

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MMS/MFI МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТИТАНОАЭРОСИЛА

А.В. Руднева¹, Е.И. Оранская², К.Н. Хоменко¹

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Генерала Наумова 13, 03164 Киев-164

²Институт химии поверхности НАН Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164

Предложен метод одностадийного битемплатного синтеза мезопористых цеолит-содержащих материалов на основе титанаэросилов (Ti-MZ), исследована кинетика их образования и структурно-текстурные свойства. Полученные материалы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгенографии и адсорбции азота.

A method has been proposed of the one-stage bitemplate synthesis of mesoporous zeolite containing materials on the basis of Ti-aerosil (Ti-MZ), also the kinetics is studied of their formation and texture features. The materials obtained have been characterized by methods of IR-spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and adsorption of nitrogen.

Введение

Смешанные пирогенные оксиды TiO_2/SiO_2 (титанаэросилы), опытно-промышленное производство которых в Украине и цикл исследований структурных и физико-химических свойств было осуществлено под руководством академика НАН Украины А.А. Чуйко [1-3] нашли широкое применение в разных отраслях промышленного производства. В этой работе исследовалась возможность их применения для синтеза мезопористых и микро/мезопористых материалов типа MCM-41.

Упорядоченные мезопористые материалы (MMS - mesoporous molecular sieves) с однородномезопористой матрицей (типа MCM-41 или MCM-48) могли бы успешно работать в каталитических процессах с использованием больших молекул, таких как крекинг высокомолекулярных фракций нефти, но их использование ограничивается недостаточной кислотностью и низкой гидротермальной стабильностью.

С другой стороны, наиболее широко используются как катализаторы и селективные сорбенты цеолиты и цеолитоподобные материалы, благодаря своему уникальному строению и свойствам (однородный размер каналов, сильная кислотность и высокая гидротермальная стабильность). Их использование в индустриальном катализе ограничивает маленький размер микропор (< 1 nm) и, вследствие этого, медленная внутрикристаллическая диффузия.

Удачным компромиссом мог бы быть синтез мезопористого гидротермально стабильного материала, который содержит цеолитоподобный порядок в стеках мезопор и имеет повышенную кислотность. Логика подсказывает использование больших ПАВ как темплатов для мезопор и маленьких органических темплатов для образования цеолитоподобной структуры. Такая двойная матричная стратегия с использованием разных подходов была проверена в ряде работ.

В работах [4, 5] одновременное использование двух темплатов привело к увеличению кислотности и гидротермальной стабильности в сравнении с MCM-41, но был

получен композитный (смешанный) материал MCM/MFI вместо гомогенного. Чтобы избежать конкуренции этих двух матриц их можно добавлять последовательно, а не одновременно, например, приготовить сначала мезопористые материалы MCM-41 или SBA-15, а потом в сухих условиях пост-обработкой со структуронаправляющими катионами образовать цеолитные микропоры [6, 7]. Можно наоборот, на первой короткой гидротермальной стадии с цеолитным темплатом образовать цеолитные зародыши, а на второй стадии провести гидротермальную реакцию с добавкой ПАВ [8, 9]. В каждом из этих методов получали материалы с лучшей гидротермальной стабильностью и большей кислотностью в сравнении с MMS.

Перечисленные методы получения материалов с бимодальной структурой имеют и свои недостатки. В случае постобработки в сухих условиях [9, 10] удельная поверхность быстро уменьшается с формированием цеолитной фазы, особенно когда начинают наблюдаться пики цеолита на дифрактограммах. Мезопористый материал в результате становится агрегатом нанокристаллов цеолита, большая часть площади поверхности которого относится к микропорам. С другой стороны двойной гидротермальный подход позволяет получить материалы лишь с косвенными намеками на цеолитную природу, ни FTIR-спектры, ни дифрактограммы не дали убедительных доказательств формирования цеолитной структуры [10]. Цеолитные характеристики могут быть улучшены, если продлить первую гидротермальную стадию для образования большего количества цеолитных зародышей, но это ухудшает мезоструктуру и удельную поверхность.

Существуют другие подходы для образования цеолитов с большей и легко доступной удельной поверхностью, но без упорядоченной системы мезопор. Например, пропаривание USY цеолита образует мезопоры в цеолитных кристаллах, которые показывают увеличение реакционной способности по отношению к большим молекулам [11]. Горячая щелочная обработка [12] MFI цеолита может также способствовать образованию мезопор и увеличивать доступность внутренних активных центров.

