

Исследование индивидуальных частиц порошков цеолитов методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа

О. Ю. Белозерова¹, С. А. Скорникова²

¹Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, obel@igc.irk.ru

²Иркутский государственный университет, Институт нефте-углехимического синтеза
664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова 128, sskornikova@mail.ru

Разработана методика рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) индивидуальных частиц мелкодисперсных порошков цеолитов. По разработанной методике изучен фазовый и химический состав цеолитов различных марок, используемых для производства катализаторов нефтепереработки. Детальное изучение химического состава, структуры поверхности, форм и размеров частиц мелкодисперсных порошков цеолитов методом РСМА позволит дать полезные рекомендации по совершенствованию технологии производства катализаторов парафинов и алкилбензолов.

Введение

Для производства катализаторов нефтепереработки используются порошки цеолитов различных марок. В связи с этим очень важно иметь полную информацию не только о химическом составе и распределении примесей в них, но и о формах, поверхности, структуре, размерах частиц. Это позволяет более детально анализировать физико-химические свойства катализаторов, влияющие на их активность, на различных стадиях технологического процесса. Для решения подобных задач применим метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. Однако особенности РСМА не позволяют проводить исследования этих объектов по традиционным методикам. Основные трудности, как правило, связаны с малыми размерами изучаемых образцов, неустойчивостью их под воздействием электронов зонда и отсутствием необходимых стандартных образцов сравнения.

Целью настоящей работы явилась разработка методики РСМА мелкодисперсных порошков цеолитов марок: ZSM-5, ZSM-12, MOR, BEA.

Исследуемые материалы

В качестве объектов исследования были выбраны синтетические высоко кремнеземные порошки цеолитов структурных типов: ZSM-5, ZSM-12, морденит (MOR), бета (BEA). Исходные цеолиты представляют собой мелкодисперсные порошки в

виде смеси индивидуальных частиц разнообразной формы и размеров.

Цеолиты типа ZSM-12, MOR и BEA получены в промышленных условиях гидротермальной кристаллизации алюмосиликатного геля ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{RX}-\text{H}_2\text{O}$), где $\text{R}=[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$ – органический компонент – бромид тетраэтил-аммония. Цеолиты типа ZSM-5 получены без добавления структурообразующего органического компонента. Кристаллизация проводилась при температуре 120–140°C в течение 4–8 суток.

Экспериментальная часть

Подготовка образцов к исследованию

Образцы к исследованию готовили двумя способами. Для проведения фазового анализа исследуемые объекты закрепляли коллодием на полированной медной и латунной подложках [1, 2]. Порошки цеолитов под микроскопом распределяли стеклянной палочкой по поверхности подложки тонким слоем и пипеткой наносили небольшое количество жидкого коллодия. По мере высыхания коллодий способствовал распределению частичек на подложке. Для определения химического состава образцы цеолитов готовили в виде запрессовок в эпоксидной смоле [1–4]. Далее полировали послойно до достижения удовлетворительной поверхности, требуемой для анализа [5].

Для обеспечения электропроводности исследуемых образцов, на их поверхность в том и в

