

УДК 544.723.21; 544.478.02

Влияние условий цеолитизации SBA-15 на структурно-сорбционные и кислотные свойства микро-мезопористых алюмосиликатов SBA-15/ZSM-5

Р. Ю. Бараков, Н. Д. Щербань, П. С. Яремов,
С. Н. Филоненко, В. В. Цырина, В. Г. Ильин

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: barakovchem07@rambler.ru

Конверсией сухого геля темплатсодержащего SBA-15 в присутствии тетрапропиламмоний гидроксида получены частично цеолитизированные микро-мезопористые алюмосиликаты SBA-15/ZSM-5, обладающие гексагонально упорядоченной мезоструктурой, развитой поверхностью и мезопористостью, концентрация и сила кислотных центров Бренстеда и Льюиса которых выше, чем у AlSi-SBA-15. Формирование в образцах с низкой степенью цеолитизации кислотных центров Бренстеда средней силы связано с присутствием в полученных алюмосиликатах, кроме кристаллитов, также прекурсоров ZSM-5.

Ключевые слова: микро-мезопористый алюмосиликат, SBA-15/ZSM-5, конверсия сухого геля, частичная цеолитизация, пористость, кислотность.

Одной из наиболее актуальных задач в области химии цеолитоподобных материалов является поиск и разработка способов получения микро-мезопористых (иерархически-пористых) алюмосиликатов (ММАС), которые сочетают в себе свойства цеолитов (Цт) и мезопористых молекулярных сит (ММС). Благодаря наличию в ММАС развитой мезопористости, сильных кислотных центров на внешней поверхности (поверхности мезопор) они проявляют высокую каталитическую активность в реакциях конверсии (крекинга, изомеризации и др.) объемных молекул органических веществ, для которых недоступно пространство микропор традиционных Цт [1, 2].

Перспективным подходом для получения ММАС является цеолитизация (кристаллизация в направлении образования Цт-фазы) аморфного вещества каркаса ММС типа SBA-15, MCF, MCM-41 и др. в присутствии молекулярного темплата, способствующего формированию цеолитной структуры [3]. Проведение процесса цеолитизации путем гидротермальной обработки (ГТО) смесей (pH 9—10), содержащих AlSi-SBA-15 или AlSi-MCM-41 (предварительно пропитанных молекулярным темплатом, например тетрапропиламмоний гидроксидом), при повышенных температурах (130—180 °С) приводит к разрушению мезоструктуры ММС, существенному снижению их мезопористости и образованию круп-

ных кристаллов Цт ZSM-5 [4]. Поэтому для получения рентгеноаморфных (содержащих прекурсоры Цт) и частично цеолитизированных ММАС, обладающих сравнимой с ММС мезопористостью, кристаллизацию предварительно высушенного геля проводят в неводных растворителях (например, глицерине) [5] или в присутствии минимального количества воды (метод конверсии сухого геля) [6]. Это позволяет уменьшить долю растворенного алюмосиликата, снизить скорость массопереноса образовавшихся алюмосиликатных частиц и ограничить рост кристаллов Цт, в результате чего можно ожидать цеолитизацию только приповерхностного слоя каркаса мезопористого материала [7].

С целью получения цеолитсодержащих ММАС SBA-15/ZSM-5, обладающих пространственно упорядоченной гексагональной мезоструктурой и развитой мезопористостью, цеолитизации подвергают углерод-алюмосиликатные композиты C/AlSi-SBA-15, а также темплатсодержащие ММС типа SBA-15 [8]. Наличие углерода или мицеллярного темплата в мезопорах исходных материалов замедляет разрушение их мезоструктуры в процессе термопаровой или гидротермальной обработки. Вместе с тем сопутствующее этому блокирование мезопор ММС может затруднять процессы образования прекурсоров и зародышей Цт, в результате чего снижается сила

кислотных центров в полученных ММАС [9]. Поэтому для получения ММАС методом конверсии сухого геля актуальным представляется оптимизация состава реакционных смесей (невысокая концентрация гидроксильной формы молекулярного темплата, оптимальное содержание молекулярного темплата в ММС и алюминия в его каркасе, а также отсутствие катионов щелочных металлов) и применение относительно мягких условий термопаровой обработки (невысокая температура и небольшая длительность процесса), которые могут способствовать частичной цеолитизации ММС без разрушения его мезоструктуры.

Целью настоящей работы является выяснение влияния условий цеолитизации темплатсодержащего ММС SBA-15 на структурно-сорбционные и кислотные свойства полученных ММАС SBA-15/ZSM-5.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для цеолитизации использовали образцы свежесинтезированного ММС Si-SBA-15 с относительно толстыми стенками (толщина 5,6 нм), которые получали в сильнокислой среде (pH 0,35) по общепринятой методике [10]. Для синтеза ММС использовали реакционную смесь (PC) состава $1,0\text{SiO}_2 : 0,016\text{Pluronic P-123} : 5,5\text{HCl} : 152\text{H}_2\text{O}$ с триблок-сополимером Pluronic P-123 $[\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}]$ и тетраэтилортосиликатом (TEOS) в качестве мицеллярного темплата и источника кремния соответственно. PC подвергали ГТО при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Полученный Si-SBA-15 промывали дистиллированной водой, сушили при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и хранили в эксикаторе. Для последующей цеолитизации (ZSM-5) проводили пропитку Si-SBA-15 водным раствором молекулярного темплата — тетрапропиламмоний гидроксид (ТРАОН), содержащий гидроксоалюминат-ионы. Для приготовления этого раствора источник алюминия (изопропоксид алюминия $\text{Al}(i\text{-PrO})_3$) в количестве, соответствующем мольному отношению $\text{Si}/\text{Al} = 60$ в исходной смеси, растворяли в 1,5 мл 0,05; 0,07 или 0,1 М водного раствора ТРАОН в течение 2 ч при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Затем 0,2 г темплатсодержащего Si-SBA-15 пропитывали 1,5 мл приготовленного раствора ТРАОН. Перемешивали полученную смесь (состав $1\text{SiO}_2 : 0,008\text{Al}_2\text{O}_3 : (0,05\text{—}0,10)\text{ТРАОН} : (51,5\text{—}52,0)\text{H}_2\text{O}$) в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем смесь сушили при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч для испарения воды. Высушенный гель в тефлоновом вкладыше помещали в автоклав, содержащий 1 мл воды, и подвергали термопаровой обработке (ТПО) (образцы находились в контакте с парами воды) при

температуре $100\text{—}120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $16\text{—}144\text{ ч}$ (табл. 1, образцы 1 — 8).

