

УДК 544.723

ТИТАНОСИЛИКАТНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МИКРОМЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ TS-1/MCM-41

С.В. Гринь^{1*}, З.А.Сторчак², В.М. Левчик², С.А. Алексеев², П.С. Яремов¹, В.Г. Ильин¹

¹Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной академии наук Украины
пр. Науки 31, Киев 03028, Украина

²Киевский Национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет
ул. Владимирская 62а, Киев 01033, Украина

Путем агрегации наночастиц золя – прекурсора цеолита TS-1 в структуру MCM-41 в процессе темплатного синтеза получены микромезопористые композитные титаносиликаты, исследованы их структурно-сорбционные свойства, а также каталитическая активность в модельной реакции жидкофазного окисления циклогексана пероксидом водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Титансодержащие кремнеземные мезопористые материалы типа MCM-41 с различным содержанием, локализацией и координационным состоянием атомов титана привлекают пристальное внимание исследователей [1, 2]. Упорядоченная гексагональная пространственная организация, развитая поверхность, на которой равномерно распределены атомы титана, и сравнительно широкие (3–4 нм) поры способствуют проявлению каталитической активности Ti-MCM-41 в реакциях окисления органических соединений пероксидными окислителями [3–6]. Однако в ходе исследований Ti-MCM-41 было установлено, что их активность в реакциях окисления небольших органических молекул (таких, например, как этилен, пропилен или кротиловый спирт) ниже, чем у титансодержащих цеолитов. С другой стороны, цеолиты, вследствие малого диаметра их пор, "не работают" или малоэффективны как гетерогенные катализаторы при окислении объемных органических молекул, таких как конденсированные ароматические соединения. При этом основными ограничениями являются малая скорость диффузии этих молекул и продуктов реакции внутрь/наружу частиц цеолита, а также возможность блокирования микропор цеолита продуктами реакции. Одним из возможных путей повышения каталитической активности Ti-MCM-41 может быть создание гибридных (композитных) материалов, которые включали бы частицы (фрагменты структуры) цеолита,

сочетали развитую поверхность, микро- и мезопористость. При этом мезопоры MCM-41 служили бы транспортными порами, а каталитическое превращение происходило бы на наночастицах цеолита.

При создании таких материалов возможно несколько принципиальных подходов. Один из них – цеолитизация стенок детемплатированных мезопористых материалов. При этом вследствие высокой щелочности используемых в цеолитном синтезе темплатов возможно частичное растворение кремнеземного или титано-кремнеземного каркаса мезопористого материала и переосаждение растворенных веществ в виде частиц цеолита. Наиболее подходящими объектами для цеолитизации таким методом являются материалы типа SBA-15 [7]. В MCM-41 слишком тонкие стенки мезопор не выдерживают жестких условий цеолитизации, и происходит полное разрушение мезофазы [8, 9]. Поэтому для получения композитных микромезопористых материалов типа MCM-41 более перспективным представляется другой метод, основанный на агрегации наночастиц золя TS-1 в структуру MCM-41 в процессе темплатного синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез микромезопористых композитных материалов TS-1/MCM-41

Получение золя TS-1. К 2 мл тетраэтилортосиликата ((C₂H₅O)₄Si, ТЭОС) при интенсивном перемешивании добавляли 0,04 мл тетраизопропилортотитаната ((C₃H₇O)₄Ti, ТИПОТ). Полученную смесь алкоксидов перемешивали

* "Контактный" автор grin_svetlana@mail.ru.

в течение 3–5 мин, затем небольшими порциями добавляли в 17,3%-ный (масс.) водный раствор тетрапропиламмоний гидроксида $((C_3H_7)_4N^+OH^-)$, ТПАГ) и перемешивали еще 20–25 мин. После этого смесь нагревали до 80°C 10–15 мин для удаления спиртов – продуктов гидролиза алкоксидов. Образовавшийся гомогенный прозрачный раствор помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем и выдерживали при 80°C в течение 24 ч. В результате получали прозрачный золь, который, в соответствии с данными работы [10], содержал наночастицы – прекурсоры цеолита TS-1.

Предварительные исследования показали, что старение золя при температуре выше 90°C в течение 8–9 ч уже приводит к образованию сравнительно большого количества осадка цеолита низкой степени кристалличности, при этом старение при температурах ниже 70°C не приводит к образованию фазы цеолита в образцах. Поэтому в ходе дальнейших исследований старение золя TS-1 проводили при 80°C, при этом варьировали время старения от 24 до 48 ч и состав реакционной смеси в пределах мольного соотношения: $1SiO_2:0,014-0,045 TiO_2:0,18-0,60 TPAГ:28,29 H_2O$. Условия синтеза и некоторые свойства полученных композитов приведены в табл. 1.

