

PACS numbers: 81.05.Rm, 81.07.Pr, 81.16.-c, 81.20.Fw, 82.33.-z, 82.70.Uv, 82.75.-z

Особливості синтези та каталітичних властивостей нанопористих органокремнеземних матриць, функціоналізованих сульфованими вінільними та алільними групами

О. С. Коваленко, Ю. М. Кочкін, Ж. В. Черненко, Н. В. Власенко,
С. О. Алексєєв*, В. М. Зайцев*

*Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31,
03028 Київ, Україна*

**Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна*

Темплатною синтезою з використанням міцелотворюючих поверхнево-активних речовин (ПАР) і органічних ефірів кремнію одержано просторово впорядковані органокремнеземні нанопористі матеріали. Сульфонування ковалентно закріплених ненасичених органічних груп у м'яких умовах дозволяє одержати однорідно пористі органокремнеземні матриці з кислотними властивостями, які можуть бути використані як ефективні низькотемпературні кислотні каталізатори, зокрема, синтези етил-трет-бутилового ефіру.

Spatially ordered nanoporous organosilicas are synthesized via template-directed synthesis using micellar surfactants and silicon organic ethers. Uniformly-mesoporous organosilica matrixes with acidic properties can be obtained by sulfonation of covalently bound unsaturated organic groups under soft conditions. These materials can be used as efficient low-temperature acidic catalysts, in particular, for the synthesis of ethyl-tret-butyl ether (ETBE).

Путем темплатного синтеза с использованием мицеллообразующих поверхностно-активных соединений и органических эфиров кремния получены пространственно упорядоченные органокремнеземные нанопористые материалы. Показано, что сульфирование ковалентно закрепленных ненасыщенных органических групп в мягких условиях позволяет получить однородно пористые матрицы с кислотными свойствами, которые могут быть использованы в качестве эффективных низкотемпературных кислотных катализаторов, в частности, синтеза этил-трет-бутилового эфира.

Ключові слова: темплатна синтеза, нанопористі матеріали, органокремнезем, каталіза, етил-трет-бутиловий ефір.

(Отримано 15 лютого 2007 р.)

1. ВСТУП

Гетерогенні каталітичні процеси широко застосовуються при синтезі багатьох практично-важливих сполук, зокрема фармацевтичних препаратів, барвників, тощо. З метою уникнення значних дифузійних обмежень, розмір пор неорганічної пористої матриці, носія каталітично активних центрів, має становити декілька нанометрів. Саме такими розмірами характеризуються міцелярні агрегати, які утворюються в розчинах при певних концентраціях ПАР, — сферичні й іншої форми міцели, — при досягненні критичної концентрації міцелоутворення (ККМ1), та міцелярні агрегати, зокрема, стрижневидні й ін. (при ККМ2) [1]. Самоорганізація таких агрегатів може приводити до утворення просторово організованих систем (матеріали, які «самі себе упорядковують» [2]), упорядкована структура яких може бути зафіксована при переході міжміцелярного розчину до твердого стану внаслідок процесів полімеризації, поліконденсації і ін. Наступне видалення молекул ПАР (детемплатування) дає змогу одержати однорідно пористі матриці, які за класифікацією IUPAC відносяться до мезопористих (розмір пор від 2 до 50 нм) [3, 4].

Швидкий розвиток протягом останнього десятиріччя метод темплатної синтези зумовлений як практичним значенням нанопористих і особливо однорідно мезопористих (з молекулярно-ситовими властивостями) матриць, так і широкими можливостями їх одержання з варіюванням розмірів пор, структури пористої матриці, її складу, прищеплення або включення функціоналізуючих сполук [3, 4].

Однорідно пориста структура матриці, крім молекулярно-ситових властивостей, характеризується також і іншими перевагами, такими як порівняно однорідна поверхня, значні величини питомої поверхні та об'єму пор, доступність каталітично активних центрів та ін.