Для получения цеолитного образца сравнения (ZSM-5 с $\text{Si}/\text{Al} = 50$) в PC, не содержащей катионов щелочных металлов, использовали стандартную методику [11]. Образец сравнения AlSi-SBA-15 ($\text{Si}/\text{Al} = 50$ в исходной PC) получали по методике, подобной предложенной в работе [12], в соответствии с которой PC состава $1,0\text{SiO}_2 : 0,01\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,016\text{Pluronic P-123} : 5,5\text{HCl} : 152\text{H}_2\text{O}$ (pH 0,35), где в качестве источника алюминия использовали алюминий изопропоксид, подвергали ГТО при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Затем для введения алюминия в каркас SBA-15 pH образовавшегося геля повышали до 7,5 добавлением 25 %-ного водного раствора аммиака и проводили повторную ГТО при этой же температуре и продолжительности.

Все полученные образцы промывали дистиллированной водой, сушили при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и детемплатировали при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч (скорость нагревания до заданной температуры $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Фазовый состав полученных образцов анализировали, используя рентгеновский дифрактометр «D8 ADVANCE» («Bruker AXS») с CuK_α -излучением. Средний размер кристаллитов ($\beta_{\text{крист}}$) ZSM-5 рассчитывали по уравнению Шеррера. Степень цеолитизации ($\alpha_{\text{цт}}$) исследуемых образцов оценивали в сравнении с Цт ZSM-5 по изменению соотношения интенсивностей характеристичных рефлексов при $2\theta = 23,0^\circ; 23,8^\circ; 24,2^\circ$. Термографические исследования проводили на дериватографе Q-1000 («Paulik-Paulik-Erdey») в интервале температур от комнатной ($20\text{ }^\circ\text{C}$) до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (скорость нагревания $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$). ИК-спектры образцов (таблетки с KBr, 1 : 100) записывали на фурье-спектрометре «Spectrum One» («Perkin Elmer»). Микрофотографии образца получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2000FX («JEOL»). Содержание Si и Al в полученных образцах определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (приставка к ПЭМ JEM-2000FX). Адсорбцию азота измеряли объемметрическим методом (77 К, до 1 атм) на анализаторе пористых материалов «Sorptomatic 1990» («Thermo Electron Corp.»). Образцы предварительно вакуумировали ($p \leq 0,7\text{ Па}$) при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Кислотные свойства образцов исследовали стандартным методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПДА) [13]. Для характеристики природы, силы и концентрации кислотных центров использовали общепринятый при исследовании Цт и ММС метод ад(де)сорбции пиридина с ИК-спектроскопическим контролем [14—16]. Для определения природы, силы и концентрации кислотных центров, локализованных на поверхности мезопор, внешней поверхности образцов и в микропорах

Таблица 1

Условия синтеза, отношение Si/Al в образцах, степень цеолитизации и размер кристаллитов полученных образцов

Образец	ТРАОН/Si в смеси	ТПО смеси		Si/Al	$\alpha_{\text{цт}}$	$\beta_{\text{крист}}$, нм
		T, °C	τ , ч			
1	0,1	120	16	59	—	—
2	0,1	120	24	59	0,10	23
3	0,1	120	36	56	0,25	31
4	0,1	120	48	51	0,45	57
5	0,07	120	48	56	<0,10	25
6	0,05	120	48	58	—	—
7	0,1	100	48	58	—	—
8	0,1	100	144	53	0,40	45

Примечание. τ — продолжительность ТПО; $\alpha_{\text{цт}}$ — степень цеолитизации; $\beta_{\text{крист}}$ — размер кристаллитов ZSM-5, рассчитанный по уравнению Шеррера.

SBA-15, использовали метод ад(де)сорбции 2,6-дигидротетрагидропиридина (ДТВР) [16].

Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) исходный образец Si-SBA-15 обладает пространственно упорядоченной гексагональной мезоструктурой (в малоугловой области проявляются рефлексы при $2\theta = 0,8^\circ; 1,4^\circ; 1,6^\circ$, соответствующие индексам Миллера (100), (110), (200) (рис. 1, а), которая сохраняется после детемплатирования. Исходный темплатсодержащий образец, который подвергали цеолитизации, содержит 8 % мас. воды и 46 % мас. мицеллярного темплата (по данным термogravиметрического анализа). Образец сравнения AlSi-SBA-15 обладает более упорядоченной мезоструктурой (в малоугловой области проявляются 5 рефлексов (рис. 1, а)) в сравнении с Si-SBA-15, что можно объяснить совершенствованием мезоструктуры при повторной ГТО РС (рН 7,5), проведенной для введения алюминия в каркас SBA-15 [12]. Образец Si-SBA-15, предварительно пропитанный раствором ТРАОН (в котором растворен источник алюминия) и подвергшийся ТПО (120 °C, 16 ч, в исходной смеси Si/Al = 60, ТРАОН/Si = 0,1), остается рентгеноаморфным (рис. 1, а, б, образец 1). Вместе с тем этот образец содержит прекурсоры Цт ZSM-5 (размер <10 нм, что не позволяет обнаружить их методом РФА), о чем свидетельствует наличие характерной полосы поглощения при 560 см^{-1} в ИК-спектре, относящейся к асимметричным валентным колебаниям (алюмо)силоксановых связей пятичленных колец тетраэдров (ТЭ) $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_{4/2}$ вторичных строительных единиц (ВСЕ) ZSM-5 [17]. Термо-