Агрегация наночастиц золя TS-1 в мезопористую структуру MCM-41. В 20 мл дистиллированной воды растворяли 0,653 г цетилтриметиламмоний бромида, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$. К полученному раствору прибавляли 1,85 мл 25% раствора гидроксида аммония и, при перемешивании, золь TS-1. Сразу же выпадал осадок белого цвета, но смесь перемешивали еще 24 ч при комнатной температуре, после чего проводили гидротермальную обработку в течение 24 ч при 100°C. Полученный мезопористый материал отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и высушивали при 100°C. Для удаления темплата материал прокаливали в течение 3 ч при 550°C.

Для исследования спектральных, адсорбционных и каталитических свойств полученных мезопористых композитов, а также сравнения их со свойствами отдельно взятых материалов согласно приведенным в литературе методикам были синтезированы мезопористый Ti-MCM-41 и микропористый цеолит TS-1 [11].

Таблица 1. Условия синтеза и параметры композитных материалов

% Ti – содержание титана, % мольных; ТПАГ/Si – мольное отношение ТПАГ и ТЭОС на стадии получения золя TS-1; $\tau_{стар}$ – время старения золя TS-1; I_{550}/I_{1060} – отношение интенсивностей соответствующих полос в ИК-спектре; a_0 – параметр гексагональной ячейки; 2θ – положение наиболее интенсивного рефлекса в среднеугловой области дифрактограммы, $S_{уд}$ – удельная поверхность по методу тепловой десорбции азота

Образцы	% Ti	ТПАГ/Si	$\tau_{стар}$, ч	I_{550}/I_{1060} , %	a_0 , нм	2θ , °	$S_{уд}$, м ² /г
К-1	1,4	0,18	48	1,1	6,18	–	1366
К-2	2,0	0,30	24	0,3	6,18	23,1 (сл.)	1790
К-3	1,4	0,43	24	3,2	4,72	23,1	1944
К-4	1,4	0,43	48	2,0	4,74	21,4	1251
К-5	1,5	0,47	24	32,5	3,98	23,1	867
К-6	1,5	0,47	48	0,5	4,57	21,4	953
К-7	4,5	0,47	48	0	–	–	921
К-8	1,5	0,50	30	1,2	4,60	23,1 (сл.)	1022
К-9	1,5	0,60	30	13,2	4,60	23,1	842
К-10*	1,4	0,43	24	0	–	–	–
TS-1	1,5	0,43	–	36,4	–	23,1	739
Ti-MCM-41	1,5	–	–	0	5,08	–	1120

* Образец К-10 получен в условиях, аналогичных таковым для К-3, однако без гидротермальной обработки на стадии формирования мезопористой структуры с использованием частиц золя-прекурсора TS-1

Характеризация образцов. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных материалов проводили на дифрактометре Bruker AXS D8, излучение $CuK\alpha$, регистрируя наличие рефлексов в области $2\theta = 1,5-5$ (малые углы), характерных для гексагонально-упорядоченной структуры типа MCM-41, и $2\theta = 5-45$ (среднеугловая область, в которой проявляются сигналы, характерные для цеолита).

Инфракрасные (ИК) спектры записывали в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометре Nicolet Nexus 470 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения Smart Orbit, оптический элемент – алмаз.

Изотермы ад(де)сорбции азота регистрировали на высоковакуумном адсорбционном приборе Sorptomatic 1990 при 77 К. Для предварительной оценки площади поверхности материалов использовали метод тепловой десорбции азота (ТДА) с газометром ГХ-1 [12].

Исследование каталитической активности материала. Для тестирования каталитической активности полученных материалов

использовали смесь t -BuOH: C_6H_{12} : H_2O_2 (42,5%) в объемном соотношении 4:1:1, которая представляет собой одну жидкую фазу. Катализатор массой 0,4 г и 6 мл реакционной смеси помещали в круглодонную колбу объемом 25 мл, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Нагревание проводили на масляной бане при температуре 70°C и перемешивании со скоростью 350 об/мин, отбирая пробы через определенные промежутки времени. Пробы центрифугировали (5 мин, 5000 об/мин) и анализировали отделенный прозрачный раствор. Содержание H_2O_2 в растворе определяли методом перманганатометрического титрования [13]. Содержание органических продуктов реакции анализировали на газовом хроматографе Agilent 6890N с капиллярной колонкой HP-5 (объем вводимой пробы 1 мкл, длина колонки 30 м, диаметр колонки 0,32 мм) и ПИД-детектором, газ-носитель – гелий, скорости потоков: воздух – 350 мл/мин, водород – 30 мл/мин, гелий – 25 мл/мин. Предварительные хроматографические исследования показали, что единственными образующимися в сколько-нибудь значительной концентрации продуктами окисления циклогексана являются циклогексанол и циклогексанон. Степень превращения циклогексана рассчитывали как