В даній роботі темплатною синтезою з використанням ПАР, — броміду цетилтриметиламонію (СТМАВr) та органічного ефіру кремнію (вінілтриетоксисилану або алілтриетоксисилану), — одержано просторово впорядковані органокремнеземні однорідно мезопористі матеріали. Сульфуванням ковалентно закріплених вінільних груп в м'яких умовах (в розчині бісульфіту натрію) одержано однорідно мезопористі органокремнеземні матриці з кислотними властивостями, які можуть бути використані як ефективні низькотемпературні кислотні каталізатори, зокрема, синтези етил-трет-бутилового ефіру (ЕТБЕ).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Однорідно мезопористі органокремнеземні матеріали з регульованим вмістом аліфатичних груп (вінільних або алільних) синтезували шляхом співконденсації відповідного органотриалкоксисилану ($R-Si(OR)_3$) і силікату калію. Для цього 0,5 г СТМАВr (Merck), розчиняли в 23,4 мл дистильованої води і при інтенсивному перемішуванні добавляли потрібну кількість вініл- або аліл-триетоксисилану (Aldrich) і 1,2 мл водного розчину силікату калію (465 г/л SiO_2 , 642 г/л K_2O), перемішували 2–3 год., потім нейтралізували розчином HCl (до рН 9–10) і проводили гідротермальну обробку (48 год. при $100^\circ C$). Склад реакційних сумішей (РС) у молях становив: $1,00 K_2SiO_3 : x R-Si(OR)_3 : 0,12 СТМАВr : 130 H_2O$ ($x = 0,05-0,6$). Осад відфільтровували, промивали дистильованою водою і висушували. ПАР видаляли екстракцією етанольним розчином HCl (1 моль/л). Повноту видалення контролювали за відсутністю в ІЧ-спектрах (в таблетках з KBr) смуг поглинання вуглеводневого ланцюга ПАР: $\rho(CH_2)$ при $710-720\text{ см}^{-1}$, що є характеристичними для метиленових ланцюгів з числом ланок більше 4, та $\delta(CH_2)$ при $1460-1480\text{ см}^{-1}$. Сульфування одержаних матриць проводили 30% -ним водним розчином бісульфіту натрію при барботуванні через реакційну суміш повітря при температурі $40-60^\circ C$, протягом 4–6 год. Осад відфільтровували, промивали дистильованою водою, розчином соляної кислоти для переведення у кислотну форму, потім дейонізованою водою та висушували при $100^\circ C$.

Просторову структуру одержаних матеріалів досліджували з використанням рентгенофазової аналізи (РФА, ДРОН-3М, CuK_α) та просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ, JEOL JEM 100CXII). Величину питомої поверхні одержаних матеріалів ($S_{\text{пит}}$) визначали методом БЕТ, розподіл пор за розмірами розраховували за рівнянням Кельвіна на основі ізотерм адсорбції пари н-гексану після активації при $150^\circ C$.

Вміст органічних ненасичених груп визначали броматометричним методом. Для цього наважку матеріалу (0,03–0,06 г) витримували в закритій колбі з розчином Br_2 відомої концентрації, додавали розчин KI , який реагував з надлишком бромю, а утворений йод титрували розчином $Na_2S_2O_3$.

Вміст кислотних груп в одержаних матеріалах визначали методом рН-потенціометричного титрування (йоніметр ЭВ-74, скляний (ЭЛС-41) і хлор-срібний електроди). Для цього до наважки матеріалу (0,02–0,05 г) додавали 25 мл 0,05 М розчину KCl і при перемішуванні титрували суспензію 0,1 М розчином $NaOH$. Точку еквівалентності визначали лінійною екстраполяцією залежності кількості іонів водню в розчині від кількості доданого лугу (методом Грана). Кислотні характеристики матеріалів також визначали термограві-

метричним методом з використанням ваг Мак-Бена за величинам утримування аміаку при різних температурах. Для цього зразок попередньо прогрівали у вакуумі (0,02 мПа) при 200°C до постійної маси. Адсорбцію аміаку (порції 10–20 тор) проводили при кімнатній температурі до насичення, надлишок відкачували. Вагу зразка реєстрували при ступінчатому підвищенні температури (на 2°/хв.) та вакуумуванні. Концентрацію кислотних центрів розраховували за величиною сорбції аміаку.