паровая обработка сухого геля при 120 °C в течение 24 ч приводит к частичной цеолитизации ММС SBA-15 — образец 2 (в среднеугловой области дифрактограммы образца присутствуют малоинтенсивные рефлексы, характеристичные для Цт ZSM-5 (рис. 1, б), степень цеолитизации $\alpha_{\text{цт}} \approx 0,1$, средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, $\beta_{\text{крист}} = 23 \text{ нм}$ (табл. 1)). О частичной цеолитизации также свидетельствует наличие в ИК-спектре этого образца характерной полосы поглощения при 550 см^{-1} . Образец 2 обладает гексагональной мезоструктурой (рис. 1, а), менее упорядоченной в сравнении с детемплатированными Si-SBA-15 и образцом 1, на дифрактограмме которых проявляются более интенсивные малоугловые рефлексы. Наличие мицеллярного темплата в мезопорах исходного образца Si-SBA-15, таким образом, способствует сохранению его мезоструктуры в процессе цеолитизации, поскольку кристаллизация детемплатированного SBA-15, пропитанного раствором молекулярного темплата, в аналогичных условиях (ТПО 120 °C, 23 ч) приводит к значительному разрушению его мезоструктуры [6]. Продление ТПО при 120 °C до 36—48 ч способствует повышению степени цеолитизации ММС (до 0,25 для образца 3, до 0,45 для образца 4 (рис. 1, б)). При этом пространственная упорядоченность мезоструктуры образца 4 снижается (в малоугловой области присутствует только один рефлекс (100) при $2\theta = 0,9^\circ$ (рис. 1, а)).

Снижение отношения ТРАОН/Si в исходной смеси (от 0,1 до 0,07) и проведение ТПО сухого геля при 120 °C в течение 48 ч дает возможность получить

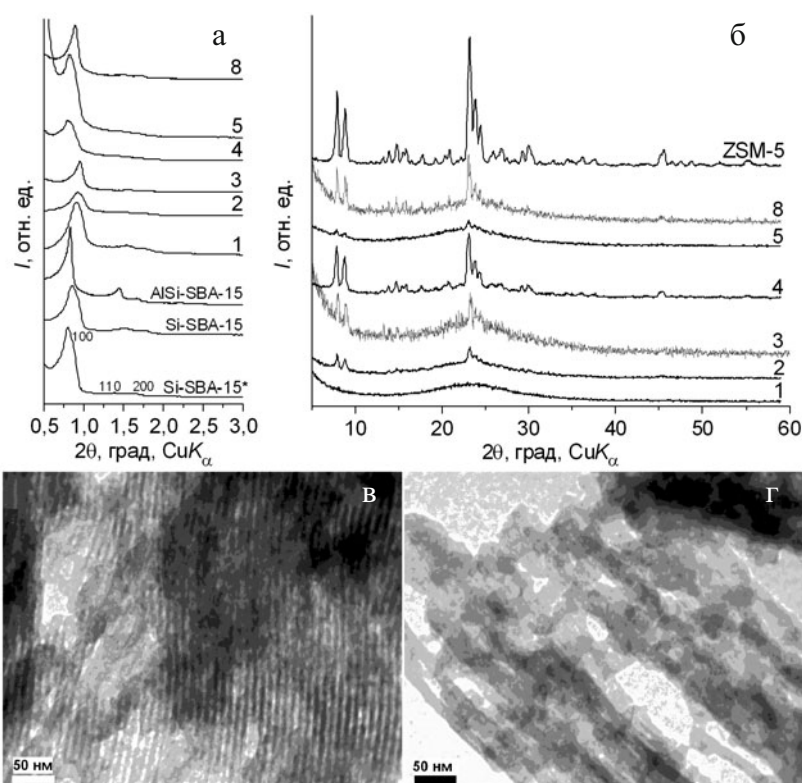


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ММАС SBA-15/ZSM-5, Si-SBA-15 (звездочкой отмечен темплатсодержащий образец), AlSi-SBA-15 и ZSM-5 в малоугловой (а) и среднеугловой (б) областях и ПЭМ-микрофотографии образца 2 (в, г).

частично цеолитизированный образец 5 (табл. 1, $\alpha_{\text{цт}} < 0,1$, $\beta_{\text{крист}} = 25$ нм), обладающий более упорядоченной мезоструктурой (в малоугловой области дифрактограммы образца проявляются три рефлекса (рис. 1, а)) в сравнении с образцом 4 (табл. 1, ТРАОН/Si = 0,1). При уменьшении отношения ТРАОН/Si в исходной смеси с 0,07 до 0,05 и последующей ТПО сухого геля (120 °С, 48 ч) не происходит цеолитизации SBA-15 (табл. 1, образец 6), вероятно вследствие низкой концентрации как структуронаправляющих ионов ТРА⁺, так и ионов ОН⁻ в сухом геле, при которых ZSM-5 не образуется.

При уменьшении температуры ТПО сухого геля (ТРАОН/Si = 0,1) от 120 до 100 °С увеличивается длительность процесса — частичная цеолитизация SBA-15 происходит за 144 ч (табл. 1, образец 8, $\alpha_{\text{цт}} = 0,4$; при 48 ч ТПО цеолитизация SBA-15 не происходит, образец 7). Полученный образец 8 обладает гексагональной мезоструктурой с более высокой степенью упорядоченности (рис. 1, а) по сравнению с образцом 4 с близкой степенью цеолитизации (0,45), что связано с меньшим разрушением мезоструктуры SBA-15 в условиях ТПО при более низкой температуре (100 °С).