$$X_{C_6H_{12}} (\%) = \frac{(C_{C_6H_{11}OH} + C_{C_6H_{10}O})}{C_{C_6H_{12}}^0} \cdot 100\% , (1)$$

где $C_{C_6H_{12}}^0$ – исходная концентрация циклогексана в смеси (моль/л), $C_{C_6H_{11}OH}$ и $C_{C_6H_{10}O}$ – концентрации циклогексанола и циклогексанона соответственно.

Селективность образования циклогексанола рассчитывали по формуле

$$S_{C_6H_{11}OH} (\%) = \frac{C_{C_6H_{11}OH}}{C_{C_6H_{11}OH} + C_{C_6H_{10}O}} \cdot 100\% . (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурно-сорбционные свойства композитных материалов TS-1/MCM-41. В ИК-спектрах полученных материалов (рис. 1) наблюдаются характерные для титаносиликатов полосы поглощения $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ при $1040\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Si-O-Ti})$ и $\delta(\text{Si-O-Ti})$ при $960\text{--}980\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ при 810 см^{-1} и $\delta(\text{Si-O-Si})$ при 435 см^{-1} . Полоса поглощения в области $540\text{--}550\text{ см}^{-1}$ относится к коле-

баниям связей Si-O-Si и Si-O-Ti в 5-членных кольцах цеолитной структуры типа ZSM [10]. Значения интенсивности этой полосы, отнесенные к самой интенсивной полосе в спектре ($\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$), приведены в табл. 1. Следует отметить, что в спектре Ti-MCM-41 эта полоса отсутствует, а в спектре TS-1 она имеет, естественно, максимальную интенсивность.

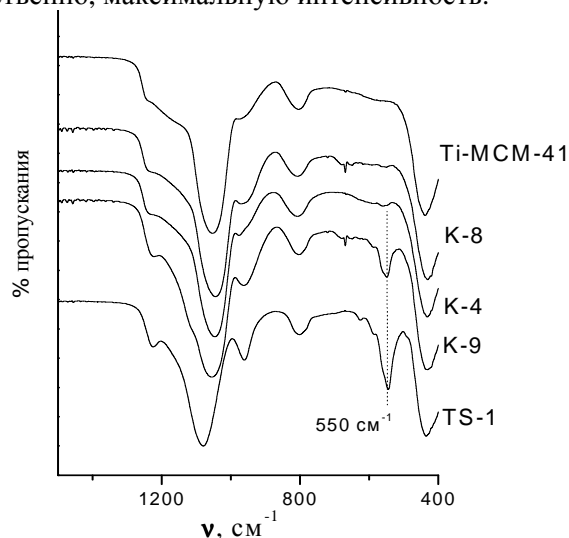


Рис. 1. Фрагменты ИК-ФП спектров синтезированных образцов

На дифрактограммах синтезированных композитов наблюдается характерный рефлекс в области $2\theta = 1,6\text{--}2,6^\circ$ (рис. 2а), наличие которого свидетельствует об упорядоченной мезопористой структуре образцов. Сопоставление условий синтеза композитов с литературными данными позволяет отнести наблюдаемый рефлекс к межплоскостному расстоянию d_{100} в гексагонально-упорядоченной структуре типа MCM-41 и рассчитать параметр гексагональной ячейки $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ (табл. 1). Среди полученных образцов малоугловой рефлекс на дифрактограммах отсутствует только для K-7 (образец с повышенным содержанием титана) и K-10, который не подвергался гидротермальной обработке на стадии агрегации частиц первичного золя TS-1 в мезопористую структуру MCM-41.