Таблица 1. Метрологические характеристики методики РСМА порошков цеолитов

Элемент (окисидная форма)	Интервал	Образец сравнения	C _{ат.} , %	C _{ср.} , %	S, %	S _{г.} , %	σ _{г.} , % 2 кат.	σ _{г.доп.} , % [13]	σ _{г.доп.} , % [14]	ΔC
Na ₂ O	2–4,99	Всг-2g	3,27	3,29	0,047	1,44	1,67	8,0	4,0–2,8	0,023
Na ₂ O	10–19,99	Альбит	11,82	11,74	0,123	1,05	1,38	3,5	2,8–2,0	0,057
Al ₂ O ₃	5–9,99	K-412	9,27	9,23	0,089	0,96	1,43	5,4	2,8–2,0	0,046
Al ₂ O ₃	10–19,99	Всг-2g	13,64	13,65	0,173	1,26	1,35	3,5	2,8–2,0	0,167
Al ₂ O ₃	10–19,99	Пироп C-153	18,09	18,05	0,078	0,43	1,29	3,5	2,8–2,0	0,047
Al ₂ O ₃	10–19,99	Альбит	19,44	19,37	0,162	0,83	1,28	3,5	2,8–2,0	0,078
Al ₂ O ₃	20–29,99	Mn-гранат	20,50	20,53	0,143	0,70	1,27	2,8	2,8–2,0	0,087
Al ₂ O ₃	20–29,99	Пироп O-145	23,40	23,37	0,162	0,69	1,24	2,8	2,8–2,0	0,125
SiO ₂	30–39,99	Mn-гранат	36,80	36,52	0,223	0,61	1,16	1,3	2,8–2,0	0,159
SiO ₂	40–49,99	Пироп C-153	41,52	41,48	0,126	0,30	1,14	1,0	2,8–2,0	0,076
SiO ₂	40–49,99	Пироп O-145	42,30	42,26	0,180	0,43	1,14	1,0	2,8–2,0	0,150
SiO ₂	40–49,99	K-412	45,35	45,32	0,211	0,47	1,13	1,0	2,8–2,0	0,134
SiO ₂	50–59,99	Всг-2g	54,11	54,10	0,578	1,07	1,10	0,8	2,8–2,0	0,283
SiO ₂	50–59,99	Диопсид	55,49	55,43	0,100	0,18	1,09	0,8	2,8–2,0	0,072
SiO ₂	60–69,99	Альбит	68,73	68,67	0,168	0,24	1,06	0,7	2,8–2,0	0,093
SiO ₂	90–99,99	Кварц	99,99	99,88	0,328	0,33	1,00	—	2,8–2,0	0,169

другом случае методом напыления в вакууме наносили пленку углерода толщиной 20–30 нм [3,6].

Аппаратура и условия проведения анализа

Исследования индивидуальных частиц порошков цеолитов проведены на микроанализаторе Superprobe-733 (JEOL Ltd, Япония) с волновой регистрацией рентгеновского излучения. Для выбора оптимальных условий регистрации аналитического сигнала использовали рекомендации авторов [1, 7–8]. Предварительно на образцах цеолитов были изучены зависимости относительных интенсивностей определяемых элементов от времени действия электронного пучка на образец, полученные при разных напряжениях, токах зонда и диаметрах зонда. Время измерения менялось от 2 до 10 с. Условия анализа выбраны с учетом свойств изучаемого материала: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 10 нА, диаметр зонда 1 мкм, экспозиция съемки 5–10 с.

В качестве образцов сравнения использовали массивные плоско полированные образцы минералов известного состава: диопсид, альбит, пироп C-153.

Расчет концентраций определяемых элементов

Поправочные факторы на матричные эффекты учтены РАР-методом [9]. Пересчет относительных интенсивностей в содержания определяемых элементов выполнен по программе MARSHALL [10], адаптированной в математическом обеспечении микроанализатора Superprobe-733. Коэффициенты поглощения рентгеновского излучения рассчитаны по Маренкову [11]. Фоновые интенсивности определены расчетным способом [12].

Метрологические характеристики методики

Метрологические характеристики методики оценены на образцах сравнения минералов известного состава, аттестованных как стандартные образцы предприятий в Объединенном институте геологии, геофизики и минералогии им. А. А. Трофимука СО РАН в г. Новосибирске и стеклов: K-412, производства Национального бюро стандартов США, аттестованного в 1986 году комиссией IUPAC, и ВСР-2G, изготовленного и аттестованного геологической службой США в Денверском федеральном центре. Число измерений для каждого диапазона содержаний составляло от 10 до 20. Данные приведены в табл. 1.

Для каждого определяемого элемента рассчитаны среднее значение ($C_{\text{ср.}}$), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (S_r), относительное стандартное отклонение для 2-й категории анализа (σ_r), доверительный интервал (ΔC). Здесь же приведены допустимые значения ($\sigma_{r \text{ доп.}}$) для горных пород и минералов для соответствующих интервалов содержаний [13] и допустимые значения ($\sigma_{r \text{ доп.}}$) для 2-й категории анализа [14].