При увеличении продолжительности ТПО сухого геля (ТРАОН/Si = 0,1), содержащего концентрированный водный раствор ТРАОН (~5,5 % мас. воды по данным ТГА), от 16 до 48 ч (при 120 °С) или от 48 до 144 ч (при 100 °С) уменьшается отношение Si/Al в образце (табл. 1), что согласуется с данными работы [18]. Это может быть обусловлено увеличением концентрации растворенных силикат-анионов (алюмосилоксановые связи более устойчивы к действию сильных оснований, чем силоксановые), которые удаляются при промывке образца дистиллированной водой. С увеличением отношения ТРАОН/Si в сухом геле (0,05→0,1, образцы 4—6) или температуры ТПО (100→120 °С, образцы 4, 7) также уменьшается отношение Si/Al в образце (табл. 1), что можно объяснить увеличением растворимости силикатных фрагментов ММАС.

На ПЭМ-микрофотографии частично цеолитизированного образца 2 (рис. 1, в) различимы элементы мезоструктуры SBA-15 (межплоскостное расстояние ~9 нм). Цеолитизация SBA-15 сопровождается частичным разрушением его мезоструктуры (рис. 1, в, г).

Изотермы ад(де)сорбции азота рентгеноаморфным образцом 1 и образцами 2, 3, 5 с невысокой степенью цеолитизации (0,1—0,25) относятся к IV типу (по

Таблица 2

Характеристики пористой структуры полученных образцов по ад(де)сорбции азота (77 К)

Образец	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{мезо}}, \text{нм}$	$S_{\text{мезо}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$ \Delta\mu_0 , \text{кДж/моль}$
1	0,08*	0,84	$7,3 \pm 0,5$	330	515	16,6
2	0,16	0,59	$6,3 \pm 0,9$	280	630	29,2
3	0,14	0,56	$6,5 \pm 1,0$	260	600	31,5
4	0,13	0,54	$7,1 \pm 1,2; 29,0 \pm 4,6$	230	530	34,6
5	0,12	0,50	$6,1 \pm 0,6$	235	520	39,0
8	0,14	0,67	$7,0 \pm 0,9; 13,0 \pm 1,1$	275	605	33,0
Si-SBA-15	0,15	0,81	$6,3 \pm 0,5$	350	695	14,6
AlSi-SBA-15	0,06	1,2	$9,2 \pm 0,5$	400	530	10,7
ZSM-5	0,16	0,05	—	20**	375	64,5

Примечание. $V_{\text{микро}}$ — объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ — объем мезопор; $D_{\text{мезо}}$ — диаметр мезопор; $S_{\text{мезо}}$ — удельная поверхность мезопор; $S_{\text{ВЕТ}}$ — общая удельная поверхность; $|\Delta\mu_0|$ — начальный потенциал адсорбции азота; * диаметр микропор для образцов 1, Si-SBA-15 и AlSi-SBA-15 составляет $\sim 0,8$ нм; для образцов 2 — 5, 8 и ZSM-5 — 0,55 нм; ** внешняя удельная поверхность ЦТ ZSM-5.

классификации IUPAC) и являются типичными для ММС, обладающих достаточно однородными по размеру мезопорами (табл. 2, 6,1—7,3 нм). Образцы 4 и 8 с более высокой степенью цеолитизации (0,4—0,45) характеризуются наличием структурных мезопор (7,0—7,1 нм), свойственных SBA-15, а также вторичных мезопор (13,0—29,0 нм), сформированных зазорами между кристаллитами ЦТ ZSM-5, образующимися в результате цеолитизации аморфного вещества ММС. В полученных образцах 1 — 5, 8 присутствуют также микропоры (табл. 2), объем которых определяется первичной микропористостью аморфных стенок каркаса SBA-15 (микропоры образуются в результате удаления гидрофильных полиэтиленоксидных блоков темплата, содержащихся в стенках свеже синтезированного образца), а также наличием микропор в кристаллитах ZSM-5 [19]. Термопаровая обработка сухого геля (ТРАОН/Si = 0,1) при 120 °С в течение 16 ч приводит к уменьшению объема микропор в стенках каркаса полученного рентгеноаморфного образца 1 в сравнении с Si-SBA-15 (табл. 2), что обусловлено «заращением» микропор в результате дополнительной конденсации силанольных и алюмоильных групп в процессе ТПО. Образец 1 характеризуется более высоким начальным потенциалом адсорбции азота $|\Delta\mu_0|$, чем Si-SBA-15 (табл. 2), что может быть обусловлено наличием в этом образце прекурсоров цеолита, для которого характерны высокие значения $|\Delta\mu_0|$ в результате объемного заполнения микропор молекулами адсорбата [7]. Частично цеолитизированный образец 2 характеризуется меньшими