Кристаллическая структура цеолита TS-1 проявляется на дифрактограмме в виде нескольких характеристичных рефлексов в среднеугловой области ($2\theta = 7\text{--}40^\circ$), наиболее интенсивный наблюдается при $2\theta = 23,1^\circ$ (рис. 2б). Дифрактограммы образцов композитов в среднеугловой области весьма различаются между собой. Некоторые образцы рентгеноаморфны,

для других наблюдаются характерные для TS-1 рефлексы с большей или меньшей интенсивностью (рис. 2б, образцы К-8 и К-9); для остальных образцов наблюдается не соответствующий структуре TS-1 набор рефлексов, наиболее интенсивный из которых проявляется при $21,4^\circ$ (рис. 2б, образец К-4). Результаты РФА в среднеугловой области приведены в табл. 1. Сопоставляя результаты исследований методами ИК-спектроскопии и РФА, можно видеть, что наличие рефлекса при $21,4^\circ$ свидетельствует о присутствии в исследуемых образцах цеолитной фазы, идентифицировать которую нам, к сожалению, пока не удалось.

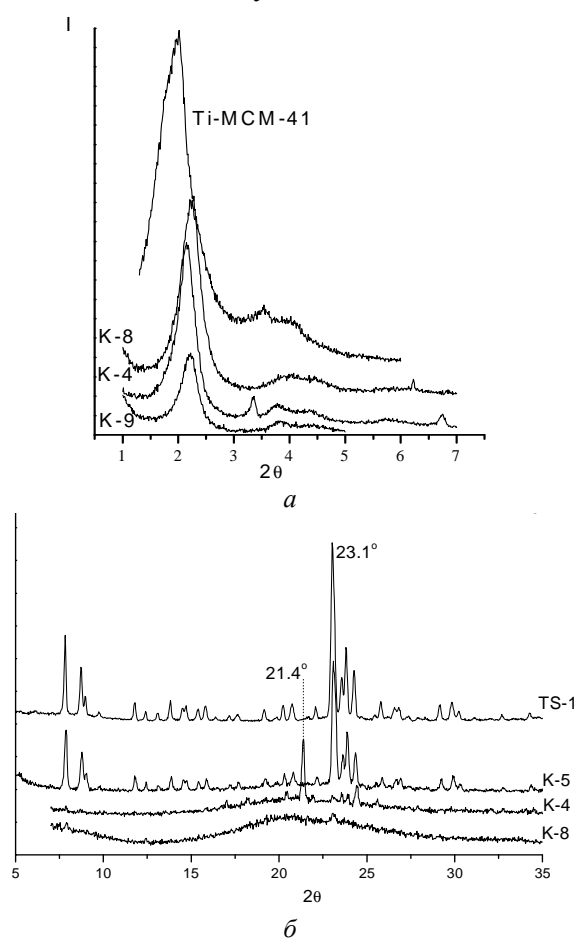


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных образцов (интенсивность рефлексов TS-1 уменьшена в 2 раза)

Величина удельной поверхности ($S_{уд}$, табл. 1), определённая по методу ТДА, фактически определяется адсорбционной емкостью образца по азоту при $p/p_s = 0,22$. Это давление соответствует образованию адсорбционного монослоя азота в случае плоской поверхности, а капиллярная конденсация в мезопорах при таком

давлении не происходит. Однако в случае микропористых образцов результат, полученный методом ТДА, соответствует суммарной адсорбции азота в микропорах и на поверхности. Поэтому завышенные ($S_{уд} > 1120 \text{ м}^2/\text{г}$, площадь поверхности Ti-MCM-41) результаты ТДА в определенной мере являются признаком бипористой структуры исследуемых образцов, сформированной разветвленной поверхностью мезопор и их микропористыми стенками. Следует отметить, что для механической смеси микро- и мезопористого материалов, например TS-1 и Ti-MCM-41, с характерными для исследованных композитов ИК-спектрами и дифрактограммами, величины $S_{уд}$ (по методу ТДА) не могут быть больше, чем таковые для отдельных компонентов.

Изотермы адсорбции азота некоторыми из синтезированных образцов приведены на рис. 3, а рассчитанные на основании их анализа характеристики: тип изотерм по классификации ИЮПАК [14], удельная поверхность по методу БЭТ ($S_{БЭТ}$), диаметр мезопор по методу ВН ($D_{мезо.}$), объемы микро- ($V_{микро.}$) и мезопор ($V_{мезо.}$), приведены в табл. 2. Наблюдаемое для всех изотерм значительное увеличение адсорбции азота в области $p/p_s = 0,95-1,00$ связано с его капиллярной конденсацией в межчастичных промежутках, поэтому в дальнейшем не анализировалось.

Известно, что изотермы I типа по классификации ИЮПАК характерны для преимущественно микропористых адсорбентов, а изотермы IV типа – для мезопористых. Таким образом, исследованные образцы К-5 и К-9, несмотря на гексагонально-упорядоченную структуру, оказались по своим сорбционным свойствам сходными, в первом приближении, с цеолитом TS-1.

