

УДК 661.183.6

## СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА NaA ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ХАРАКТЕРИСТИКА И ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ТИПА $\text{Co}^{2+}$ –NaA ДЛЯ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ СТИРОЛА КИСЛОРОДОМ

© 2017 г. X. Zhang<sup>1</sup>\*, G. Sun<sup>1</sup>, R. Yang<sup>2</sup><sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang, China<sup>2</sup>College of Biological and Chemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu, China

\*E-mail: zcx5973428@163.com

Поступила в редакцию 23.10.2016 г.

Цеолиты типа NaA синтезированы при температурах кристаллизации 25, 40, 60 и 95°C с последующим преобразованием в катализаторы типа  $\text{Co}^{2+}$ –NaA с использованием метода ионного обмена. Полученные образцы охарактеризованы по различным параметрам и было обнаружено, что цеолит NaA требует более высокой температуры реакции, обеспечивает меньшее время кристаллизации и имеет больший диаметр частиц. Структура цеолита NaA сохраняется неизменной до и после ионного обмена кобальта, однако введение кобальта приводит к снижению интенсивности всех кристаллографических рефлексов. Кроме того, образец цеолита  $\text{Co}^{2+}$ –NaA (25°C) проявляет наибольшую каталитическую активность при эпексидировании стирола по сравнению с цеолитными катализаторами  $\text{Co}^{2+}$ –NaA (40, 60 и 95°C), что может быть связано с коротким диффузионным путем и улучшенным физическим транспортом реагента и продукта.

**Ключевые слова:** синтез, цеолит NaA, ионный обмен, катализ.

**DOI:** 10.7868/S0028242117060181

Эпоксидирование стирола привлекает большое внимание, поскольку эпоксид является важным промежуточным продуктом при производстве многих чистых химических веществ [1, 2]. Обычно его производят в ходе реакции стирола и надкислот. Однако имеются некоторые сложности, препятствующие широкому применению этого метода: высокая коррозионная активность надкислот, высокая стоимость и образование нежелательных отходов [3]. В настоящее время многие исследователи ищут способы производства эпоксида стирола путем окисления стирола с использованием различных окислителей, таких как *трет*-бутилгидропероксид [4],  $\text{H}_2\text{O}_2$  [5],  $\text{NaClO}$  [6],  $\text{O}_2$  [7]. Исследованы различные катализаторы, такие как селеновые комплексы Mn(III) [8], Fe-, Co- и Mn-T(p-SO<sub>3</sub>H)PP порфирины [9], Ag-γ-ZrP [10] и оксид кальция [11]. Как с экономической, так и с экологической точек зрения, эпексидирование стирола с использованием воздуха или  $\text{O}_2$  в сочетании с эффективными катализаторами представляет собой привлекательный перспективный метод.

Цеолиты представляют собой пористые трехмерные алюмосиликаты, образованные замещением атомами кислорода алюминия или кремния в тетрагональной структуре [12]. Существование каналов и равномерно распределенных пустот молекулярных размеров делает цеолиты системами с уникальной способностью молекулярного

распознавания, разделения, с уникальной структурой организации [13, 14]. В 2004 г. Танг с сотр. [15] впервые описали цеолит NaX с замещением  $\text{Co}^{2+}$ , способный эффективно катализировать эпексидирование стирола с помощью  $\text{O}_2$  при отсутствии со-восстановителя. Позднее было проведено несколько дальнейших исследований форм цеолита A [16], ZSM-5 [17, 18], MCM-41 [19], Beta [17], модифицированных щелочными и щелочноземельными металлами, в реакции эпексидирования стирола с использованием кислорода. Согласно этим работам, синтез цеолитов был проведен при высоких температурах (90–200°C), а полученные образцы характеризовались большими размерами кристаллов (500–4000 нм). При этом процедура приготовления катализатора была сложна, а также имелись серьезные проблемы, связанные с низкой активностью катализатора.