Двойной гидротермальный подход использовали также А. Corma с коллегами [13, 14]. Материалы ITQ-2 та ITQ-6, которые они получали гидротермальной обработкой предшественников цеолитов MCM-22 и феррьерита со смесью STAMeBr/TPABr, были по сути расслоеными цеолитами. Эти материалы сохранили 10-членную кольцевую локальную структуру соответствующего цеолита, но удельные поверхности по БЭТ были намного большими и большая половина удельной поверхности была внешней удельной поверхностью по анализу *t*-графика. Кроме этого, результаты, полученные двойным гидротермальным подходом, сложно воспроизвести. Интересные результаты получены в работе [15], авторы сообщают, что двухстадийным методом получили мезопористый цеолитный материал со стереорегулярным расположением мезопор и стенками, имеющими мезопористую нанокристаллическую структуру. Как темплат для мезопористого материала использовался poly(alkylene oxide) block copolymer (PLURONIC-P), а для цеолита – гидроксид тетрапропиламмония.

Исходя из общих соображений, образование цеолитной фазы должно сопровождаться разрушением мезоструктуры, если она имеет высокоупорядоченный характер, как в материалах типа MCM-41, для которых толщина стенок мезопор составляет около 0,8 нм. Такая упорядоченная мезоструктура не может сосуществовать со структурой типа MFI, так как элементарная ячейка MFI-цеолита имеет больший размер. Однако образование однородномезопористых материалов с кристаллическими областями цеолитной структуры в стенках мезопор возможно, как это, например, показано в [15], если стенки мезопор имеют толщину порядка 4-8 нм.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что разработка новых методов синтеза мезопористых цеолитных материалов - это актуальная и очень не простая задача.

Экспериментальная часть

Синтезы образцов Ti-MZ, проводили путем гидротермальной обработки реакционной смеси при мольном соотношении компонентов, которое отвечает формуле



в статических условиях. Температура обработки составляла 120–160⁰С, время гидротермальной обработки – от 0 до 200 часов. Как источник оксидов кремния и титана использовали пирогенные титанокремнеземы (титанаэросилы) производства Калушского экспериментального завода, с содержанием TiO₂ 1,4 и 7 масс. %, полученные совместным гидролизом SiCl₄ и TiCl₄ в пламени воздушно-водородной горелки при 1000-1200⁰С. Как темплаты использовали бромид цетилтриметиламмония (ЦТМА-Br) - C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br для образования мезопористой матрицы и бромид тетрапропиламмония (ТРАBr) для образования цеолитной структуры. Расчитанное количество темплатов ТРАBr и ЦТМА-Br последовательно, при перемешивании, растворяли в водном растворе NaOH и в полученный раствор добавляли титаноэросил. После гидротермальной обработки образцы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при 110⁰С и проводили термообработку при 580⁰С на протяжении 5 часов для удаления темплата. По изменению веса при прокаливании сухого образца рассчитывали состав его исходной формы в виде мольного соотношения C₁₆H₃₃N(CH₃)₃/(TiO₂+SiO₂).

Дифрактограммы исследуемых образцов регистрировались на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении Cu Kα линии анода с Ni фильтром в отраженном пучке и геометрии съемки по Бреггу-Брентано. Доступ к малоугловой области осуществлялся с помощью установки дополнительных коллимирующих щелей перед образцом и счетчиком.

ИК-спектры отражения в области 1200 – 400 см⁻¹ записывали на спектрофотометре Percin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer. Изотермы адсорбции азота снимались на ASAP 2405 N.

Результаты и их обсуждение

С целью изучения кинетики формирования цеолитной структуры в мезопористой матрице был синтезирован ряд образцов с разным временем гидротермальной обработки при соотношении SiO₂/TiO₂ = 100. Предварительное тестирование полученных материалов проводили методом ИК-спектроскопии в области 1200–400 см⁻¹, которая является традиционным методом изучения структуры силикатов. На рис. 1, а показаны FT-IR спектры отражения титаноэросила, цеолита TS-1 и мезопористого титаносиликата (MT), синтезированного из титаноэросила монотемплатным методом, а на рис. 1, б - спектры синтезированных битемплатным методом образцов Ti-MZ с разным временем гидротермальной обработки.