значениями объема и удельной поверхности мезопор, а также $S_{\text{ВЕТ}}$ по сравнению с детемплатированным исходным ММС SBA-15 (табл. 2). Увеличение продолжительности ТПО сухого геля при 120 °С от 24 до 36—48 ч (образцы 2 — 4) приводит к уменьшению объема и удельной поверхности мезопор, а также $S_{\text{ВЕТ}}$ алюмосиликата (табл. 2), что обусловлено разупорядочением мезоструктуры ММС в результате цеолитизации. Большой размер структурных мезопор в образце 4 по сравнению с образцом 2 можно объяснить частичным растворением стенок каркаса SBA-15 при цеолитизации. При этом повышение степени цеолитизации ММС (до 0,45) и увеличение размера кристаллитов в образце 4 (табл. 1) сопровождается повышением начального потенциала адсорбции азота (табл. 2). Меньшее значение $V_{\text{микро}}$ в образце 4 по сравнению с образцом 2 можно объяснить вовлечением вещества аморфных стенок каркаса SBA-15 в процесс цеолитизации. При уменьшении отношения ТРАОН/Si в сухом геле от 0,1 до 0,07 (образцы 4, 5) увеличивается степень пространственной упорядоченности мезоструктуры ММС, повышается степень однородности размеров структурных мезопор алюмосиликата (табл. 2). Снижение температуры цеолитизации SBA-15 (120→100 °С) позволяет получить частично цеолитизированный образец 8, который обладает более упорядоченной мезоструктурой, чем образец 4, и, как следствие, характеризуется более высокими значениями объема, удельной поверхности мезопор, $S_{\text{ВЕТ}}$ и более высокой однородностью размеров мезопор (табл. 2, образцы 4 и 8).

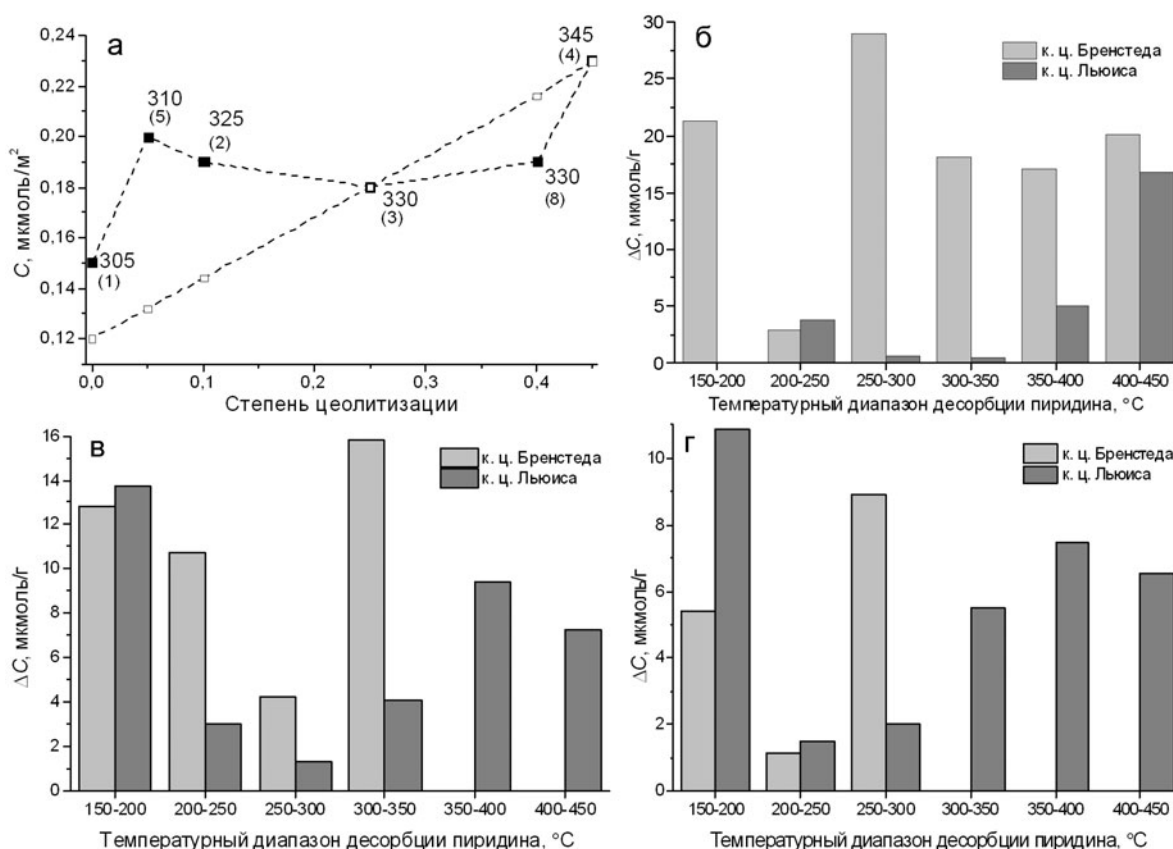


Рис. 2. а — Экспериментальные (■) и расчетные (□) изменения концентрации кислотных центров (по ТПДА) с ростом степени цеолитизации ММАС (отмечены температуры максимума десорбции аммиака, в скобках указан номер образца); б—г — гистограммы зависимости количества десорбированного пиридина (отнесенного к единице массы образца) с кислотных центров Бренстеда и Льюиса от температурных интервалов десорбции (по данным метода ад(де)сорбции пиридина с ИК-спектроскопическим контролем) для ZSM-5-160 (б), образца 5 (в) и AlSi-SBA-15 (г).

Исходя из данных ТПДА, полученные частично цеолитизированные ММАС (образцы 2 — 5, 8, Si/Al = 51—59) содержат кислотные центры средней силы и сильные (максимум десорбции NH₃ ≥ 300 °C (рис. 2, а)), при этом общая концентрация кислотных центров (102—117 мкмоль/г) близка к ZSM-5 (136 мкмоль/г, максимум десорбции аммиака 440 °C, Si/Al = 50). Для образцов ММАС характерны более высокая сила и концентрация кислотных центров по сравнению с аморфным AlSi-SBA-15 (Si/Al = 55, концентрация 61 мкмоль/г, максимум десорбции 300 °C). Большую концентрацию кислотных центров (максимум десорбции NH₃ 300—305 °C) в рентгеноаморфном образце 1 (75 мкмоль/г) в сравнении с AlSi-SBA-15 можно объяснить более высокой концентрацией ТЭ-координированного алюминия в прекурсорах Цг, содержащихся в полученном ММАС, чем в аморфном каркасе AlSi-SBA-15, что подтверждается данными работы [5]. Более высокая поверхностная концентрация кислотных центров в образце 1 (0,15 мкмоль/м²) по сравнению с

AlSi-SBA-15 (0,12 мкмоль/м²) также указывает на наличие прекурсоров Цг в образце ММАС. Повышение степени цеолитизации SBA-15 от 0,05 до 0,45 сопровождается повышением силы кислотных центров в ММАС (возрастает температура максимума десорбции аммиака, образцы 2 — 5, 8), а также некоторым ростом их концентрации (рис. 2, а).