В течение последнего десятилетия при приготовлении твердофазных реагентов используются такие понятия, как “мягкая” или “зеленая” химия. Очень часто процедуры “зеленой” химии включают в себя работу при низких и средних температурах [20, 21]. В дополнение к экологическим и экономическим преимуществам, низкотемпературный синтез открывает новые возможности фундаментальных исследований химических реакций. В настоящей работе нами предложен синтез цеолита NaA при низких температурах (25, 40 и 60°C) с последующим переводом цеолита в кобаль-

товую форму с образованием катализатора  $\text{Co}^{2+}$ – $\text{NaA}$ . Образцы цеолита  $\text{Co}^{2+}$ – $\text{NaA}$ , полученные при 25, 40 и 60°C, и цеолит  $\text{Co}^{2+}$ – $\text{NaA}$ , полученный при традиционной температуре 95°C, были охарактеризованы, а также было проведено сравнение их каталитической активности в реакции эпоксицирования стирола.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез цеолита.** Синтез цеолита  $\text{NaA}$  проводили в соответствии со следующей процедурой: силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} >98\%$ , Merck) полностью растворяли в деионизированной воде для получения раствора А; гидроксид натрия (99%, Sigma-Aldrich) также растворяли в деионизированной воде, затем добавляли алюминат натрия (безводный, Merck) для получения раствора В. Раствор А вводили в раствор В при энергичном перемешивании с образованием гидрогеля следующего мольного состава:  $4.0 \text{ Na}_2\text{O} : 0.3 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.0 \text{ SiO}_2 : 200 \text{ H}_2\text{O}$ . Гидрогель перемешивали 30 мин, а затем переносили в полипропиленовые бутылки, герметизировали и помещали в водяную или масляную баню ( $T = 25, 40, 60$  и  $95^\circ\text{C}$ , соответственно). По истечении заданного периода синтеза твердые продукты отфильтровывали, промывали деионизированной водой до достижения  $\text{pH} = 8$ , высушивали в токе воздуха при  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

**Катионный обмен.** Ионы  $\text{Co}^{2+}$  вводили в структуру цеолита путем простого ионного обмена. Обычно 4.0 г цеолита обрабатывали 0.5 М водным раствором нитрата кобальта (100 мл) при 300 К в течение 24 ч. Твердый осадок отделяли фильтрацией, промывали несколько раз деионизированной водой до исчезновения остаточной кислотности, а затем высушивали при  $40^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 48 ч.

**Характеристики катализаторов и анализ.** Результаты рентгено-дифракционного анализа порошка получены с использованием дифрактометра Philips APD-3720 с  $\text{Cu-K}\alpha$  излучением при 20 мА и 40 кВ. Дифракционные спектры были получены в диапазоне углов  $2\theta = 5^\circ$ – $40^\circ$  при скорости сканирования  $0.05^\circ 2\theta/\text{мин}$ . Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были зафиксированы с использованием микроскопа JEOL JSM-6700F, оборудованного пушкой холодной полевой эмиссии, работающей в при 2 кВ и 10  $\mu\text{A}$ . Кривые распределения частиц по размерам для изученных образцов получали с использованием лазерного анализатора Malvern Mastersizer 2000 методом светорассеяния, образец цеолита диспергировали в воде. Раствор подвергали обработке ультразвуком в течение 40 мин, чтобы разбить возможные флокулянты перед проведением анализа. Для анализа содержания кобальта в катализаторе использовался ИСП-АЭС спектрометр Optima 2000DV.