Доверительные интервалы оценены с доверительной вероятностью 95% для случая n измерений:

$$\Delta C = t \cdot S / \sqrt{n} . \quad (1)$$

Относительное стандартное отклонение для 2-й категории анализа определено по формуле из работы [14]:

$$\sigma_r = 100 \cdot 0,02 \cdot C^{0,8495} / C \quad (2)$$

Из табл. 1 видно, что относительные стандартные отклонения (S_r , σ_r), характеризующие воспроизводимость определений, не превышают допустимых значений ($\sigma_{r \text{ доп.}}$) для всех определяемых элементов. Предложенная методика по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко 2-й категории анализов [13–14].

Результаты и их обсуждение

На микроанализаторе Superprobe-733 по разработанной методике РСМА изучен фазовый и химический состав индивидуальных частиц мелкодисперсных порошков цеолитов марок: ZSM-5, ZSM-12, MOR, BEA. В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и обратно рассеянных электронах исследована поверхность, форма частиц, их структура и распределение по размерам. Размер частиц оценивали в режиме растрового электронного микроскопа с погрешностью <10% относительных.

Результаты фазового анализа показали, что во всех исследуемых образцах цеолитов наблюдаются частицы различной формы и разнообразных размеров. В образце ZSM-12 выделяются частицы хлопьевидной, сферической, округлой и овальной формы с преобладающим размером 10 мкм. Наряду с ними встречаются единичные частицы размером 5 мкм и более крупные размером 20–30 мкм (рис. 1). Частицы более правильной ограниченной формы в виде

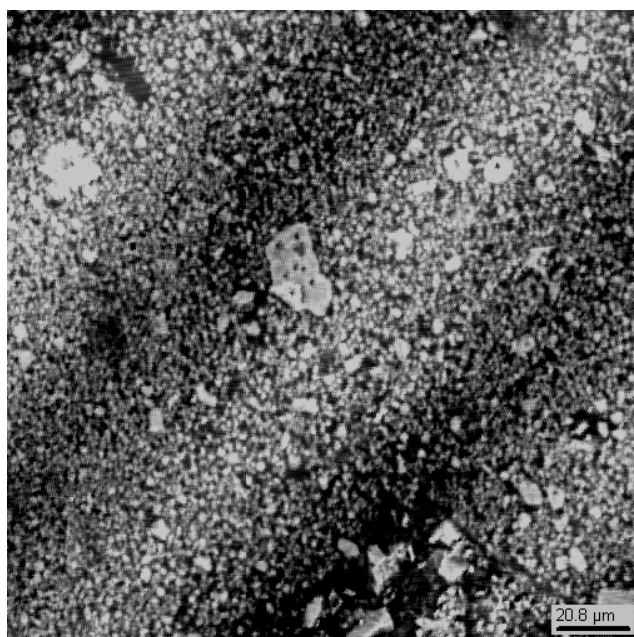


Рис. 1. Растровое изображение частиц порошка цеолита типа ZSM-12 в обратно рассеянных электронах

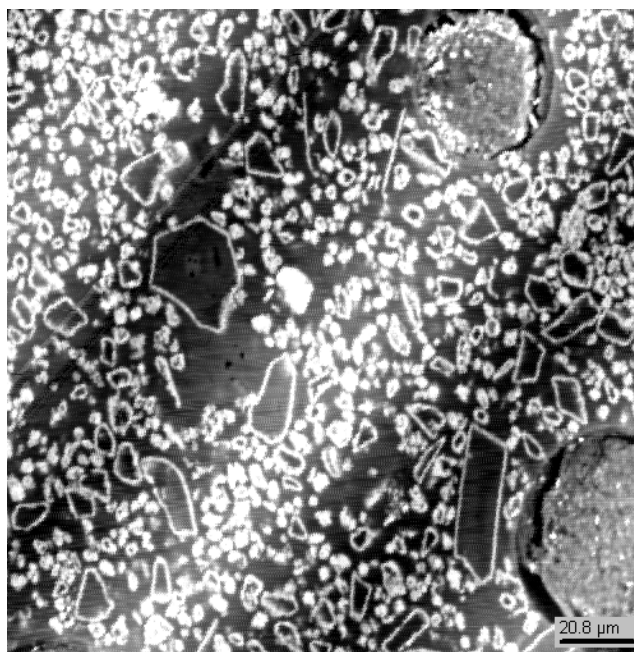


Рис. 2. Растровое изображение частиц порошка цеолита типа MOR в обратно рассеянных электронах

