrakcií. Drobenie kryštálikov môže následne ovplyvniť počet a veľkosť sekundárnych pórov, a tým i celkový výsledok stanovenia adsorpčnej kapacity.

Tento druh porúch kryštálovej štruktúry je zriedkavým úkazom v štruktúre zlúčenín, skôr sa vyskytuje u kovov. Ide o to, že ostatné difrakcie nevykazujú výraznejšie zmeny svedčiace o nedokonalosti stavby kryštálu na röntgenograme úzkopórovitého mordenitu.

S ÚHRN

Na základe experimentálnych výsledkov štúdia úzkopórovitého a širokopórovitého syntetického sodného mordenitu pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy a výsledkov sorpčných meraní sa zistilo, že príčinou rozdielu v jeho sorpčných vlastnostiach je porucha kryštálovej štruktúry druhého druhu predovšetkým roviny (021). Vznik tejto poruchy v štruktúre mordenitu súvisí s chemickým zložením reagujúcich látok pri jeho syntéze a s technologickými podmienkami pri kryštalizácii.

Ďakujem K. Gálfymu z Výskumného ústavu pre ropu a uhľovodíkové plyny v Bratislave za vykonanie adsorpčných meraní mordenitu.

Literatúra

- [1] Meier W. M.: *Z. Kristall* 115, 439 (1961).
- [2] Sherman J. D., Bennet J. M.: Framework Structures Related to the Zeolite Mordenite, z knihy Meier W. M., Uytterhoven J. B.: *Molecular Sieves Advances in Chemistry*, str. 52, Series 121, ACS, 1973.
- [3] Kerr I. S.: *Nature* 197, 1194 (1963).
- [4] Senderov E. E.: *Geochim* 9, 820, (1963), citované z [2].

ДЕФЕКТ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОРДЕНИТА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПОРИСТОСТЬ МОРДЕНИТА

Ян Мадяр

Научно-исследовательский институт нефти и углеводородных газов, Братислава

На основании экспериментальных результатов исследования узко- и широкопористого натриевого синтетического морденита, полученных с помощью рентгеновского дифракционного анализа, а также на основании результатов сорбционных измерений было установлено, что причиной отличия его поглотительных свойств является дефект второго вида плоскости (021). Возникновение этого дефекта связано с химическим составом реагирующих веществ при его получении и с технологическими условиями кристаллизации. На рентгенограмме дефект можно заметить в виде симметрического расширения линии (021) в радиальном направлении. Дефект вызывается микронапряжением основ атомных плоскостей. На расстояниях эквивалентных слоев атомных плоскостей дефекты являются основой механических препятствий при диффузии больших молекул в натриевом мордените. На основании экспериментальных результатов можно сделать вывод, что на смещенных положениях этой плоскости также находится натрия. При его удалении из узкопористого морденита не изменится дефектность плоскости, а только частично отстранится механическое препятствие для осуществления диффузии больших молекул. Для проведения подробного расследования и уточнения степени влияния вторичной пористости на результаты определения адсорбционной емкости необходимо сравнительно точно и дифференцировано установить адсорбционные свойства морденита, учитывая факторы, которые могут оказать решающее влияние на результаты измерения.

Рис. 1. Часть фотометрической записи рентгеновских съемок проб натриевого морденита, полученного в ГДР, СССР, США (Zeolon 100 Na) и ЧССР. Высота пика представляет интенсивность дифракции, а числа в скобках — обозначение плоскостей в соответствии с показателями Мюллера.

Рис. 2. Часть фотометрической записи рентгеновских съемок денатрифицированного морденита.

CRYSTAL STRUCTURE DEFECT AND ITS EFFECT ON THE POROSITY OF SYNTHETIC MORDENITE

Ján Madár

Research Institute of Petroleum and Hydrocarbon Gases, Bratislava

On the basis of experimental results of studies of narrow- and wide-pore synthetic sodium mordenite carried out by means of X-ray diffraction analysis and sorption measurements it was found that the differences in its sorption properties are due to a defect of the second type of plane (021). The occurrence of this defect in the mordenite structure is related to the chemical composition of the reacting substances during the preparation of the starting gel and to the technological conditions during its crystallization. The defect may be observed on an X-ray diffractogram as a symmetrical widening of the (021) diffraction in the radial direction. The defect is brought about by a micro-stress which affects the regular distances of the individual atomic plane grids. The defects in the distances of equivalent atom plane layers constitute a basis of mechanical obstacles to the diffusion of larger molecules through sodium mordenite. The experimental results allow to conclude that even sodium is present at the extended positions of this plane. Its elimination from the narrow-porosity mordenite will not affect the defectiveness of the plane; however, it will partially remove the mechanical obstacle preventing the larger molecules from diffusing through the lattice. More accurate knowledge of the degree to which secondary porosity affects the results of adsorption

capacity determination requires the sorption properties of mordenite to be established with a high accuracy, in a differentiated manner, taking into account all the factors which may affect the measuring results.

Fig. 1. A section of photometric records of X-ray diffractograms of sodium mordenite samples manufactured in the GDR, USSR, USA (Zeolon 100 Na) and Czechoslovakia. The peak heights represent diffraction intensity and numbers in brackets are Miller's indexes of plane designation.

Fig. 2. A section of photometric records of X-ray diffractograms of denatified mordenite.