### Каталитические реакции эпоксицирования.

Эпоксицирование стирола кислородом проводили в 3х-горлой плоскодонной колбе объемом 50 мл, снабженной конденсатором жидкости при атмосферном давлении. В стандартном эксперименте в реактор помещали 10 ммоль стирола ( $>99\%$ , Sigma-Aldrich), некоторое количество растворителя  $N,N'$ -диметилформамида (99.5%, Sigma-Aldrich), инициатор и катализатор. Реакционную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 600 об./мин и нагревали до нужной температуры. Реакция началась при пропуске кислорода через слой жидкости. После окончания реакции катализатор отделяли центрифугированием от реакционной смеси, а жидкие органические продукты количественно определяли с использованием газового хроматографа, снабженного кварцевой капиллярной колонкой ПЭГ-20М (0.25 мм  $\times$  30 м) и пламенно-ионизационным детектором, в качестве внутреннего стандарта использовали толуол.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны рентгеновские дифракционные спектры образцов, полученных при различных температурах кристаллизации в течение различного времени. Как видно из рисунка, хорошо закристаллизованные образцы цеолита  $\text{NaA}$  получены при кристаллизации в течение 7 дней, 48, 36 и 3.5 ч при температуре 25, 40, 60 и  $95^\circ\text{C}$  соответственно. При дальнейшем увеличении времени кристаллизации пики дифракционного спектра не увеличиваются, что позволяет предположить, что кристаллизация практически завершена. Из полученных данных видно, что чем больше температура, тем выше энергия и тем меньше время требуется для кристаллизации. Таким образом, более высокая температура может увеличить концентрацию химических компонентов в золе, поэтому она способствует кристаллизации [22]. Пики рентгеновской дифракции образцов, полученных при  $25^\circ\text{C}$ , несколько шире, чем для образцов, полученных при 40, 60 и  $95^\circ\text{C}$ , что указывает на то, что продукт, полученный при  $25^\circ\text{C}$ , состоит из мелких кристаллов. Ванг с сотр. [23] показали, что формирование структуры цеолита  $\text{NaX}$  требует большего времени кристаллизации в связи с его более сложной и разреженной структурой и более длинными полимерными силикатными блоками (D6R). Таким образом, цеолит  $\text{NaA}$  оказывается основной кристаллической фазой при малых временах кристаллизации. Однако в наших работах не было обнаружено пиков цеолита  $\text{NaX}$  при больших временах реакции при разных температурах кристаллизации.

Кривые, описывающие рост массы кристаллов в процессе образования геля, полученные на основании данных рентгеновской дифракции, показаны на рис. 2. Согласно полученным данным, характерная S-образная кривая кристаллизации

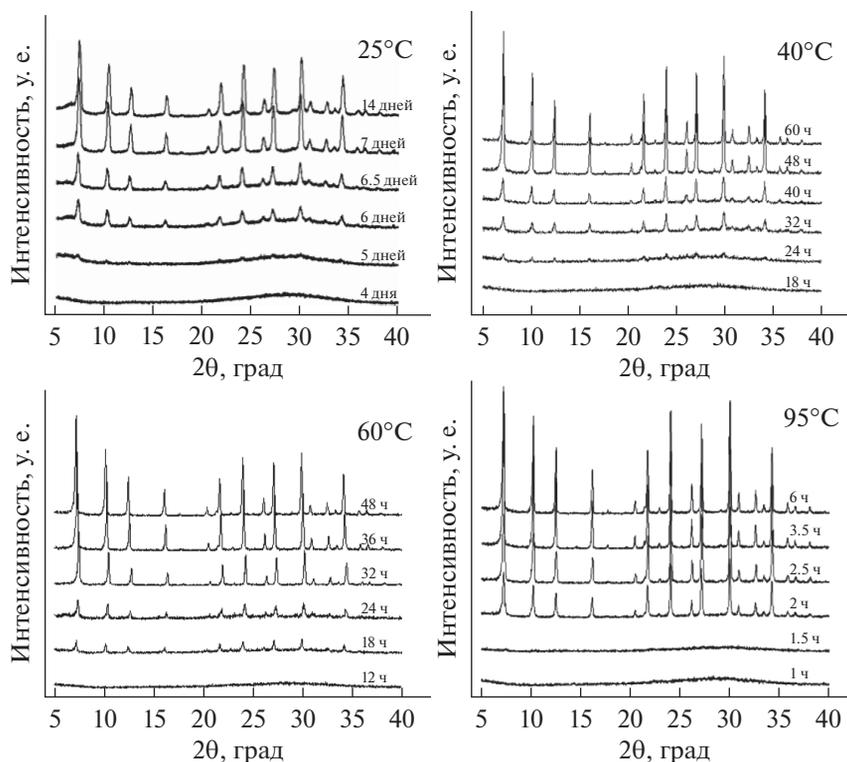


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры, полученные при различных температурах и временах кристаллизации.