Каталітичну активність матеріалів визначали в реакції рідинно-фазної синтези ЕТВЕ із суміші ізобутилену і етанолу в проточному реакторі із стаціонарним шаром каталізатора (1,5 см³) при сумарній об'ємній швидкості рідких реагентів 1 год⁻¹, мольному співвідношенні C₂H₅ОН:*i*-C₄H₈ = 1,5, тиску 1,0 мПа, в інтервалі температур 80–180°C з хроматографічним аналізом продуктів реакції.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При змішуванні РС на першій стадії синтезу відбувається її гомогенізація внаслідок сольобілізації в міцелах ПАР гідрофобних молекул органокремнійового ефіру, які при високій концентрації гідроксильних груп (рН близько 14) гідролізують з утворенням органосилікатних аніонів. Завдяки гідрофобним властивостям органічної групи ці аніони концентруються переважно в поверхневому шарі міцелярних агрегатів, що визначає їх подальшу локалізацію на поверхні мезопор. При нейтралізації РС відбувається співконденсація силікатних та органосилікатних аніонів, і при величині рН осадження близько 11,8 утворюється органокремнеземна мезофаза, яка включає міцелярні агрегати. Така схема утворення мезофаз може бути доведена тим, що при прожарюванні детемплованих (шляхом екстракції) пористих матриць закріплені на поверхні мезопор органічні групи можуть бути видалені із збереженням впорядкованої структури матриці [5]. На рисунку 1 наведено типові дифрактограми та електронна мікрофотографія, яка свідчить про наявність впорядкованої гексагональної структури (утвореної гексагонально впорядкованими циліндричними каналами), типової для таких матеріалів (типу МСМ-41) [3–5].

При збільшенні вмісту в РС органокремнійового ефіру в органокремнеземний матеріал включається більша кількість органічних груп, внаслідок збільшення їх щільності на поверхні мезопор, максимальний вміст яких, за нашими теоретичними оцінками, не може перевищувати 5,5 ммоль/г [6]. Як показують експерименти, збільшення вмісту органокремнійового ефіру в РС приводить до зниження впорядкованості мезофаз, ймовірно внаслідок утруднення процесу самоорганізації міцелярних агрегатів або зменшення однорідності розміру міцел. Треба зазначити, що при збільшенні довжини вуг-

леводневого ланцюга від 2 до 3 атомів вуглецю (вінільна і алільна групи відповідно) впорядковані мезофази утворюються при значно більшому вмісті органічних груп, що може бути результатом більш однорідної орієнтації алілкремнійових аніонів в поверхневій шарі міцелярних структур порівняно з вінілкремнійовими (рис. 1).

Ступінь просторової упорядкованості одержаних матеріалів (W , $2\Theta^\circ$) характеризували величинами половини ширини першого максимуму дифракційного рефлексу (d_{100}) та половини ширини (W , нм) кривої розподілу мезопор за розмірами. Як видно з одержаних результатів, збільшення вмісту кремнійорганічної сполуки в реакційній суміші дозволяє збільшити вміст відповідних олефінових та сульфокислотних груп в кінцевому матеріалі, але призводить до погіршення просторової упорядкованості кремнеземного каркасу. В результаті цього значно збільшується півширина кривої розподілу мезопор за розмірами, тобто погіршуються молекулярно-ситові