квадратов, параллелепипедов, прямоугольников с размерами 5–15 мкм наблюдаются в образцах цеолитов MOR (рис. 2) и BEA (рис. 3). Более крупные частицы округлой, квадратной, прямоугольной, ромбической, трапецевидной, треугольной формы размерами 5–20 мкм и более выделяются в цеолите образца ZSM-5 (рис. 4), в то время как, в этом же образце наблюдается мелкодисперсная фаза частиц

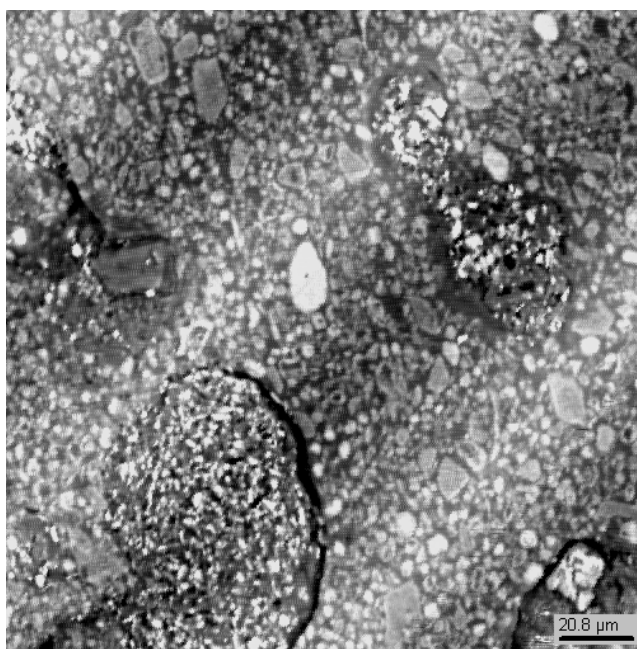


Рис. 3. Растровое изображение частиц порошка цеолита типа BEA в обратно рассеянных электронах

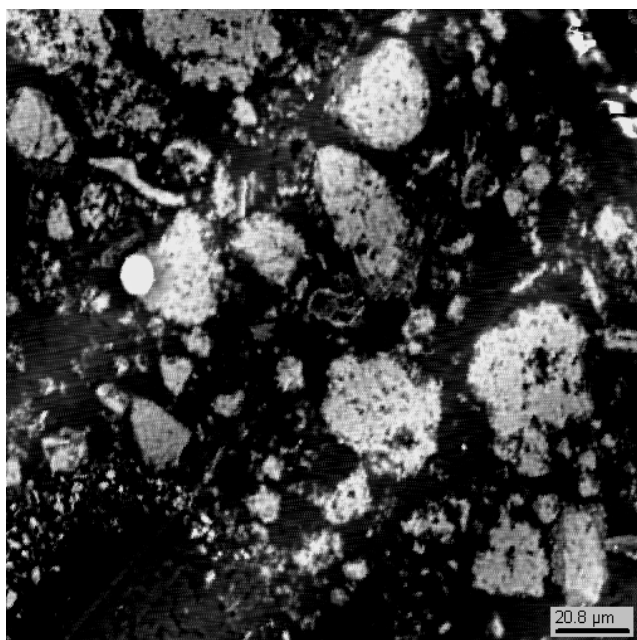


Рис. 4. Растровое изображение частиц порошка цеолита типа ZSM-5 в обратно рассеянных электронах

с размерами 3–10 мкм после процесса старения геля (9 часов и 24 часа) (рис. 5). Исследование частиц порошков цеолитов, различных по размерам и формам выделения, позволяет объяснить их некоторые физико-химические свойства, такие как: термостабильность, кислотные свойства и, соответственно, каталитические характеристики.