может быть разделена на три периода. Во время начального периода (I) формируются центры кристаллизации, но кристаллический продукт не наблюдается в дифракционной картине [24, 25]. Длина начального периода тем меньше, чем выше температура реакции. Во время периода кристаллизации (II) кристаллы значительно увеличиваются в размерах. И, наконец, во время периода стабилизации (III) кристаллизация заканчивается: это 3.5 ч при 95°C, 36 ч при 60°C, 48 ч при 40°C и 7 дней при 25°C соответственно.

Содержание кобальта, введенного в образец цеолита при 25, 40, 60 и 95°C, оказалось равным

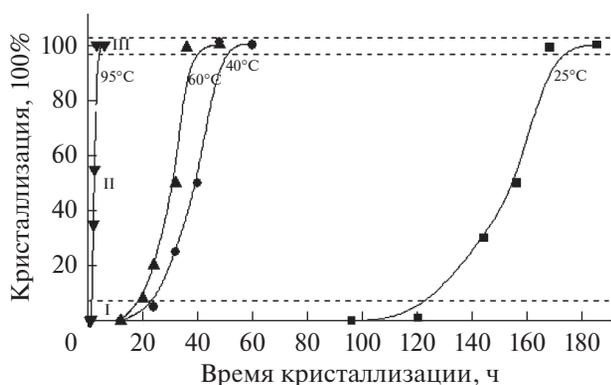


Рис. 2. Кривые кристаллизации цеолита NaA в зависимости от температуры реакции.

2.29, 2.30, 2.28 и 2.29 мас. %, а соответствующие спектры рентгеновской дифракции цеолитов NaA и  $Co^{2+}$ -NaA показаны на рис. 3. Очевидно, что цеолит NaA сохраняет исходную кристаллическую структуру и после ионного обмена. Однако, сравнение дифракционных картин показывает, что введение ионов  $Co^{2+}$  приводит к сниже-