Как известно, для аэросила в области спектра 1200 – 400 см⁻¹ характерны полосы поглощения при 1100, 800 и 470 см⁻¹, которые относятся соответственно к асимметричным, симметричным и деформационным колебаниям Si-O-Si связей [13] и которые присутствуют также в спектре титаноэросила (рис. 1, а). Критерием образования цеолитной фазы служат две полосы поглощения – в области 440-480 см⁻¹, которая относится к внутренним колебаниям титан- и кремнийкислородных тетраэдров (она есть и в чистом кремнеземе и отвечает деформационным колебаниям Si-O-Si связи), и полосы поглощения в области 550 см⁻¹, относящейся к вдвоенным кольцам тетраэдров в структуре цеолита и отсутствующей в чистом кремнеземе и титанокремнеземе. Появление полосы поглощения 550 см⁻¹ и увеличение ее интенсивности при увеличении времени гидротермальной обработки свидетельствует об относительном увеличении количества кристаллической фазы. Количественная оценка по ИК-спектрам очень приближительна. При соотноше-

нии интенсивностей этих полос выше 0,7 цеолит считается хорошо кристаллизованным, причем это соотношение уменьшается пропорционально количеству аморфной фазы.

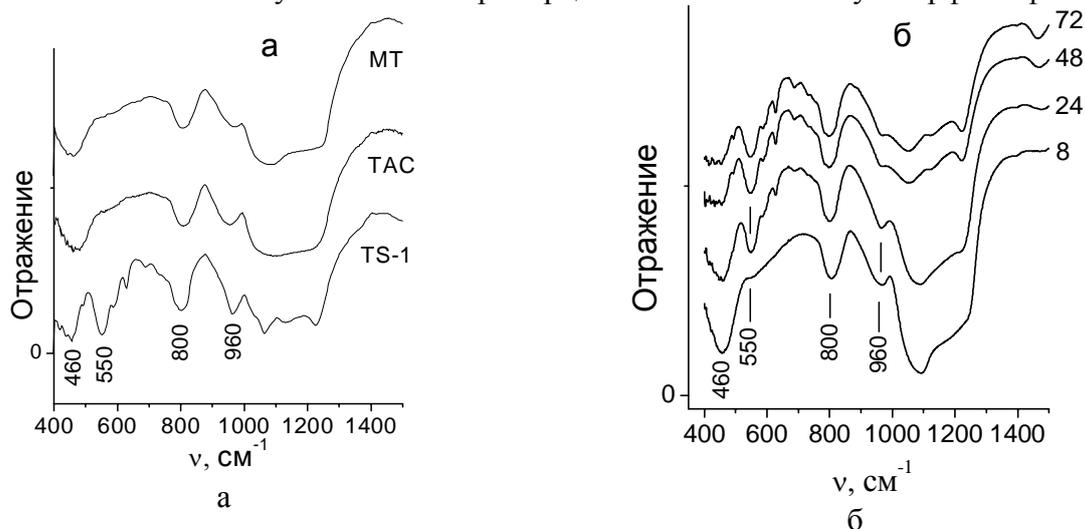


Рис. 1. FTIR-спектры отражения титаносиликатов ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=100$): *а* - спектры титаноаэросила (ТАС), цеолита TS-1 и мезопористого титаносиликата (MT); *б* - спектры Ti-MZ с разным временем ГТО (час).

Данные ИК-спектроскопии подтверждаются результатами рентгенографических исследований. На рис. 2 показаны малоугловые дифрактограммы высушенных и прокаленных для удаления темплатов образцов пористого титансодержащего кремнезема, синтезированных битемплатным методом в зависимости от времени предварительной гидротермальной обработки (ГТО).