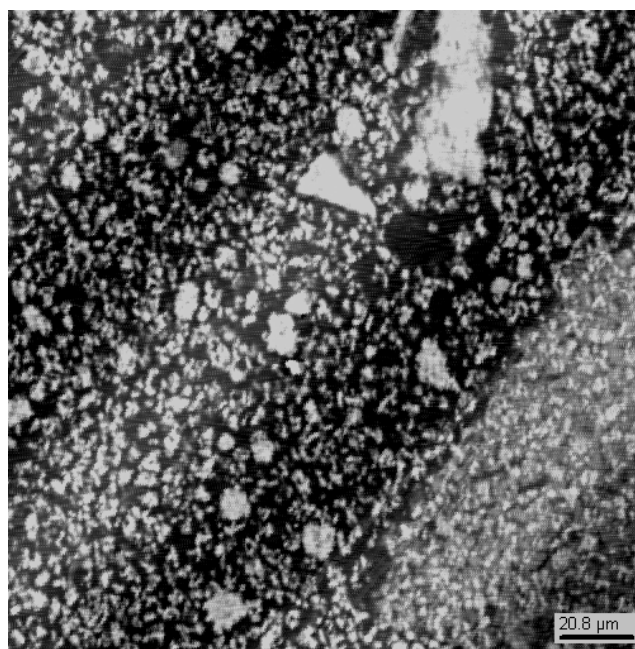


Рис. 5. Растровое изображение частиц порошка цеолита типа ZSM-5 после процесса старения геля (24 часа) в обратно рассеянных электронах

Химический состав порошков цеолитов изучен на частицах размером 5–30 микрон, которые можно рассматривать как массивные образцы. Данные химического состава приведены в таблице 2. Результаты исследований показали неоднородное распределение Si, Al и Na во всех образцах порошков цеолитов, причем отмечается повышенное содержание Si и пониженное содержание Al, Na к краям зерен частиц, что связано с агрегацией и адгезионными свойствами частиц, влияющими на активность катализаторов нефтепереработки.

Заключение

Разработана методика РСМА индивидуальных частиц мелкодисперсных порошков цеолитов, используемых для производства катализаторов нефтепереработки. Предложенная методика по воспроизводимости и правильности удовлетворяет требованиям, предъявляемым ко 2-й категории анализов.

С применением разработанной методики РСМА изучен фазовый и химический состав порошков цеолитов марок: ZSM-5, ZSM-12, MOR, BEA.

Результаты фазового анализа показали, что во всех исследуемых образцах цеолитов наблюдается выделение частиц различной формы и разнообразных размеров, что определяет некоторые физико-химические свойства порошков цеолитов на