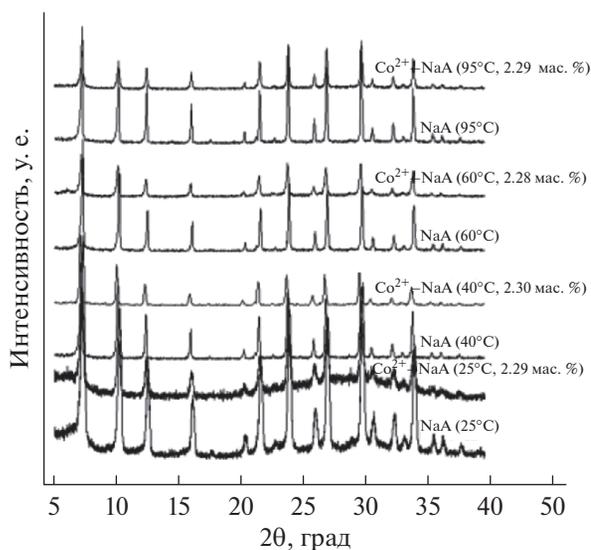
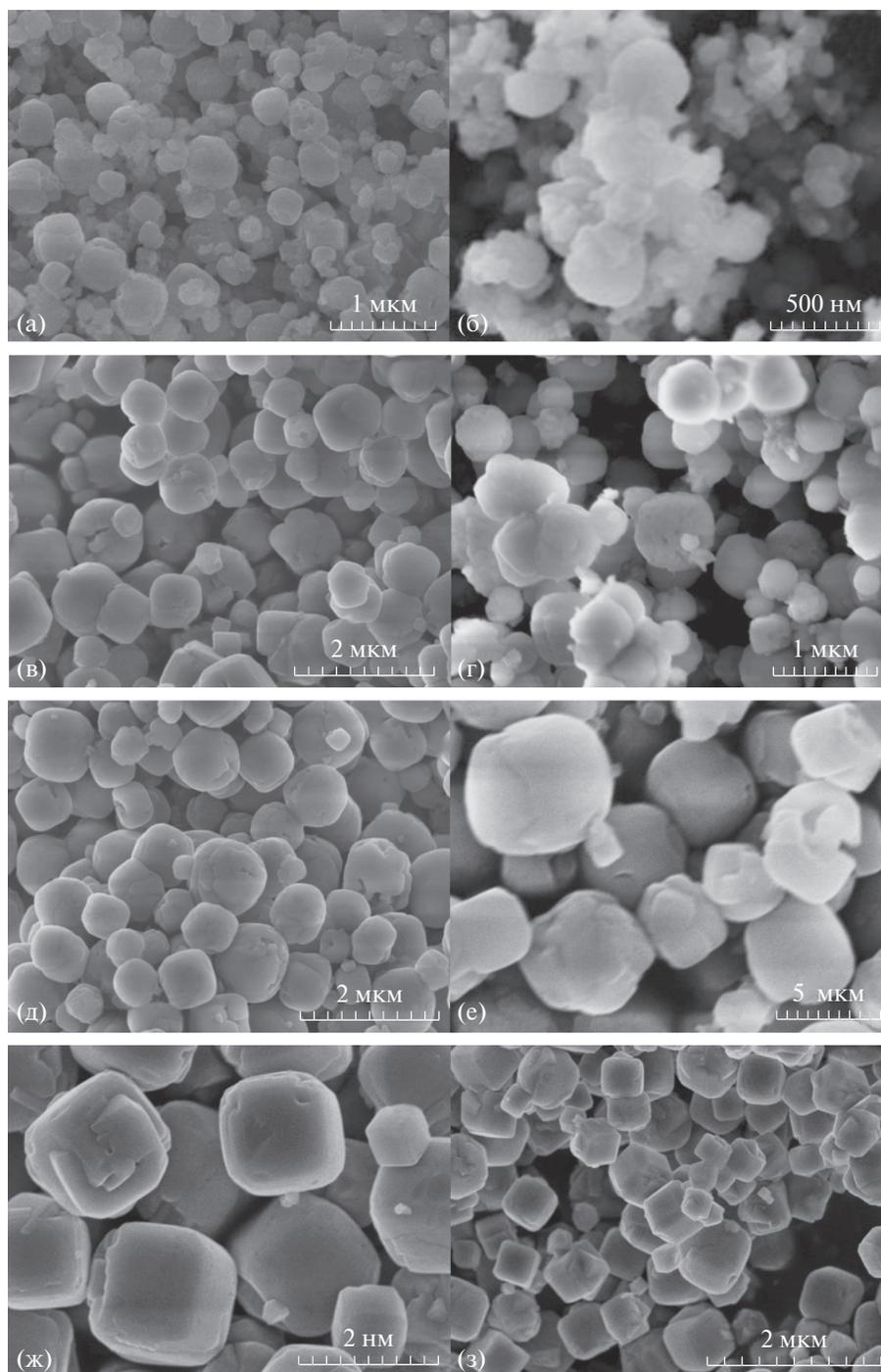


Рис. 3. Рентгеновские дифракционные спектры цеолита NaA и  $Co^{2+}$ -NaA.

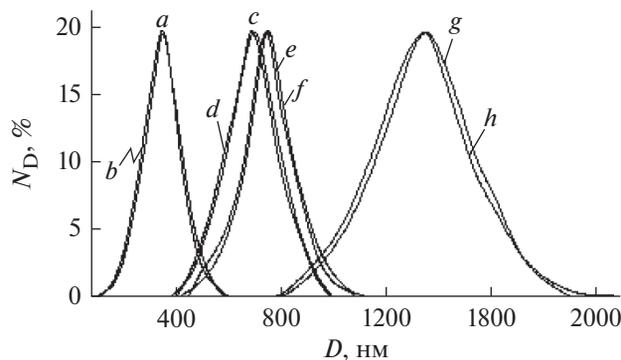


**Рис. 4.** Микрофотографии СЭМ цеолита NaA и соответствующей формы  $\text{Co}^{2+}$ -NaA: 25°C в течение 7 дней (а) и  $\text{Co}^{2+}$ -NaA (б), 40°C в течение 48 ч (в) и  $\text{Co}^{2+}$ -NaA (г), 60°C в течение 36 ч (д) и  $\text{Co}^{2+}$ -NaA (е), 95°C в течение 3.5 ч (ж) и  $\text{Co}^{2+}$ -NaA (з).