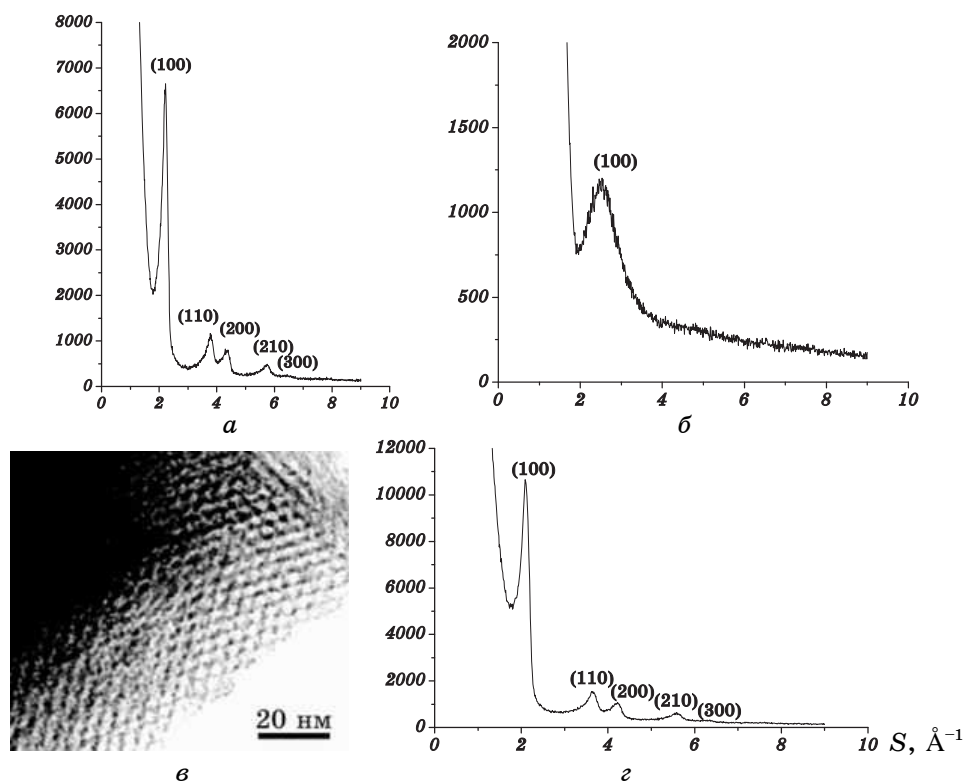


Рис. 1. Електронна мікрофотографія (в) нанопористого матеріалу з гексагональною структурою (10 моль.% вінільних груп) та дифрактограми аналогічних матеріалів з вмістом 5 та 40 моль.% вінільних груп відповідно (а) і (б) та 40 моль.% алільних груп (г).

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики пористої структури, вмісту закріплених олефінових груп і кислотності одержаних матеріалів ($W [2\Theta^\circ]$ й $W [\text{нм}]$ — відповідно півширина рефлексу d_{100} та кривої розподілу мезопор за розмірами).

№	Олефін	R/Si	$W, 2\Theta^\circ$	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$W, \text{нм}$	C(C=C), ммоль/г	C(H ⁺), ммоль/г
2	Вініл	0,05	0,31	830	0,85	0,29	0,62	0,48
3	-н-	0,1	0,45	799	0,85	0,30	1,25	0,56
4	-н-	0,2	0,30	523	0,60	0,28	2,24	0,87
5	-н-	0,4	0,35	420	0,51	0,66	3,29	1,18
6	-н-	0,6	0,68	380	0,38	1,90	4,32	1,63
7	Аліл	0,1	0,32	1020	0,92	0,31	1,16	0,52
8	-н-	0,4	0,28	820	0,78	0,28	3,12	1,21
9	-н-	0,5	0,41	630	0,54	0,43	4,43	1,87
10	-н-	0,6	0,72	480	0,38	1,72	5,12	2,06

властивості матеріалу, а також знижуються його сорбційні характеристики — величина питомої поверхні та об'єм мезопор (табл. 1).