Исследования ад(де)сорбции пиридина позволили выявить в полученных частично цеолитизированных образцах ММАС 2, 4, 5, 8 кислотные центры Бренстеда (В-центры, концентрация 43—48 мкмоль/г) и Льюиса (L-центры, 64—73 мкмоль/г). Для оценки силы кислотных центров в полученных образцах данные метода ад(де)сорбции пиридина с ИК-спектроскопическим контролем представлены в виде гистограмм — зависимостей количества десорбированного пиридина (отнесенного на единицу массы образца (ΔC)) с кислотных центров Бренстеда и Льюиса (определяется по разнице концентраций кислотных центров, соответствующих двум ближайшим температурам десорбции) от температурного интер-

вала десорбции (рис. 2, б—г). Максимумы термо-десорбции соответствуют температурным интервалам, в которых десорбируется наибольшее количество пиридина. В зависимости от значения максимума термодесорбции пиридина можно условно выделить слабые (максимум десорбции пиридина до 250 °С), средней силы (максимум десорбции от 250 до 350 °С) и сильные (максимум десорбции >350 °С) кислотные центры. В соответствии с этим Цт ZSM-5 обладает кислотными центрами Бренстеда трех типов (рис. 2, б): слабыми (максимум десорбции при 150—200 °С), средней силы (максимум десорбции при 250—300 °С) и сильными (максимум десорбции при 400—450 °С), а также слабыми (максимум десорбции при 200—250 °С) и сильными (максимум десорбции при 400—450 °С) кислотными центрами Льюиса. Образец 5 с невысокой степенью цеолитизации (<0,1), содержащий зародыши Цт ZSM-5, характеризуется большей силой (рис. 2, в, максимумы десорбции пиридина при 150—200 °С, 300—350 °С) и концентрацией кислотных центров Бренстеда (44 мкмоль/г) и более высокой концентрацией кислотных центров Льюиса (73 мкмоль/г) в сравнении с AlSi-SBA-15 (В-центры 15 мкмоль/г, максимумы десорбции при 150—200 °С, 250—300 °С (рис. 2, г); L-центры 39 мкмоль/г). Частично цеолитизированный образец 5 также характеризуется более высоким отношением концентраций кислотных центров Бренстеда к центрам Льюиса ($C_B/C_L = 0,6$) по сравнению с AlSi-SBA-15 ($C_B/C_L = 0,4$), что может быть связано с большей долей атомов Al, находящихся в ТЭ-координации, в образце 5 [20]. Повышение степени цеолитизации до 0,1 (образец 2) приводит к увеличению силы кислотных центров Льюиса в образце (максимум десорбции смещается от 350—400 до 400—450 °С, концентрация 68—73 мкмоль/г). Дальнейшее увеличение степени цеолитизации SBA-15 до 0,40—0,45 (образцы 4, 8) сопровождается повышением силы кислотных центров Бренстеда в этих образцах (максимум десорбции при 350—400 °С, концентрация 43—48 мкмоль/г), а также отношения C_B/C_L (от 0,6 до 0,7). Образцы 4, 8, в отличие от образцов 2, 5 с невысокой степенью цеолитизации, характеризуются наличием не только слабых и сильных кислотных центров Льюиса, но и кислотных центров средней силы (для образца 4 максимум десорбции 250—300 °С, для образца 8 — 300—350 °С). Следовательно, увеличение продолжительности ТПО сухого геля (до 48 ч при 120 °С или до 144 ч при 100 °С) способствует появлению в образцах 4, 8 кислотных центров Льюиса средней силы, которыми могут быть дефекты структуры SBA-15 или кристаллитов ZSM-5 (например, трехкоординированные атомы Al) [21]. Более высокие значения

высокотемпературных максимумов десорбции пиридина с L-центров, чем с В-центров, для образцов 2, 4, 5, 8, AlSi-SBA-15 могут быть обусловлены не большей силой L-центров, а более низкой термостабильностью кислотных центров Бренстеда, которые могут переходить в L-центры в условиях дегидроксилирования при повышенных температурах десорбции (300—450 °С).