нию интенсивности всех кристаллографических рефлексов. Это означает, что введение ионов  $\text{Co}^{2+}$  в структуру цеолита NaA вызывает разрушение его кристаллической решетки [26]. Себастьян с сотр. [27] в своей работе показывают, что катионы натрия могут быть заменены на различные щелочные и щелочноземельные металлы. Кроме

того, авторы [27] указывают, что снижение кристалличности, наблюдавшееся для цеолитов с заменой  $\text{Na}^+$  на  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , было связано с большим размером катиона этих металлов по сравнению с катионом натрия.

Микрофотографии СЭМ образцов цеолитов и соответствующей им кобальтовой формы  $\text{Co}^{2+}$ -



**Рис. 5.** Кривые распределения частиц по размерам для цеолита NaA и соответствующей формы Co<sup>2+</sup>-NaA: 25°C в течение 7 дней (a) и Co<sup>2+</sup>-NaA (b), 40°C в течение 48 ч (c) и Co<sup>2+</sup>-NaA (d), 60°C в течение 36 ч (e) и Co<sup>2+</sup>-NaA (f), 95°C в течение 3.5 ч (g) и Co<sup>2+</sup>-NaA (h). N<sub>D</sub> — доля (%) кристаллов, имеющих эквивалентный сферический диаметр D.

NaA показаны на рис. 4. Согласно приведенным фотографиям изолированные частицы округлой формы могут быть получены при кристаллизации в течение 7 дней, 48, 36 и 3.5 ч при температурах 25, 40, 60 и 95°C соответственно. Образцы, полученные при 25°C, имеют малый размер частиц по сравнению с образцами, полученными при более высокой температуре (40 и 60°C), а продукт, синтезированный при 95°C, обладает большими размерами кристаллов. Кроме того, морфология и размеры частиц катализатора, подвергнутого ионному обмену, аналогичны соответствующим параметрам исходных образцов цеолита. Эти результаты хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракционной спектроскопии.

Распределение частиц по размерам для цеолита NaA и соответствующей формы Co<sup>2+</sup>-NaA показано на рис. 5. Как видно из рисунка, распределение частиц по размерам незначительно изменяется при введении кобальта. Образцы, приготовленные кристаллизацией при 25, 40, 60 и 95°C, имеют средний размер частиц 346, 697, 752 и 1374 нм, а распределение частиц по размерам изменяется, соответ-

ственно, в диапазоне 96–620, 404–1030, 465–1160 и 820–1978 нм. Эти важные наблюдения подтверждают, что низкие температуры кристаллизации способствуют образованию малых частиц цеолита NaA. Аналогичные результаты были получены в работе Агвардо и др. [28] и Вальцева и др. [29]. Таким образом, процессы роста кристаллов цеолитов NaA при низких температурах могут отличаться от таковых в синтезе при высоких температурах. Как возможная причина этого может рассматриваться медленная кинетика роста кристаллов и длительный начальный период при низких температурах [30, 31]. Другое вероятное объяснение заключается в том, что при низких температурах за счет низких скоростей диффузии стадия нуклеации преобладает над стадией роста кристаллов, в результате чего формируются относительно небольшие кристаллы. Для сравнения, лишь некоторая часть сформировавшихся на начальном этапе кристаллов преодолевает энергетический барьер при повышенных температурах и продолжает рост. Видимый ре-

