

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Тябликов Игорь Александрович**

**Синтез и физико-химические свойства титаносиликата со  
структурой MFI как катализатора эпоксидирования алкенов**

02.00.04 – Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Б.В. Романовский

Москва – 2019

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>9</b>
1.1 Общая характеристика титаносодержащих цеолитов.....	9
1.2 Синтез титаносодержащих цеолитов.....	10
<u>1.2.1 Прекурсоры для синтеза титаносиликатов.....</u>	<u>11</u>
<u>1.2.2 Темплат для синтеза титаносиликатов.....</u>	<u>15</u>
<u>1.2.3 Механизм синтеза титаносиликатов.....</u>	<u>18</u>
1.3 Методы исследования и физико-химические характеристики титаносодержащих цеолитов.....	21
<u>1.3.1 Рентгенофазовый анализ.....</u>	<u>21</u>
<u>1.3.2 Адсорбционные измерения.....</u>	<u>24</u>
<u>1.3.3 Термогравиметрический анализ.....</u>	<u>25</u>
<u>1.3.4 Электронная спектроскопия.....</u>	<u>26</u>
<u>1.3.5 Сканирующая электронная микроскопия.....</u>	<u>27</u>
<u>1.3.6 Просвечивающая электронная микроскопия.....</u>	<u>28</u>
<u>1.3.7 Инфракрасная спектроскопия.....</u>	<u>29</u>
1.4 Каталитические свойства титаносодержащих цеолитов.....	33
<u>1.4.1 Эпоксидирование алкенов.....</u>	<u>33</u>
<u>1.4.2 Механизм эпоксидирования.....</u>	<u>35</u>
<u>1.4.3 Кинетика эпоксидирования.....</u>	<u>36</u>
<u>1.4.4 Активные центры титаносиликатов.....</u>	<u>36</u>
1.5 Массоперенос в пористых материалах.....	41
<u>1.5.1 Диффузия в цеолитных молекулярных ситах.....</u>	<u>42</u>
<u>1.5.2 Диффузия в титаносодержащих цеолитах.....</u>	<u>44</u>
1.6 Выбор направлений исследования.....	47
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>49</b>

2.1	Использованные реагенты.....	49
2.2	Синтез титаносиликатов.....	50
2.3	Методы исследования образцов титаносиликатов.....	53
2.4	Каталитический эксперимент.....	54
<b>3.</b>	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>57</b>
3.1	Кристаллизация титаносиликата из синтез-геля I.....	57
3.2	Кристаллизация титаносиликата из синтез-геля II.....	67
3.3	Кристаллизация титаносиликата в присутствии фторорганических ПАВ и HF.....	79
3.4	Структурные и внеструктурные атомы Ti как каталитически активные центры.....	89
3.5	Диффузионное торможение при окислении алкенов C6+ на титаносиликатах.....	90
<b>4.</b>	<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>97</b>
<b>5.</b>	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>98</b>

# ВВЕДЕНИЕ

## Актуальность работы

Цеолиты благодаря разнообразию их структур, термостабильности и кислотоустойчивости, а также молекулярно-ситовым свойствам, обеспечивающим их высокую селективность, зарекомендовали себя как эффективные катализаторы широкого круга химических реакций. Цеолитные катализаторы являются основными в многотоннажных промышленных процессах нефтепереработки и нефтехимии. В последнее время особое внимание исследователей уделяется процессам, катализируемым гетерозамещенными цеолитами, в том числе – титаносиликатами.

Титаносиликаты используют в жидкофазных промышленных окислительных процессах с пероксидом водорода как окислителем. Одним из первых процессов, где был применен этот катализатор, было эпоксидирование пропилена. Позднее предпринимались попытки использовать титаносиликаты для окисления более крупных молекул. Однако при этом в микропористой системе титаносиликатов возникали существенные диффузионные ограничения, приводящие к снижению эффективности таких катализаторов.

Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется синтезу титаносиликатных цеолитов с малым размером частиц, что позволяет заметно уменьшить влияние процессов массопереноса на скорость каталитических процессов. При этом важно подобрать размер частиц таким образом, чтобы это, с одной стороны, позволило бы избежать проблем с затрудненной диффузией реагентов в тонких порах, а, с другой стороны, не повлияло на каталитическую активность, например, когда при уменьшении размера частиц значительная часть центров оказывается не в порах, а на поверхности кристаллов. Для того, чтобы обеспечить эти условия, необходимо иметь четкие представления о внутридиффузионной области макрокинетики каталитической реакции.

Указанные выше обстоятельства определяют актуальность настоящей работы,

которая направлена на установление связи между физико-химическими свойствами титаносиликатных катализаторов и их активностью в реакциях эпокси́дирования непредельных соединений.

### **Цели и задачи работы**

Целью диссертационной работы являлась разработка методов синтеза титаносиликатных катализаторов со структурой MFI с различным размером и морфологией частиц и установление связи характеристик полученных образцов и их каталитической активности в реакции эпокси́дирования алкенов.

Задачи работы состояли в следующем:

1. Установить, как влияют условия синтеза на кристалличность, морфологию частиц и координационное окружение титана в титаносиликатах;
2. Установить, как зависит реакционная способность катализаторов от типа активных центров и от морфологии частиц;
3. Разработать методику синтеза, позволяющую получать частицы титаносиликатов с различным размером и морфологией;
4. Разработать метод определения коэффициентов диффузии реагентов в порах титаносиликатов в условиях реакции жидкофазного эпокси́дирования.

### **Объект и предмет исследования**

Объектом исследования является титаносодержащий цеолит со структурой MFI. Предмет исследования – физико-химические и каталитические свойства данного титаносодержащего цеолита.

### **Научная новизна**

Разработаны методы синтеза титаносодержащего цеолита со структурой MFI и в широком интервале размера частиц - от 0,05 до 30 мкм. Установлено влияние состава синтез-геля, температуры и времени гидротермального синтеза на кристалличность и морфологию кристаллов, а также координационное состояние атомов Ti в титаносиликатных катализаторах. Впервые использованы

фторсодержащие ПАВ структуро-направляющие добавки при синтезе нанопластинок титаносиликата.

При эпоксидировании пропилена пероксидом водорода установлена связь типа активного центра - структурные или внеструктурные атомы Ti - с каталитической активностью титаносодержащего цеолита; показано, что внеструктурный титан в составе TiO<sub>2</sub> ведет только побочную реакцию разложения окислительного агента -H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Установлено влияние размера частиц титаносиликатного катализатора на скорость реакции окисления гексена-1, 3-этилгептена-3 и циклогексена. Предложен метод расчета коэффициентов диффузии этих субстратов при их жидкофазном эпоксидировании в микропорах титаносиликатных частиц различной морфологии.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Увеличение размера получаемых кристаллов титаносиликатов, а также повышение степени встраивания атомов титана в структуру цеолита может быть достигнуто путем повышения как температуры синтеза, так и его длительности.

2. При синтезе титаносиликатов со структурой MFI снижение pH исходного раствора путем внесения в него карбоната аммония приводит к изменению механизма синтеза с жидкофазного на твердофазный.

3. Внесение фторсодержащих ПАВ в синтетический раствор позволяет получать титаносиликатные катализаторы в виде нанопластинок.

4. Варьирование условий реакции эпоксидирования, а также размера и формы частиц титаносиликатных катализаторов при сохранении прочих физико-химических характеристик, позволяет рассчитать коэффициенты диффузии гексена-1, 3-этилгептена-3 и циклогексена в порах при протекании в них жидкофазной реакции.

### **Практическая значимость**

Полученные в диссертационной работе экспериментальные данные и установленный на их основе механизм формирования материалов могут быть

использованы при прогнозировании каталитических свойств цеолитных систем и создании научных основ приготовления катализаторов для различных процессов нефтехимии. На основании проведенного исследования предложены методы синтеза титаносиликатных катализаторов, позволяющие избежать диффузионных ограничений при эпоксицировании крупных молекул. Предложен метод синтеза нанопластинок титаносиликата с использованием фторсодержащего модификатора – перфторнонановой кислоты.