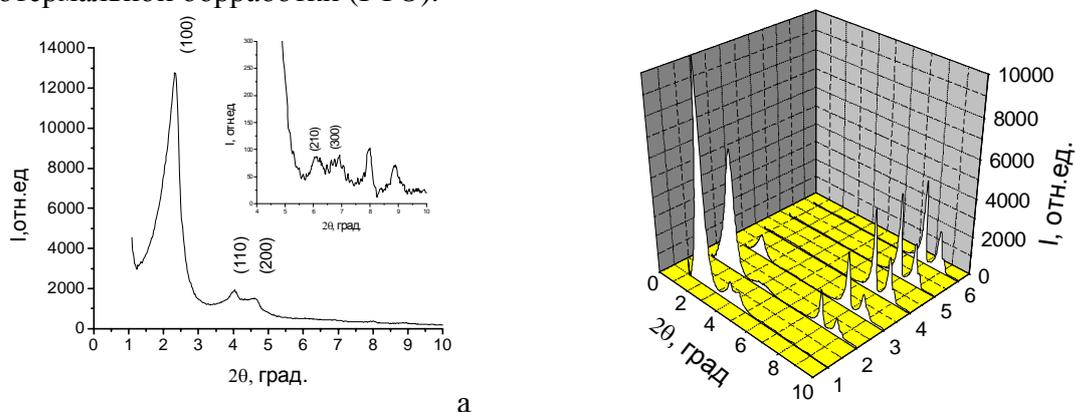


Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы образцов пористого титансодержащего кремнезема: *а* - после гидротермальной обработки на протяжении 8 час.; *б* - после гидротермальной обработ на протяжении 8 (1), 24 (2), 36 (3), 48 (4), 72 (5) и 144 (6) час.

Малоугловые дифрактограммы образцов с временем ГТО 8, 24 и 36 час. (рис. 2, *б*) имеют дифракционные максимумы, что указывает на существование в образцах упорядоченной мезопористой структуры. Значение угловых положений максимумов, соответствующие межплоскостные расстояния d приведены в таблице 1. Для образца с временем ГТО 8 часов наблюдается пять максимумов (рис. 2, *а*). Индексирование линий с параметром a , равным 43,77 Å, и бесконечно большим параметром c , в соответствии с квадратичной формой для гексагональной упаковки, приводит к значениям (hkl) , которые совпадают с литературными данными для двухмерной гексагональной упаковки мезопор. С увеличением времени ГТО до 24 час. количество максимумов уменьшается до трех, второй и третий максимумы сближаются, и интенсивность всех максимумов

уменьшается. Дальнейшее увеличение времени ГТО до 36 часов сопровождается сокращением количества максимумов до двух, интенсивность которых еще меньше. Второй и третий максимумы, которые наблюдаются для предыдущего образца, сливаются в один. Положение первого максимума практически не изменяется для трех названных образцов. На дифрактограммах образцов, прошедших гидротермальную обработку на протяжении 48–144 час. (рис. 2, б), малоугловые пики отсутствуют. Пики при $2\theta = 7,96$ и $8,88$, присутствующие на дифрактограммах всех образцов, относятся к цеолитной структуре стенок мезопор. Последовательное изменение дифракционной картины в сторону исчезновения малоугловой дифракции указывает на нарушение гексагональной упорядоченности мезопор при увеличении времени предварительной гидротермальной обработки.

На рис. 3 представлены широкоугольные дифрактограммы исследованных образцов. На дифрактограмме образца с временем ГТО 8 часов на фоне аморфного гало наблюдается только несколько кристаллических пиков, положение которых отвечает положению наиболее интенсивных пиков TS-1.

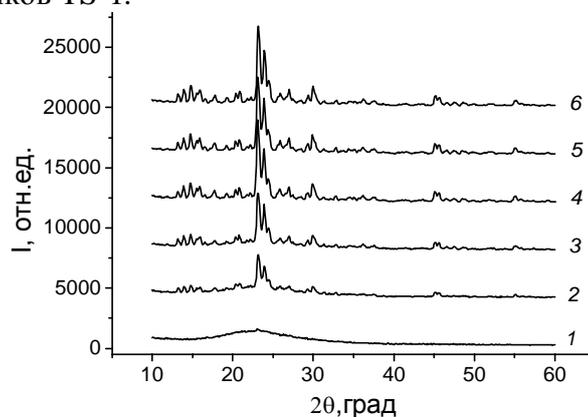


Рис. 3. Широкоугольные дифрактограммы образцов титанокремнезема после ГТО на протяжении 8(1), 24(2), 36(3), 48(4), 72(5) и 144(6) часов.