За даними вакуумної термогравіметрії аміаку (табл. 2) запропоновані матеріали характеризуються кислотними центрами невеликої сили — максимальні температури утримування аміаку нижчі ($120\text{--}160^\circ\text{C}$), ніж у випадку катіоніту Amberlyst, який використовується як промисловий каталізатор синтезу ЕТБЕ, для якого не досягається повна десорбція аміаку в межах його термічної стійкості (до 150°C). Для порівняння: у випадку природної морденіт-клиноптилової породи родовищ Закарпаття ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9$) температура повної десорбції становить близько 300°C , але внаслідок дифузійних утруднень цей матеріал не виявляє каталітичної активності в реакції синтезу ЕТБЕ, незважаючи на досить високу сумарну концентрацію кислотних центрів (к.ц.) ($14,1 \cdot 10^{20}$ к.ц./г) [7]. При його деалюмініванні збільшується розмір вікон і з'являється каталітична активність — максимальний ступінь перетворення ізобутилену при 140°C складає $13,5\%$ при селективності по ЕТБЕ $80,1\%$, незважаючи на зменшення концентрації к.ц. (до $12,4 \cdot 10^{20}$ к.ц./г) [8].

У випадку ММС функціоналізованих сульфокислотними групами, наприклад для зразка з вмістом сульфогруп $0,48$ ммоль/г, спостерігається досить висока концентрація й сила кислотних центрів ($19,1 \cdot 10^{20}$ к.ц./г) — температура повної десорбції аміаку сягає близько 200°C . Для цього зразка ступінь перетворення ізобутилену складає $37,1\text{--}53,1\%$ при селективності $72,1\text{--}83,9\%$ в інтервалі температур $100\text{--}140^\circ\text{C}$, що близьке до результатів, одержаних в таких же умовах з використанням промислового сульфокатіоніту Amberlyst 15 — ступінь перетворення ізобутилену $66,6\text{--}77,6\%$ при селективності $78,6\text{--}80,8\%$ в інтервалі температур $100\text{--}120^\circ\text{C}$ (табл. 2).

ТАБЛИЦЯ 2. Характеристики каталітичних властивостей нанопористих органокремнеземних матеріалів функціоналізованих сульфогрупами та сульфокатіоніту Amberlyst-15 (Amb.).

Параметри процесу	T, °C	Вміст сульфогруп, ммоль/г				
		0,28	0,48	0,938	0,875	Amb
Ступінь перетворення ізобутилену, X, %	40					38,9
	60					59,3
	80	6,1		57,0	17,6	83,0
	100	13,8	47,2	24,0	21,6	77,6
	120	16,3	53,1	24,6	18,6	66,6
	140	15,2	37,1	21,5	13,4	
	160	16,2	25,1	18,9	12,0	
	180		16,0			
Селективність утворення ЕТБЕ (по i -C ₄ H ₈), S _{ЕТБЕ} , %	40					60,3
	60					77,6
	80	72,0		93,1	57,8	82,1
	100	65,5	72,1	71,6	67,5	80,8
	120	79,2	79,4	77,0	77,2	78,6
	140	83,9	83,9	77,4	83,5	
	160	86,5	81,6	83,2	85,8	
	180		73,0			
Селективність утворення t -BuOH (по i -C ₄ H ₈), S _{t-BuOH}	40					39,7
	60					22,4
	80	28,0		6,9	42,2	17,9
	100	34,5	27,9	28,4	32,5	19,2
	120	20,8	20,6	23,0	22,8	21,4
	140	16,1	16,1	22,6	16,5	
	160	13,5	11,8	16,8	17,2	
	180		9,7			

При збільшенні вмісту органічних груп (від 5 до 40 моль.%) сумарна концентрація кислотних центрів на поверхні сульфованих зразків збільшується вдвічі. При цьому температура повної десорбції аміаку збільшується від 90 до 170°C, що свідчить про зростання сили кислотних центрів.