**Таблица 1.** Эпоксидирование стирола O<sub>2</sub> с использованием различных катализаторов Co<sup>2+</sup>-NaA<sup>a</sup>

Катализатор	Степень превращения, %	Селективность, %		
		эпоксид	бензальдегид	фенилацетальдегид
NaA <sup>b</sup>	1.3	70.5	28.7	0.8
Co <sup>2+</sup> -NaA <sup>b</sup> (Co <sup>2+</sup> , 2.29%)	62.5	78.4	18.5	3.1
Co <sup>2+</sup> -NaA <sup>c</sup> (Co <sup>2+</sup> , 2.30%)	58.5	78.7	17.9	3.4
Co <sup>2+</sup> -NaA <sup>d</sup> (Co <sup>2+</sup> , 2.28%)	55.5	77.8	18.3	3.9
Co <sup>2+</sup> -NaA <sup>e</sup> (Co <sup>2+</sup> , 2.29%)	53.5	78.3	18.1	3.6

<sup>a</sup> Условия реакции: стирол 10 ммоль; N,N'-диметилформамид 20 мл; количество катализатора 0.5 г; инициатор (ТВНР) 0.3 ммоль; температура реакции 373 К; время реакции 4 ч; скорость потока O<sub>2</sub> 5 мл/мин.

<sup>b</sup> Образец цеолита, полученный при 25°C.

<sup>c</sup> Образец цеолита, полученный при 40°C.

<sup>d</sup> Образец цеолита, полученный при 60°C.

<sup>e</sup> Образец цеолита, полученный при 95°C.

зультат этих процессов – образование крупных монокристаллов при высокой температуре.

В таблице приведены значения каталитической активности цеолита NaA и формы  $\text{Co}^{2+}$ –NaA при эпоксирировании стирола кислородом  $\text{O}_2$ . При использовании NaA удается достичь лишь весьма низкой конверсии стирола. При введении же кобальта в структуру цеолита NaA наблюдается резкое повышение каталитической активности. Очевидно, кобальт является эффективным компонентом – катализатором процесса эпоксирирования стирола кислородом  $\text{O}_2$ . Однако, катализатор  $\text{Co}^{2+}$ –NaA (получен при  $25^\circ\text{C}$ ) проявил наибольшую каталитическую активность по сравнению с образцами  $\text{Co}^{2+}$ –NaA (40, 60 и  $95^\circ\text{C}$ ) с тем же содержанием кобальта.

Следовательно, можно заключить, что повышенная каталитическая активность может быть связана с малым размером кристаллов. Размер микропор большинства цеолитов часто не превышает 1 нм, и диффузия небольших органических молекул будет ограничена размерами пор, что может привести к неполному использованию всего объема пор и относительно низкой каталитической активности [32]. Таким образом, снижение размеров кристаллов цеолитов NaA должно быть эффективным средством улучшения диффузионных свойств; небольшие и наноразмерные кристаллы позволяют снизить длину диффузионного пути и улучшить физический транспорт реагентов и продуктов, что приводит к повышению каталитической активности.

Таким образом, в настоящей работе приведены результаты исследования по синтезу цеолитных катализаторов NaA при 25, 40, 60 и  $95^\circ\text{C}$  с последующим вводом ионов кобальта для получения катализатора в форме  $\text{Co}^{2+}$ –NaA. Было обнаружено, что чем выше температура реакции, тем меньше время кристаллизации и больше размер частиц. Введение ионов кобальта в структуру цеолита приводило к снижению интенсивности всех кристаллографических рефлексов. Кроме того, катализатор на основе цеолита в форме  $\text{Co}^{2+}$ –NaA ( $25^\circ\text{C}$ ) проявлял наивысшую каталитическую активность по сравнению с катализаторами  $\text{Co}^{2+}$ –NaA (40, 60 и  $95^\circ\text{C}$ ) в реакции эпоксирирования стирола кислородом, что может быть связано с более короткими диффузионными путями и улучшенным транспортом реагентов и продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда колледжа естественных наук провинции Хэнань (проект 17B530004) и Национального фонда естественных наук Китая (проект 51572004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2001.