Как видно из рисунка, увеличение времени гидротермальной обработки приводит к дальнейшей кристаллизации стенок мезопор и формированию структуры типа MFI, а также росту степени кристаллическости. Значения степени кристаллическости были рассчитаны по отношению площади под кристаллическими пиками к общей площади под дифрактограммой с учетом фонового рассеяния и приведены в таблице 1. Степень кристаллическости изменяется от 6 до 84%, достигая конечного значения при времени ГТО 72 ч. Это свидетельствует о том, что процесс формирования цеолитной матрицы практически оканчивается за указанное время. Одновременно с этим происходит разрушение упорядоченной мезопористой структуры.

На рис. 4 показаны изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам, рассчитанные методом ВЖН из десорбционных кривых азотных изотерм для прокаленного образца Ti-MZ после 24 часов гидротермальной обработки (рис. 4, а), и образца мезопористого титансиликата, синтезированного монотемплатным методом, а в таблице 2 приведены текстурные параметры образцов, рассчитанные сравнительным методом с использованием стандартной изотермы адсорбции азота [17] – общая удельная поверхность ($S_{уд.}$), поверхность микропор ($S_{уд.м}$), суммарный объем пор (V_{Σ}), объем мезопор ($V_{м.с.}$), средний диаметр пор ($D_{ср.}$). Удельная поверхность образцов находится в пределах $700-1000 \text{ м}^2/\text{г}$, что согласуется со значениями, которые приводятся в литературе для подобных материалов, полученных другими методами. Увеличение времени гидротермальной обработки приводит к увеличению удельной поверхности, общего объема пор и развитию микропористой структуры. Одновременно с формированием цеолитной

микропористой структуры проходит процесс разрушения стенок мезопор и образование пор большего размера, чем и объясняется увеличение среднего диаметра пор.

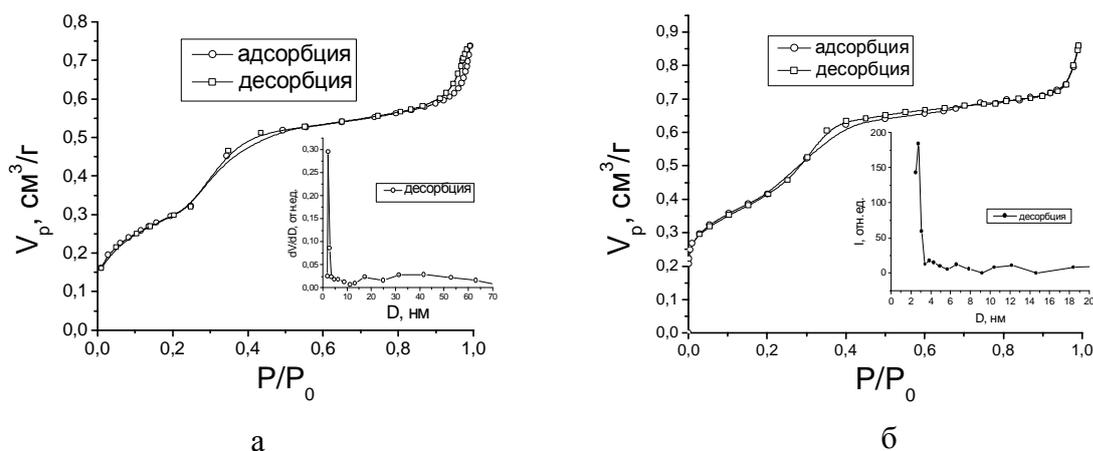


Рис. 4. Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор методом ВЖН: *а* - Ti-MZ(24), *б* – мезопористый титансиликат (МТ).

Таблица 1. Зависимость структурных параметров образцов пористого титан-содержащего кремнезема от времени гидротермальной обработки

Время ГТО, ч	2θ, град	d, Å	Степень крист. К, %
8	2,33	37,57	6±5
	4,02	21,9793	
	4,63	19,0846	
	6,06	14,5840	
	6,84	12,9225	
24	2,3	38,4102	47±5
	4	22,0889	
	4,4	20,0817	
36	2,34	37,7537	61±5
	4,45	19,8561	
48	-	-	76±5
72	-	-	84±5
144	-	-	84±5