Таблица 1. Метрологические характеристики методики РСМА порошков цеолитов

Исследуемый цеолит	№ образца	Содержание, (мас. %)				Размер частиц, (мкм)	Форма частиц	Примечание
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Сумма			
ZSM-12	1	63,88	2,42	0,11	66,41	20x10	Полуовальная	Центр частицы
		65,04	2,21	<0,1	67,25			Край частицы
	2	63,22	1,07	0,11	64,40	30x20	Полуовальная	Центр частицы
		67,95	1,06	0,16	69,17			Край частицы
	3	68,74	1,41	0,10	70,25	20x30	Полуограненная	Центр частицы
	4	59,47	1,69	<0,1	61,16	5x10	Овальная	Центр частицы
	5	66,63	2,73	0,17	70,25	5x10	Овальная	Центр частицы
		66,94	2,45	0,11	69,50			Край частицы
	6	67,93	0,34	0,10	68,37	10x10	Круглая	Центр частицы
	7	62,67	2,24	0,14	65,05	20x20	Ограненная, неправильной ф-мы	Центр частицы
		68,64	2,47	0,14	71,25			Край частицы
	8	65,00	2,86	0,20	68,06	5x5	Круглая	Центр частицы
	9	68,96	2,11	<0,1	71,07	10x10	Овальная	Центр частицы
	10	72,00	2,68	0,16	74,84	10x10	Треугольная	Центр частицы
MOR		72,51	2,34	0,11	74,96			Край частицы
	11	73,61	1,20	0,34	75,15	5x10	Хлопьевидная	Центр частицы
	12	67,83	2,09	0,32	70,24	10x10	Ограненная	Центр частицы
	13	82,71	2,40	0,32	85,43	20x15	Полуограненная	Центр частицы
		82,88	2,40	0,29	85,57			Край частицы
	14	62,32	1,13	0,24	63,69	10x10	Овальная	Центр частицы
	1	70,62	10,32	1,69	82,63	5x10	Полуограненная	Центр частицы
		70,87	10,30	1,60	82,77			Край частицы
	2	69,43	10,54	0,73	80,70	5x10	Полуограненная, удлиненная	Центр частицы
		70,50	10,35	0,69	81,54			Край частицы
	3	68,84	9,04	2,85	80,73	5x5	Квадратная	Центр частицы
	4	70,63	10,00	1,58	82,21	5x10	Прямоугольная	Центр частицы
	5	69,55	9,67	2,18	81,40	10x10	Квадратная	Центр частицы
	6	69,39	10,44	0,73	80,56	5x15	Прямоугольная	Центр частицы
		70,05	10,35	0,65	81,05			Край частицы

Продолжение таблицы 2

Исследуемый цеолит	№ образца	Содержание, (мас. %)				Размер частиц, (мкм)	Форма частиц	Примечание
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Сумма			
BEA	1	64,88	4,82	0,28	69,98	5x10	Прямоугольная	Центр частицы
		66,37	4,68	0,18	71,23			Край частицы
	2	69,41	4,75	0,22	74,38	10x10	Полуограненная	Центр частицы
	3	70,55	4,56	0,47	75,58	20x10	Ромбообразная	Центр частицы
		70,68	4,65	0,44	75,77			Край частицы
	4	67,06	4,13	<0,1	71,14	10x20	Ромбическая	Центр частицы
	5	60,18	4,70	0,43	65,31	10x15	Ограненная	Центр частицы
	6	75,39	5,16	0,78	81,33	10x10	Ограненная	Центр частицы
	7	68,84	4,31	<0,1	73,15	10x10	Параллелепипед	Центр частицы
	8	71,76	4,62	<0,1	76,38	10x20	Ромбообразная	Центр частицы
		71,85	4,58	<0,1	76,43			Край частицы
	9	69,84	4,65	0,37	74,86	10x10	Прямоугольная	Центр частицы
ZSM-5	10	60,34	4,62	0,18	65,14	10x15	Ромбическая	Центр частицы
	11	67,41	4,24	0,17	71,82	5x10	Прямоугольная	Центр частицы
	12	68,34	4,61	0,34	73,29	5x10	Прямоугольная	Центр частицы
	1	72,45	4,90	<0,1	77,35	20x20	Ограненная, неправильной ф-мы	Центр частицы
		72,86	4,67	<0,1	77,53			Край частицы
	2	73,56	5,06	<0,1	78,62	15x15	Полуограненная	Центр частицы
	3	88,21	0,16	<0,1	88,37	5x5	Округлая	Центр частицы
	4	78,09	3,08	<0,1	81,17	10x15	Ромбообразная	Центр частицы
	5	63,11	2,39	<0,1	65,50	5x5	Округлая	Центр частицы
	6	67,23	3,08	<0,1	70,31	5x5	Прямоугольная	Центр частицы
	7	71,87	3,80	<0,1	75,67	10x10	Полуограненная	Центр частицы
	8	78,21	5,27	<0,1	83,48	20x30	Ромбическая	Центр частицы
		78,68	5,13	<0,1	83,81			Край частицы
	9	70,19	4,87	<0,1	75,06	10x15	Ограненная	Центр частицы
	10	74,94	4,92	<0,1	79,86	15x20	Прямоугольная	Центр частицы
		75,07	4,95	<0,1	80,02			Край частицы
	11	64,91	0,71	0,12	65,74	10x10	Трапецевидная	Центр частицы