Як видно з одержаних даних, зразок з 30% -ним вмістом сульфованих вінільних груп характеризується найбільшим вмістом слабкислотних центрів. Разом з цим поверхня каталізаторів набуває все більшої енергетичної неоднорідності щодо адсорбції аміаку. Так, якщо для зразка з вмістом 5 моль.% сульфованих вінільних груп термогравіметрична крива має плавний характер (однорідна

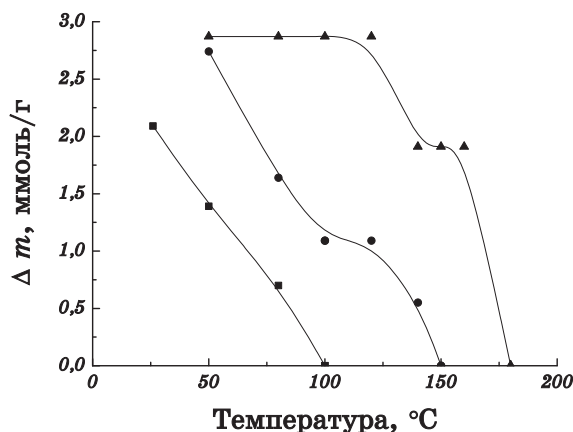
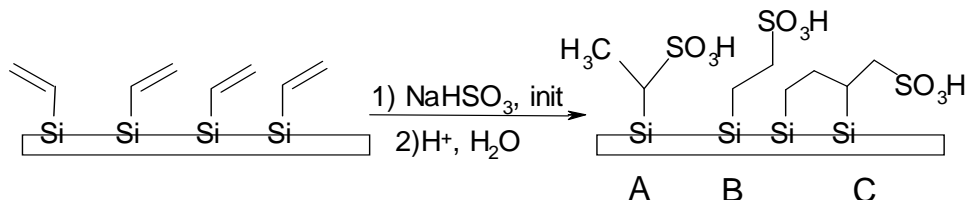


Рис. 2. Криві утримування аміаку нанопористими зразками з різним вмістом сульфованих вінільних груп: ■ — 5, ● — 30, ▲ — 40 моль. %.

поверхня), то для зразків з 30 і 40% -ним їх вмістом криві характеризуються наявністю двох ділянок інтенсивної втрати ваги, що свідчить про наявність на їх поверхні двох типів кислотних центрів (рис.2). Причиною цього може бути те, що при високій концентрації вінільних груп на поверхні носія, як показано для силікагелів [9], в процесі сульфонування ненасичених зв'язків з участю вільних радикалів, які утворюються при окисленні аніонів бісульфіту, паралельно з сульфонуванням молекул олефіну може відбуватися часткова їх полімеризація, що призводить до зменшення кількості ненасичених зв'язків, які здатні до приєднання сульфогруп, та до утворення трьох структур (А, В і С):



За температурами повної десорбції NH_3 можна розрахувати граничні теплоти його десорбції (q), які дозволяють оцінити граничну силу кислотних центрів [9] за формулою:

$$q = 0,21T + 58 \text{ [кДж/моль]},$$

де T — температура [°C].

Розраховані величини теплот хемосорбції аміаку (для температур 100, 150 і 180°C, зразки з вмістом сульфованих вінільних груп 5, 30 і 40 моль. %) складають відповідно 79,0, 89,5 і 95,8 кДж/моль.

ТАБЛИЦЯ 3. Порівняння характеристик каталітичної активності (для оптимальних температур) одержаних матеріалів (номери зразків такі ж, як і в табл. 1) та силікагелю модифікованого сульфонованими вінільними групами (SiO₂) і промислового сульфокатіоніту Amberlyst (Amb).