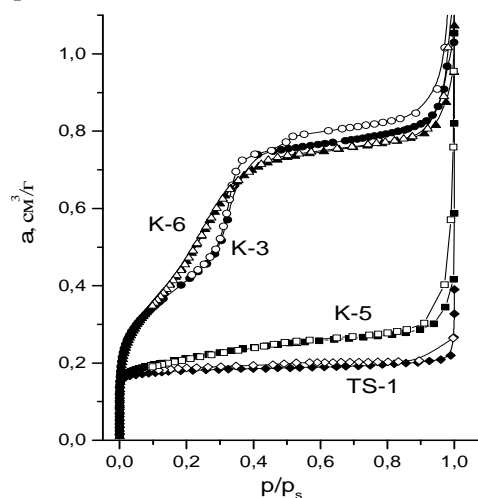


Рис. 3. Изотермы ад(де)сорбции азота при 77 К

Таблица 2. Структурно-сорбционные характеристики образцов, рассчитанные из изотерм ад(де)сорбции азота (77 К)

Образцы	Тип изотермы	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$D_{мезо}$, нм	$V_{мезо}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г
К-3	IV	960	2,7	0,78	0,033
К-5	I	490	3,4	0,14	0,136
К-6	IV	1000	2,3	0,77	0,010
К-9	I	640	–	0,09	0,213
TS-1	I	430	–	0	0,171
Ti-MCM-41	IV	760	3,0	0,64	0

Детальный анализ изотерм, однако, позволяет обнаружить присутствие в образцах К-5 и К-9 некоторой доли мезопор. В свою очередь, форма изотерм и наличие на них узких петель гистерезиса типа H1, характерных для адсорбентов с цилиндрическими порами, указывают на сходство структуры образцов К-3 и К-6 с Ti-MCM-41. Наличие в К-3 и К-6 микропор и большая, по сравнению с Ti-MCM-41, площадь поверхности (табл. 2) указывают на то, что стенки мезопор этих образцов являются микропористыми и состоят, предположительно, из структурных фрагментов цеолита.

Анализ влияния условий получения образцов композитов (табл. 1) на их структурно-сорбционные свойства позволяет предположить следующее. Высокая концентрация титана (образец К-7) или отсутствие стадии гидротермальной обработки при агрегации частиц золя в мезопористую структуру (образец К-10) приводит к аморфизации и разупорядочению материалов: ни цеолитной структуры, ни пространственной организации, характерной для гексагонального ММС не наблюдается. Однако площади поверхности (или объемы микропор) этих образцов достаточно высоки (табл. 1).

Низкое мольное соотношение ТПАГ/Si на стадии образования золя-прекурсора TS-1 приводит к получению композитов (К-1 и К-2) структуры МСМ-41 с достаточно толстыми микропористыми стенками пор (параметр a_0 для этих образцов значительно больше, чем для всех остальных, а определенные методом ТДА величины $S_{уд}$ значительно превышают соответствующие величины для Ti-MCM-41, табл. 1). Метод РФА не выявляет для образцов К-1 и К-2 сколько-нибудь упорядоченной цеолитной структуры, однако наличие слабой полосы поглощения при 550 см⁻¹ в ИК-спектрах позволяет заключить, что в стенках мезопор

имеются наночастицы структуры цеолита очень низкой степени кристалличности. Повышение соотношения ТПАГ/Si до 0,43 приводит к увеличению размера и степени кристалличности цеолитных частиц, их дальнейшая агрегация приводит к мезопористому образцу К-3 с тонкими стенками пор, включающими фрагменты или состоящими из частиц цеолита TS-1. Следует отметить, что продленное старение золя-прекурсора TS-1 с 24 до 48 ч приводит к превращению наночастиц TS-1 в частицы цеолита с другой структурой (пока не определенной) и/или их частичной аморфизации (образцы К-4 и К-6). Подобные частицы также могут быть агрегированы в мезопористую структуру, однако объем микропор для нее существенно меньше, а распределение мезопор по размерам – шире, чем в случае агрегации наночастиц TS-1 (табл. 2, К-3 и К-6).

Дальнейшее увеличение отношения ТПАГ/Si (образцы К-5 и К-9) приводит к увеличению размеров частиц TS-1 в первичном золе. Такие частицы могут агрегироваться в гексагонально-упорядоченную структуру типа МСМ-41. Однако, объем мезопор в полученных композитах невелик (табл. 2, К-5 и К-9), что связано, вероятно, с неустойчивостью такой структуры и "схлопыванием" мезопор при прокаливании (несмотря на высокую степень кристалличности цеолита, параметр a_0 для этих образцов весьма невелик, табл. 1) или с блокированием мезопор частицами цеолита. Кроме того, гексагонально-упорядоченная структура образцов, образованных относительно большими частицами цеолита, неустойчива во времени: интенсивность малоуглового рефлекса на дифрактограммах значительно снижается после 3 месяцев хранения.