### **Теоретическая значимость**

Полученные в работе закономерности синтеза титаносиликатов позволяют прогнозировать свойства катализаторов путем подбора условий синтеза под конкретную задачу. Впервые показана возможность синтеза нанопластинок цеолитов с применением фторсодержащих ПАВ, что может быть использовано для уменьшения диффузионных ограничений в молекулярно-ситовом катализе. Каталитические свойства синтезированных образцов можно прогнозировать, основываясь только на данных об их морфологии, кристалличности и состоянии активных центров, а также величинах коэффициентов диффузии.

### **Личный вклад автора**

В диссертационной работе представлены результаты исследований, выполненных автором в лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии Химического факультета МГУ. Личный вклад автора заключается в сборе, систематизации и анализе литературных данных по тематике диссертационной работы, планировании, подготовке и проведении экспериментов, включая разработку синтетических подходов к получению образцов титаносиликатов с различным содержанием титана, а также различающихся размером и морфологией частиц, экспериментальное исследование *ex situ* механизма гидротермального синтеза титаносиликатов комплексом физико-химических методов совместно с соавторами, изучение состояния титана в полученных титаносиликатах, исследовании каталитической активности образцов в реакциях эпоксицирования

олефинов, а также в разработке метода для расчета коэффициентов диффузии. Диссертантом совместно с научным руководителем и соавторами обобщены результаты исследований, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме работы.

### **Апробация работы и публикации**

Материалы диссертации отражены в 6 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также три стендовых доклада на всероссийских и международных конференциях: 7-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2015), 13<sup>th</sup> European Congress on Catalysis (Firenze, 2017), 1<sup>st</sup> International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (Budapest, 2018).

# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Общая характеристика титаносодержащих цеолитов

Титаносиликат со структурой MFI (TS-1) был впервые синтезирован в 1983 году группой ученых под руководством Тарамазо [1]. Структура этого титаносодержащего цеолита, который принято обозначать как TS-1, изображена на рис. 1.1.

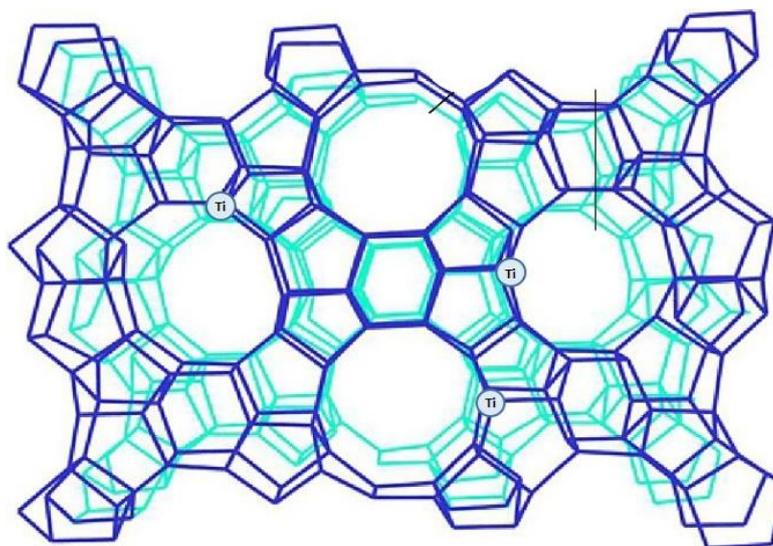


Рис. 1.1. Титаносиликат со структурой MFI.

Этот цеолит обладает трехмерной пористой структурой. Размер пор титаносиликата TS-1 составляет  $5.1 \times 5.5$  и  $5.3 \times 5.6$ . Атомы титана в его структуре изоморфно замещают атомы кремния. Благодаря встраиванию атомов титана инертная структура силиката приобретает способность катализировать окислительные реакции с участием пероксида водорода в качестве окислителя (рис. 1.2).