№ зразка	2	3	4	5	6	7	8	9	10	SiO ₂	Amb
<i>i</i> -C ₄ H ₈ конверсія, %	16,3	53,1	61,8	57,0	21,6	48,2	60,1	54,3	19,9	24,4	80,4
ЕТБЕ продуктивність, см ³ /г·год	2,8	3,6	3,8	3,7	2,9	3,2	3,7	3,5	2,2	0,95	1,3
ЕТБЕ селективність, %	86,5	83,9	94,6	93,1	85,8	82,1	91,8	89,3	82,1	85,7	
Температура, °С	120	120	90	80	100	120	110	80	90	140	

Каталітична активність в реакції синтезу ЕТБЕ максимальна у випадку зразка з 30% -ним вмістом алкілсульфонових груп — при температурі 80°C ступінь перетворення ізобутілену становить 57,0% при селективності по ЕТБЕ 93,1%. При збільшенні вмісту алкілсульфонових груп до 40% відбувається різке падіння каталітичної активності зразка — при 80°C ступінь перетворення ізобутілену становить 17,6% при селективності по ЕТБЕ 57,8% (табл. 2). Причиною цього може бути також погіршення просторової упорядкованості нанопористої матриці та зменшення діаметру пор при збільшенні вмісту олефіну (рис. 1 та табл. 1). Одержані результати узгоджуються з особливостями кислотних властивостей досліджених зразків і свідчать про важливе значення для перебігу даної каталітичної реакції в першу чергу не сили, а структури та локалізації кислотних центрів.

Слід відзначити, що важливою характеристикою каталізатора є також його продуктивність, тобто кількість цільового продукту, одержаного за одиницю часу з 1 г каталізатора. Як видно з наведених в таблиці 3 результатів, одержані матеріали по величині продуктивності значно (в 2–4 рази) переважають відповідні характеристики відомих каталізаторів синтезу ЕТБЕ [10].

4. ВИСНОВКИ

Шляхом темплатної синтези з використанням ПАР одержані однорідно мезопористі органокремнеземні матеріали з кислотними властивостями, які характеризуються високими величинами питомої поверхні та об'єму пор, молекулярно-ситовими властивостями (півширина кривої розподілу в межах 0,3–0,7 нм) та високим вмістом кислотних центрів (0,4–2,06 ммоль/г) і можуть використовуватись як активні та селективні кислотні каталізатори, зокрема, в реакціях етерифікації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии* (Ред. К. Миттел) (Москва: Мир: 1980).
2. S. Mann, *Chem. Commun.*, 1 (2004).
3. G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, *Chem. Rev.*, **102**: 4093 (2002).
4. S. Biz and M. L. Occelli, *Catal. Rev.–Sci. Eng.*, **40**: 329 (1998).
5. A. S. Kovalenko, J. V. Chernenko, V. G. Ilyin, and A. P. Filippov, *Proc. of the 12th International Zeolite Conference* (Baltimore: 1998), p. 767.
6. О. П. Філіппов, О. С. Коваленко, В. Г. Ільїн, *Тези доповідей I Всеукраїнської конференції «Сучасні проблеми неорганічної хімії». Симпозіум «Новітні наукоємні функціональні матеріали» (12–15 жовтня 1999)* (Київ: Київський національний університет ім. Тараса Шевченка: 1999), с. 137.
7. N. V. Vlasenko, Yu. N. Kochkin, and A. M. Puziy, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **253**: 192 (2006).
8. Ю. Н. Кочкин, Н. В. Власенко, *Теорет. и эксперим. химия*, **38**: 120 (2002).
9. G. I. Karustin and T. R. Vrujeva, *Thermochem. Acta*, **379**: 71 (2001).
10. С. О. Алексеев, *Кремнезemi, модифіковані алкилсульфокислотою: синтез, термохімічна поведінка, будова закріпленого шару та властивості* (Автореф. дис. ... канд. хім. наук) (Київ: Київський національний університет ім. Тараса Шевченка: 2003).
11. О. С. Коваленко, Ж. В. Черненко, Ю. М. Кочкин, С. О. Алексеев, Н. В. Власенко, В. Г. Ільїн, *Спосіб одержання однорідномезопористого органокремнеземного матеріалу з кислотними властивостями*: Пат. № 16315 Україна, С01В 33/00, В01J 10/00 (Бюл. № 8) (Надр. 15.08.2006).