Увеличение отношения ТПАГ/Si препятствует также дальнейшим превращениям частиц TS-1 при старении золя. Так, старение золя в течение 30 ч (ТПАГ/Si=0,5, образец К-8) приводит к значительной аморфизации стенок мезопор, а стенки каркаса образца К-9 ($\tau_{стар.}=30$ ч, ТПАГ/Si=0,6) сформированы частицами цеолита высокой степени кристалличности.

Каталитические свойства композитных материалов TS-1/MCM-41. Предварительные исследования каталитической активности показали, что нагревание реакционной смеси в течение 24 ч в отсутствие титаносиликатных катализаторов не приводит ни к

окислению циклогексана, ни к существенному разложению пероксида водорода. Концентрация H_2O_2 в смеси после нагревания составила 94% от исходной ($W_{H_2O_2} = 100\% \cdot C_{H_2O_2} / C_{H_2O_2}^0$; $C_{H_2O_2}$ и $C_{H_2O_2}^0$ – концентрации H_2O_2 после и до реакции). Окисление циклогексана не наблюдалось также в случае нагревания реакционной смеси и катализатора в отсутствие H_2O_2 , что позволило исключить влияние кислорода воздуха как возможного окислителя.

Зависимость степени превращения циклогексана ($X_{C_6H_{12}}$) от времени для катализатора TS-1 приведена на (рис. 4а), для катализаторов Ti-MCM-41, K-5 и смеси TS-1 (5% масс.) + Ti-MCM-41 (95% масс.) – на рис. 4б.

Таблица 3. Значения степеней превращения циклогексана и селективностей образования циклогексанола для исследованных катализаторов при проведении реакции в течение 22 часов

Образцы	$X_{C_6H_{12}}, 10^{-2} \%$	$S_{C_6H_{11}OH}, \%$
TS-1	70,90	76,2
Ti-MCM-41	1,16	54,3
TS-1 + Ti-MCM-41	2,42	64,3
K-1	3,19	56,9
K-4	4,16	85,0
K-5	3,84	76,2
K-6	2,34	56,2
K-7	1,40	54,3
K-8	1,08	54,5
K-9	2,14	59,3

Каталитическая активность всех исследованных материалов в изученных условиях оказалась весьма невысокой, при этом активность TS-1 значительно выше по сравнению как с Ti-MCM-41, так и с образцами композитов и смесью TS-1+Ti-MCM-41. Для TS-1 в течение первых 5 ч реакции наблюдается близкое к линейному возрастание $X_{C_6H_{12}}$, после чего реакция значительно замедляется. Для всех остальных исследованных образцов реакция замедляется после 1 часа нагревания смеси. Селективность образования циклогексана ($S_{C_6H_{11}OH}$) для всех исследованных образцов практически не зависит от времени реакции. В таблице 3 приведены значения $X_{C_6H_{12}}$ и $S_{C_6H_{11}OH}$ после 22 ч проведения реакции. Как видно из таблиц 1 и 3, в целом конверсия циклогексана возрастает с увеличением степени цеолитизации образца.

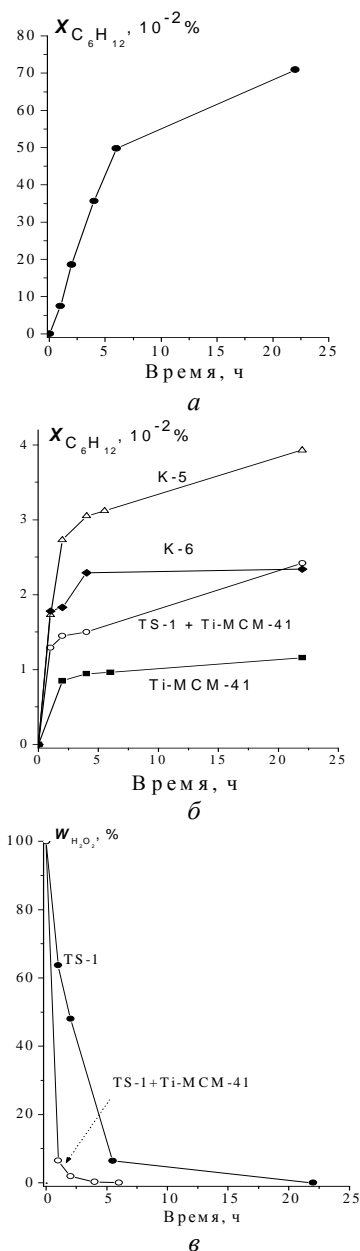


Рис. 4. Зависимость степени превращения циклогексана от времени для образца TS-1 (а) и образцов композитов (б); изменение содержания H_2O_2 в реакционной смеси (в)