Исследование ад(де)сорбции 2,6-ди-*трет*-бутилпиридина (ДТВРy) позволило определить природу, концентрацию и силу кислотных центров, находящихся на поверхности мезопор ММАС и внешней поверхности кристаллитов ZSM-5, а также в микропорах SBA-15 ($D_{\text{микро}} \approx 0,8$ нм), поскольку микропоры ZSM-5 ($D_{\text{микро}} = 0,55$ нм) недоступны для молекул ДТВРy (кинетический диаметр ДТВРy 0,8 нм) [22]. В соответствии с этим методом на поверхности мезопор полученных образцов 2, 4, 5, 8, а также в микропорах стенок каркаса локализованы кислотные центры Бренстеда (16—32 мкмоль/г) и Льюиса. Пространственные ограничения, связанные с присутствием в молекуле ДТВРy третбутильных групп, могут препятствовать взаимодействию ДТВРy с L-центрами, что не позволяет количественно оценить концентрацию кислотных центров Льюиса по этому методу [23]. Цт ZSM-5 с небольшой внешней удельной поверхностью (20 м²/г) характеризуется незначительной концентрацией кислотных центров, доступных для молекул ДТВРy (4 мкмоль/г). Для частично цеолитизированного образца 2 с развитой поверхностью мезопор (280 м²/г) характерны более высокие концентрация и сила кислотных центров Бренстеда (31 мкмоль/г, максимумы десорбции при 200—250 °С и 350—400 °С) и Льюиса (оценка концентрации по интегральной интенсивности полосы поглощения при 1466 см⁻¹, ДТВРy полностью десорбируется при 450 °С) в сравнении с AlSi-SBA-15 (В-центры 26 мкмоль/г, максимумы десорбции при 150—200 °С, 250—300 °С, ДТВРy полностью десорбируется с L-центров при 350 °С). При увеличении степени цеолитизации от 0,1 (образец 2) до 0,4 (образец 8) повышается сила кислотных центров Бренстеда (максимумы десорбции при 250—300 °С, 350—400 °С). Отношение концентраций кислотных центров Бренстеда, определенных по ад(де)сорбции ДТВРy и пиридина («коэффициент доступности»), для образцов 2 и 8 составляет 0,72 и 0,74 соответственно. Это свидетельствует о том, что большинство В-центров в этих образцах, обладающих развитой поверхностью мезопор 275—280 м²/г, доступны для объемных молекул. Частично цеолитизированные образцы 4, 5 с удельной поверхностью мезопор 230—235 м²/г характеризуются несколько меньшей концентрацией

кислотных центров Бренстеда, доступных для молекул ДТВРу (16—22 мкмоль/г), в сравнении с AlSi-SBA-15 (26 мкмоль/г, $S_{\text{мезо}} = 400 \text{ м}^2/\text{г}$), но превосходят ММС по силе этих центров (для образца 4 максимум десорбции ДТВРу при 350—400 °С, для образца 5 — при 300—350 °С, для AlSi-SBA-15 — при 250—300 °С).

Для выявления отличий в кислотности ММАС от механической смеси фаз Цт и ММС экспериментальные значения концентрации кислотных центров средней силы и сильных (максимум десорбции NH_3 , ≥ 300 °С, по ТПДА) частично цеолитизированных образцов 2—5, 8 сопоставлены с соответствующими расчетными величинами, полученными исходя из предположения о присутствии отдельных фаз Цт и ММС в ММАС. Расчетные величины концентрации кислотных центров средней силы и сильных определяли по формуле $C_{\text{расч}} = \alpha_{\text{Цт}} C_{\text{Цт}} + (1 - \alpha_{\text{Цт}}) C_{\text{ММС}}$, где $\alpha_{\text{Цт}}$ — степень цеолитизации ММС; $C_{\text{Цт}}$ — концентрация сильных кислотных центров в Цт (0,36 мкмоль/м²), $C_{\text{ММС}}$ — концентрация кислотных центров средней силы в AlSi-SBA-15 (0,12 мкмоль/м²). Поверхностная концентрация кислотных центров (в мкмоль/м²) в полученных образцах ММАС больше расчетных величины при $\alpha_{\text{Цт}}$ от 0 до 0,25, а при более высокой степени цеолитизации (0,25—0,45) — несколько меньше расчетных величин или соответствует им. Можно предположить, что при относительно низких значениях степени цеолитизации (до 0,25) превышение концентрации кислотных центров над расчетными величинами связано с наличием в образцах ММАС, кроме кристаллитов ZSM-5, также рентгеноаморфных Цт-прекурсоров (ВСЕ Цт), обладающих более высокой концентрацией кислотных центров в сравнении с аморфным каркасом AlSi-SBA-15 [24, 25]. При более высоких степенях цеолитизации (0,25—0,45) заниженные значения поверхностной концентрации кислотных центров в образцах ММАС в сравнении с расчетными величинами могут быть связаны с более высокой дисперсностью (меньшим размером) кристаллов Цт в образцах ММАС (табл. 1) относительно образца сравнения — Цт ZSM-5 (средний размер ~1,5 мкм). Отличия в значениях максимумов термодесорбции пиридина с кислотных центров Бренстеда для образцов 2, 5 от ZSM-5 и AlSi-SBA-15 (рис. 2, б—г, в частности, наличие максимумов десорбции пиридина с этих центров при 300—350 °С для ММАС, которые отсутствуют для образцов сравнения) также указывают на неаддитивность характеристик кислотности ММАС и могут свидетельствовать о наличии рентгеноаморфных прекурсоров Цт в образцах с низкой степенью цеолитизации.

Таким образом, методом конверсии сухого геля темплатосодержащего мезопористого молекулярного сита SBA-15 в присутствии тетрапропиламмоний гидроксида ($\text{TPAOH}/\text{Si} = 0,07\text{—}0,1$) при относительно низкой температуре термодесорбции (100—120 °С) получены частично цеолитизированные микро-мезопористые алюмосиликаты SBA-15/ZSM-5. Полученные алюмосиликаты обладают гексагонально упорядоченной мезоструктурой, характеризуются развитой поверхностью и мезопористостью, содержат кислотные центры Бренстеда и Льюиса, концентрация и сила которых больше, чем у AlSi-SBA-15. Снижение температуры термодесорбции сухого геля до 100 °С позволяет получать частично цеолитизированные алюмосиликаты с более высокой концентрацией кислотных центров на поверхности мезопор в сравнении с алюмосиликатами, полученными при 120 °С. Неаддитивность характеристик кислотности микро-мезопористых алюмосиликатов с невысокой степенью цеолитизации (0,05—0,2) указывает на присутствие в них, кроме кристаллитов, также прекурсоров ZSM-5.