Продолжение таблицы 2

Исследуемый цеолит	№ образца	Содержание, (мас. %)				Размер частиц, (мкм)	Форма частиц	Примечание
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Сумма			
ZSM-5 (после старения геля 9 часов)	1	64,21	3,54	<0,1	67,75	15x10	Параллелепипед	Центр частицы
	2	55,47	3,04	<0,1	58,51	15x15	Трапецевидная	Центр частицы
	3	57,94	3,18	<0,1	61,12	5x5	Округлая	Центр частицы
	4	54,87	2,98	<0,1	57,85	5x5	Прямоугольная	Центр частицы
ZSM-5 (после старения геля 24 часа)	1	76,44	3,76	<0,1	80,20	5x5	Прямоугольная	Центр частицы
	2	66,54	3,39	<0,1	69,93	10x15	Прямоугольная	Центр частицы
	3	76,03	3,56	<0,1	79,59	10x15	Прямоугольная	Центр частицы
	4	75,50	3,30	<0,1	78,80	10x10	Квадратная	Центр частицы
	5	83,12	2,43	0,12	85,55	5x10	Овальная	Центр частицы
	6	75,45	3,25	<0,1	78,70	5x5	Квадратная	Центр частицы

различных стадиях технологического процесса производства катализаторов нефтепереработки.

Данные химического состава цеолитов показали неоднородное распределение определяемых элементов во всех образцах порошков цеолитов, причем отмечается повышенное содержание Si и пониженное содержание Al и Na к краям зерен частиц, что связано с агрегацией и адгезионными свойствами частиц, влияющими на активность катализаторов.

Детальное изучение химического состава, структуры поверхности, форм и размеров частиц мелкодисперсных порошков цеолитов методом РСМА позволит дать полезные рекомендации по совершенствованию технологии производства катализаторов изомеризации парафинов и алкилбензолов.

Литература

- Белозерова О. Ю., Финкельштейн А. Л., Павлова Л. А., Баранкевич В. Г. // Журн. аналит. химии. – 1999. – **54**, № 1. – С. 29–33.
- Belozeroва O. Yu., Finkelshtein A. L., Pavlova L. A. // International Journal Micron. – 2003. – **34**, № 1. – Р. 49–55.
- Павлова Л. А., Белозерова О. Ю., Парадина Л. Ф., Суворова Л. Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. – Новосибирск: Наука, 2000. – 223 с.
- Куприянова Т. А. // Заводская лаборатория. – 1995. – **61**, № 4. – С. 14–21.
- Маликов Ю. И. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде: Методические рекомендации. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1983. – 36 с.
- Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. – М.: Мир, 1979. – 423 с.
- Павлова Л. А., Белозерова О. Ю., Парадина Л. Ф. // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**, № 5. – С. 490–498.
- Павлова Л. А., Павлов С. М., Аношко П. Н., Тягун М. Л. // Аналитика и контроль. – 2003. – **7**, № 3. – С. 242–247.
- Pouchou J. L., Pichoir F. // Recherche. Aerospatiale. – 1984. – **3**. – Р. 13–38.
- Канакин С. В., Карманов Н. С. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для IBM PC // Тез. докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск. – 1998. – С. 67.
- Маренков О.С. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа. Методические рекомендации. – Л.: Машиностроение, 1982. – Вып. 3. – 101 с.
- Карманов Н. С., Канакин С. В. Моделирование тормозной составляющей фона в РСМА с волновой дисперсией // Тез. докл. IV Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск. – 2002. – С. 34.
- Остроумов Г. В. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. – М.: Недра, 1979. – 400 с.
- Thompson M., Potts Ph. J., Webb P. C. // Geostandards Newsletter. – 1996. – **20**, № 2. – Р. 295–325.