Селективность образования циклогексанола для образцов со значительным содержанием TS-1 близка к 76%, для образцов с аморфизованными стенками мезопор – к 55%, а наиболее высокая селективность (85%) проявляется для образца K-4, содержащего цеолит, отличающийся от TS-1. Возможная причина отмеченных изменений селективности – увеличение адсорбции циклогексанола на гидрофильной поверхности аморфизованных образцов и, как следствие, – повышение вероятности его окисления в циклогексанон.

Причиной низкой, по сравнению с литературными данными, каталитической активности TS-1 и исследованных цеолитсодержащих композитов является разложение H_2O_2 в условиях реакции.

Как видно из рис. 4в, уже через 5 ч реакции на TS-1 пероксид водорода практически полностью отсутствует в реакционной смеси. При этом конверсия циклогексана в течение последующих 17 ч реакции обусловлена, скорее всего, пероксидом водорода, адсорбированным в порах цеолита или образовавшим комплекс с поверхностными атомами титана. В присутствии образцов композитов, равно как и для смеси TS-1+Ti-MCM-41, пероксид водорода разлагается за 1 ч реакции. Повышенная активность композитов в реакции разложения H_2O_2 обусловлена, вероятно, наличием на их поверхности 4-координированных атомов титана, расположенных в непосредственной близости от силанольных групп (фрагменты $[TiO_4]-SiOH$). Согласно данным [15], такие фрагменты проявляют высокую активность в реакции разложения H_2O_2 .

Тем не менее, мы можем говорить о повышении каталитической активности полученных композитных материалов по сравнению с исходным Ti-MCM-41 в тех случаях, когда степень кристалличности цеолитной составляющей гибридного материала достаточно велика. Наблюдаемое изменение каталитической активности и селективности образования циклогексанола по сравнению как с MCM-41, так и с механической смесью TS-1+Ti-MCM-41, могут служить доказательством образования именно композитного материала.

ВЫВОДЫ

Синтезированы титаносиликатные композиты, которые объединяют свойства цеолитов (TS-1) и мезопористых молекулярных сит (Ti-MCM-41). Гексагонально-упорядоченная структура полученных композитов подтверждена методом малоугловой рентгеновской дифракции, наличие цеолитной фазы – методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Свойства полученных композитов в первую очередь определяются условиями получения первичного золя TS-1. Вероятно, повышение концентрации темплата (ТПАГ) в процессе получения золя приводит к увеличению размера и степени кристалличности содержащихся в нем цеолитных частиц. При этом продление времени старения золя приводит к частичной аморфизации материала и образованию цеолитной фазы,

отличающейся по структуре от TS-1. Были найдены условия получения золя TS-1 (ТПАГ/Si=0,43, $\tau_{стар.}=24$ ч), когда образуются частицы цеолита, которые далее могут быть агрегированы в гексагонально-мезопористую структуру с достаточно тонкими стенками мезопор. При агрегации слишком мелких плохо упорядоченных частиц цеолита образуются материалы с толстыми микропористыми стенками мезопор. Очень крупные частицы цеолита образуют гексагонально-упорядоченную структуру, однако объем мезопор в ней слишком мал, чтобы обеспечить эффективный транспорт реагентов и продуктов каталитических реакций.