2. Xia Q.H., Ge H.Q., Ye C.P., Liu Z.M., Su K.X. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 1603.
3. Lapkin M. Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York: Wiley, 1967.
4. Choudhary V.R., Jha R., Jana P. // Catal. Commun. 2008. V. 10. P. 205.
5. Linares N., Canlas C.P., Garcia-Martinez J., Pinnavaia T.J. // Catal. Commun. 2014. V. 44. P. 50.
6. Monti D., Pastorini A., Mancini G., Borocci S., Tagliatesta P. // J. Mol. Catal. A–Chem. 2002. V. 179. P. 125.
7. Salavati-Niasari M. // J. Mol. Catal. A–Chem. 2007. V. 278. P. 22.
8. Ma L., Su F., Guo W., Zhang S., Guo Y., Hu J. // Micropor. Mesopor. Mat. 2013. V. 169. P. 16.
9. Haber J., Kłosowski M., Połtowicz J. // J. Mol. Catal. A–Chem. 2003. V. 201. P. 167.
10. Liu J., Wang F., Gao Z., Xu X. // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 868.
11. Gu Q., Han D., Shi L., Sun Q. // J. Nat. Gas Chem. 2012. V. 21. P. 452.
12. Barrer R.M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. L.: Academic Press, 1978.
13. Wacław M., Kinga M., Dorota M. // Micropor. Mesopor. Mat. 2013. V. 166. P. 137.
14. Wang Y., Lin F., Pang W. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 160. P. 371.
15. Tang Q., Wang Y., Liang J., Wang P., Zhang Q., Wan H. // Chem. Commun. 2004. № 4. P. 440.
16. Zhou D., Tang B., Lu X.H., Wei X.L., Li K., Xia Q.H. // Catal. Commun. 2014. V. 45. P. 124.
17. Tang B., Lu X.H., Zhou D., Lei J., Niu Z.H., Fan J., Xia Q.H. // Catal. Commun. 2012. V. 21. P. 68.
18. Xu G., Xia Q.H., Lu X.H., Zhang Q., Zhan H.J. // J. Mol. Catal. A–Chem. 2007. V. 266. P. 180.
19. Tang Q., Zhang Q., Wu H., Wang Y. // J. Catal. 2005. V. 230. P. 384.
20. Pal P., Das J.K., Das N., Bandyopadhyay S. // Ultrason. Sonochem. 2013. V. 20. P. 314.
21. Zhang X., Tong D. Q., Zhao J.J., Li X.Y. // Mater. Lett. 2013. V. 104. P. 80.
22. Kosanovic C., Havancsak K., Subotic B., Svetlicic V., Radic T.M., Cziraki A., Huhn G., Buljan I., Smrecki V. // Micropor. Mesopor. Mat. 2011. V. 142. P. 139.
23. Wang C.F., Li J.S., Wang L.J., Sun X.Y. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 155. P. 58.
24. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology. New York: William Andrew Publishing, LLC, Norwich, 2000.
25. Valtchev V.P., Bozhilov K.N. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 15587.
26. Sarbak Z., Lewandowski M. // Appl. Catal. A–Gen. 2001. V. 208. P. 317.
27. Sebastian J., Jinka K.M., Jasra R.V. // J. Catal. 2006. V. 244. P. 208.
28. Aguado J., Serrano D.P., Escola J.M., Rodriguez J.M. // Micropor. Mesopor. Mat. 2004. V. 75. P. 41.
29. Valtchev V.P., Bozhilov K.N., Smaih M., Tosheva L. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2005. V. 158. P. 73.
30. Valtchev V., Rigolet S., Bozhilov K.N. // Micropor. Mesopor. Mat. 2007. V. 101. P. 73.
31. Davis T.M., Drews T.O., Ramanan H., He C., Dong J., Schnablegger H., Katsoulakis M.A., Kokkoli E., McCormick A.V., Penn R.L., Tsapatsis M. // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 400.
32. Hu L., Zhang Z., Xie S., Liu S., Xu L. // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 900.