Таблица 2. Текстуальные параметры пористого титансодержащего кремнезема

Образец	S _{уд.БЕТ} , м ² /г	S _{уд.} , м ² /г	S _{уд.м.} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{мс.} , см ³ /г	D _{ср.} , нм	К, %
МТ	714	704	49	0,737	0,249	4,21	0
Ti-MZ (8ч)	770	761	45	0,816	0,278	4,28	6
Ti-MZ (24ч)	963	951	127	0,859	0,337	4,48	47

Таким образом, изучение кинетики формирования пористой структуры титано-кремнезема, полученного в условиях битемпературного синтеза, показало, что при времени ГТО 8 часов титанокремнезем после отжига темплата представляет собой мезопористый материал с совершенной двумерной гексагональной упаковкой мезопор. Материал имеет

незначительную микропористость в связи с малой степенью кристалличности титано-кремнеземной матрицы, отображающей совершенство цеолитной пористой структуры. С увеличением времени ГТО контрастность мезопористой структуры уменьшается, а после 36 часов ГТО происходит разрушение упорядоченной мезопористой структуры титано-кремнезема. Увеличение времени ГТО сопровождается формированием высококристаллической цеолитной структуры и ростом микропористости. Процесс образования цеолитной матрицы практически оканчивается за 72 часа при степени кристалличности 84%.

Литература

1. Сушко Р.В., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Исследование высокодисперсных смешанных оксидов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53, № 9. – С.2395–2396.
2. Изучение структурных превращений в титаносодержащих кремнезёмах / Р.В. Сушко, А.В. Гетте, И.Ф. Миронюк, А.А. Чуйко // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 6 – С.1230–1234.
3. О структуре поверхности синтетического титанокремнезема / В.И. Зарко, Ю.И. Горлов, В.В. Брей, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1986. – Т. 22, № 2. – С.220–242.
4. Huang L., Guo W., Deng P., Xue Z., Li Q. Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites // Phys. Chem. B. – 2000. - V. 104, N 2. – P.2817-2823.
5. Karlsson A., Stocker M., Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach // Micropor. Mesopor. Mater. – 1999. – V. 27, N 2. – P.181-186.
6. On D.T., Kaliaguine S. Large Pore Mesoporous Materials with Semi-Crystalline Zeolitic Frameworks // Angew. Chem. Int. Ed. – 2001. – V. 40, N 3. – P.3248-3251.
7. On D. T., Lutic D., Kaliaguine S. An example of mesostructured zeolitic material: UL-TS-1 // Micropor. Mesopor. Mater. – 2001. – V. 44, N 6. – P.435-441.
8. Liu Y., Pinnavaia T.J. Assembly of Hydrothermally Stable Aluminosilicate Foams and Large-Pore Hexagonal Mesostructures from Zeolite Seeds under Strongly Acidic Conditions // Chem. Mater. – 2002. – V. 14, N 1. – P.3-10.
9. Liu J., Zhang X., Han Y., Xiao F.S. Direct Observation of Nanorange Ordered Microporosity within Mesoporous Molecular Sieves // Chem. Mater. – 2002. – V. 14, N 3. – P.2536-2542.
10. Liu J., Zhang X., Pinnavaia T.J. Steam-Stable MSU-S Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds // Angew. Chem. Int. Ed. – 2001. - V. 40, N 2. – P.1255-1258.
11. Cartlidge S., Nissen H.U., Wessicken R. Ternary mesoporous structure of ultrastable zeolite // Zeolites – 1989. – V. 5, N 6. – P.346-349.
12. Goto Y., Fukushima Y., Ratu R. *et al.* Mesoporous Material from Zeolite // J. Porous Mater. – 2002. – V. 9, N 1 - P.43-48.
13. Corma A., Diaz U., Domine M.E., Vornes V. AlITQ-6 and TiITQ-6: Synthesis, Characterisation, and Catalytic Activity // Angew. Chem. Int. Ed. – 2000. – V. 39, N 2. - P.1499-1501.
14. Corma A., Fornes V., Rey F. Delaminated Zeolites: An Efficient Support for Enzymes // Adv. Mater. – 2002. – V. 14, N 1. – P.71-74.
15. Kaliaguine S., On D.T. Mesoporous zeolitic material with microporous crystalline mesopore walls / US Patent № 6 669 924, 2003.
16. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. - М.: Изд-во МГУ, 1967. - 188 с.
17. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin Z.Yu. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data // Micropor. Mesopor. Mater. - 1999. - V. 28, N 1. - P.57-72.