Полученные результаты исследования каталитической активности композитов TS-1/MCM-41 в жидкофазном окислении циклогексана пероксидом водорода не позволяют однозначно подтвердить гипотезу о возможности улучшения каталитических свойств цеолита при агрегации его наночастиц в упорядоченную мезопористую структуру. Большая скорость разложения пероксида водорода на синтезированных нами композитах привела к их меньшей, по сравнению со стандартным TS-1, каталитической активности. Некоторого уменьшения скорости разложения H_2O_2 представляется возможным добиться путем замещения силанольных групп в композите на триметилсилильные или Si-F группы. Другим подходом к получению каталитически-активных мезопористых композитов может оказаться закрепление готовых наночастиц золя TS-1 на предварительно сформированной поверхности мезопористого материала (например, путем пропитки материала золем, состаренным в оптимальном температурно-временном режиме с последующим прокаливанием). Однако все эти подходы не могут обеспечить полного отсутствия обуславливающих разложение H_2O_2 фрагментов $[TiO_4]-SiOH$ в композите. Поэтому в дальнейшем представляется перспективным провести исследования каталитических свойств мезопористых титаносиликатов в реакциях, для которых процесс разложения пероксида не столь существен. Это могут быть реакции эпоксидирования алкенов, проходящие в более мягких, по сравнению с окислением циклогексана, условиях, или же окисление циклогексана с помощью таких более устойчивых к разложению окислителей, как перекись *трет*-бутила или пероксибензойная кислота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li J., Zhou C., Xie H. et al. Titanium-containing mesoporous materials: synthesis and application in selective catalytic oxidation // *J. Nat. Gas Chem.* – 2006. – V. 15, N 3. – P. 164–177.
2. Galacho C., Ribeiro Carrott M.M.L., Carrott P.J.M. Structural and catalytic properties of Ti-MCM-41 synthesised at room temperature up to high Ti content // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 100. – P. 312–321.
3. Eimer G.A., Casuscelli S.G., Ghione G.E. et al. Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts // *Appl. Catal. A.* – 2006. – V. 298. – P. 232–242.
4. Popova M., Szegedi A., Nemeth P. et al. Titanium modified MCM-41 as a catalyst for toluene oxidation // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 10, N 3. – P. 304–308.
5. Balu A.M., Hidalgo J.M., Campelo J.M. et al. Microwave oxidation of alkenes and alcohols using highly active and stable mesoporous organotitanium silicates // *J. Mol. Catal. A.* – 2008. – V. 293. – P. 17–24.
6. Chica A., Corma A., Domine M.E. Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor // *J. Catal.* – 2006. – V. 242, N 2. – P. 299–308.
7. Trong On D., Lutig D., Kaliaguine S. An example of mesostructured zeolitic material: UL-TS-1 // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – V. 44–45. – P. 435–444.
8. Campos A.A., Dimitrov L., da Silva C.R. et al. Recrystallisation of mesoporous SBA-15 into microporous ZSM-5 // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 95. – P. 92–103.
9. Huang Q., Vinh-Thang H., Malecian A. et al. Adsorption of *n*-heptane, toluene and *o*-xylene on mesoporous UL-ZSM5 materials // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 87, N 3. – P. 224–234.
10. Jin C., Li G., Wang X. et al. A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2008. – V. 111. – P. 236–242.
11. Robson H., Lillerud K.P. *Verified Synthesis of Zeolitic Materials.* – Elsevier, 2001. – 272 p.
12. Бобонич Ф.М., Коваленко А.С., Волошина Ю.Г. и др. Особенности молекулярной сорбции на темплатсодержащих мезопористых молекулярных ситах типа МСМ-41 // *Теорет. эксперим. химия.* – 1999. – Т. 35, № 6. – С. 367–372.
13. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – Москва: Высшая школа, 1968. – 495 с.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
15. Torres I.C., Cardoso D. The influence of gel alkalinity in the synthesis and physicochemical properties of the zeolite [Ti,Al]-Beta // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2008. – V. 113. – P. 204–211.

Поступила 08.07.2010, принята 09.09.2010

Титаносилікатні композитні мікрomezопористі матеріали TS-1/MCM-41

С.В. Гринь, З.А. Сторчак, В.М. Левчик, С.О. Алексєєв, П.С. Яремов, В.Г. Ільїн

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
пр. Науки 31, Київ 03028, Україна*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет,
вул. Володимирська 62а, Київ 01033, Україна*

Шляхом агрегації наночастинок золю – прекурсора TS-1 в структуру MCM-41 в процесі темплатного синтезу одержані мікрomezопористі композитні титаносилікатні матеріали, досліджені їх структурно-сорбційні властивості, а також каталітична активність в модельній реакції рідкофазного окиснення циклогексану пероксидом водню.

Titanosilicate Micro/Mesoporous TS-1/MCM-41 Composites

S.V. Gryn, Z.A. Storchak, V.M. Levchyk, S.A. Alekseev, P.S. Yaremov, V.G. Ilyin

*Pysarzhevskiy Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31 Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine*

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Chemistry
62a Volodymyrs'ka Street, Kyiv 01033, Ukraine*

Micro/mesoporous titanosilicate composites were synthesized by incorporation of TS-1 sol nanoparticles into the MCM-41 structure during the template synthesis process. Their structural and sorption parameters were determined as well as the catalytic activity in liquid phase cyclohexane oxidation by H₂O₂.