Литература

1. Na K., Somorjai G. A. // Catal. Lett. — 2015. — **145**, N 1. — P. 193—213.
2. Schwiager W., Machoke A. G., Weissenberger T. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2016. — **45**, N 12. — P. 3353—3376.
3. Serrano D. P., Escola J. M., Pizarro P. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**, N 9. — P. 4004—4035.
4. Habib S., Launay F., Springuel-Huet M. A. et al. // J. Porous Mater. — 2009. — **16**, N 3. — P. 349—359.
5. Kloetstra K. R., Jansen J. C. // Chem. Commun. — 1997. — N 23. — P. 2281—2282.
6. Pashkova V., Wloch E., Mikolajczyk A. et al. // Catal. Lett. — 2009. — **128**, N 1/2. — P. 64—71.
7. Шербань Н. Д., Ильин В. Г. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 6. — С. 331—349. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **51**, N 6. — P. 339—357 (Engl. Transl.)].
8. Wang J., Vinu A., Coppens M.-O. // J. Mater. Chem. — 2007. — **17**, N 40. — P. 4265—4273.
9. Habib S., Launay F., Springuel-Huet M.-A. et al. // New J. Chem. — 2006. — **30**, N 8. — P. 1163—1170.
10. Zhao D., Feng J., Huo Q. et al. // Science. — 1998. — **279**, N 5350. — P. 548—552.
11. Jin H., Bismillah Ansari M., Park S.-E. // Chem. Commun. — 2011. — **47**, N 26. — P. 7482—7484.
12. Wu S., Han Y., Zou Y. C. et al. // Chem. Mater. — 2004. — **16**, N 3. — P. 486—492.
13. Hu S., Shan J., Zhang Q. et al. // Appl. Catal. A. — 2012. — **445/446**. — P. 215—220.
14. Emeis C. A. // J. Catal. — 1993. — **141**, N 2. — P. 347—354.
15. Serrano D. P., Garcia R. A., Vicente G. et al. // J. Catal. — 2011. — **279**, N 2. — P. 366—380.

16. Jo C., Ryo R., Žilková N. et al. // Catal. Sci. Technol. — 2013. — 3, N 8. — P. 2119—2129.
17. Kirschhock C. E. A., Ravishankar R., Verspeurt F. et al. // J. Phys. Chem. B. — 1999. — 103, N 24. — P. 4965—4971.
18. Yue M. B., Sun L. B., Zhuang T. T. et al. // J. Mater. Chem. — 2008. — 18, N 17. — P. 2044—2050.
19. Лысенко Н. Д., Ильїн В. Г., Яремов П. С. // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — 47, № 4. — С. 246—251. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — 47, N 4. — P. 257—263 (Engl. Transl.)].
20. Barakov R., Shcherban N., Yaremov P. et al. // J. Porous Mater. — 2016. — 23, N 6. — P. 1619—1632.
21. Habib S., Launay F., El Zakhem H. et al. // Mater. Res. Bull. — 2013. — 48, N 3. — P. 1288—1295.
22. Kim K., Ryo R., Jang H.-D., Choi M. // J. Catal. — 2012. — 288. — P. 115—123.
23. Knözinger H. // Elementary reaction steps in heterogeneous catalysis / Eds. R. W. Joyner, R. A. van Santen. — Dordrecht : Springer Netherlands, 1993. — Vol. 398. — P. 267—285.
24. Torozova A., Mäki-Arvela P., Shcherban N. D. et al. // Catal. Struct. React. — 2015. — 1, N 3. — P. 146—154.
25. Barakov R., Shcherban N., Yaremov P. et al. // J. Mater. Sci. — 2016. — 51, N 8. — P. 4002—4020.

Поступила в редакцию 6 февраля 2017 г.

Вплив умов цеолітизації SBA-15 на структурно-сорбційні та кислотні властивості мікро-мезопористих алюмосилікатів SBA-15/ZSM-5

Р. Ю. Бараков, Н. Д. Щербань, П. С. Яремов, С. М. Филоненко, В. В. Цырина, В. Г. Ильїн

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: barakovchem07@rambler.ru

Конверсією сухого гелю темплатвмісного SBA-15 у присутності тетрапропіламоній гідроксиду одержано частково цеолітизовані мікро-мезопористі алюмосилікати SBA-15/ZSM-5, що мають гексагонально впорядковану мезоструктуру, розвинену поверхню та мезопористість, концентрація та сила кислотних центрів Бренстеда та Льюїса яких вище, ніж у AlSi-SBA-15. Формування в зразках з низьким ступенем цеолітизації кислотних центрів Бренстеда середньої сили пов'язано з присутністю в одержаних алюмосилікатах, крім кристалітів, також прекурсорів ZSM-5.

Ключові слова: мікро-мезопористий алюмосилікат, SBA-15/ZSM-5, конверсія сухого гелю, часткова цеолітизація, пористість, кислотність.

Influence of SBA-15 Zeolitization Conditions on Structural, Sorption, and Acidic Properties of Micro-Mesopores Aluminosilicates SBA-15/ZSM-5

R. Yu. Barakov, N. D. Shcherban, P. S. Yaremov, S. M. Filonenko, V. V. Tsyryna, V. G. Ilyin

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: barakovchem07@rambler.ru

Partially zeolitized micro-mesoporous aluminosilicates SBA-15/ZSM-5 possessing hexagonally ordered mesostructure, developed mesoporosity and surface area were obtained by the methods of dry gel conversion of template-containing SBA-15 in the presence of tetrapropylammonium hydroxide. Concentration and strength of Brønsted and Lewis acid sites for obtained aluminosilicates are higher than for AlSi-SBA-15. The formation of medium strength Brønsted acid sites in the samples with low degree of zeolitization is associated with the presence of ZSM-5 precursors in addition to crystallites in the obtained aluminosilicates.

Key words: micro-mesoporous aluminosilicate, SBA-15/ZSM-5, dry gel conversion, partial zeolitization, porosity, acidity.