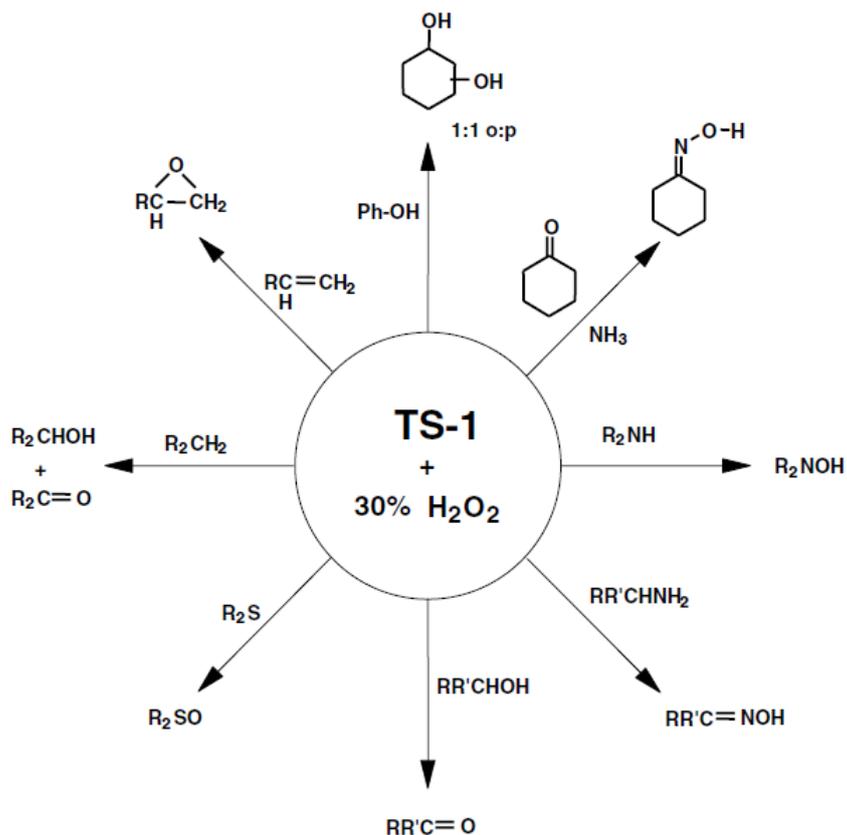


Рис. 1.2. Каталитические реакции на титаносиликатах [2].

Наиболее важный промышленный процесс с применением TS-1 в качестве катализатора – это эпексидирование пропилена [3-11]. По разным оценкам, мировые мощности по производству эпексида пропилена в настоящее время составляют 10-12 млн. тонн в год, при этом большую долю в структуре производства этого важного полупродукта занимают каталитические процессы на титаносиликатах. Кроме того, разрабатываются также и другие окислительные процессы на базе TS-1, в том числе аммоксидирование циклогексанона [12-15], гидроксидирование фенола [16-20]. Все эти факторы обеспечивают повышенный интерес к титаносиликатным катализаторам и стимулируют научные исследования и технологические разработки, касающиеся синтеза титаносиликатов и их физико-химических свойств.

## 1.2 Синтез титаносодержащих цеолитов

В литературе описаны различные способы синтеза цеолитов –

гидротермальный [2, 21-28], микроволновой [29,30], синтез из сухого геля [31-33], синтез с использованием ионных жидкостей [34], битемпературный [35-36] и др. Среди них наибольшее распространение получил именно гидротермальный синтез, поскольку он позволяет синтезировать цеолитные материалы высокого качества, и в отличие от синтеза микроволнового и синтеза в среде ионных жидкостей легко масштабируется при разработке промышленных технологий получения цеолитных материалов. Рассмотрим гидротермальный синтез подробнее.

### 1.2.1 Препараторы для синтеза титаносиликатов

Схема «классического» гидротермального синтеза цеолитов изображена на рис.1.3. Реагенты, содержащие кремний, алюминий или другой металл растворяют в водном растворе темплат. Раствор нагревается до высоких температур и затем после некоторого индукционного периода начинает формироваться кристаллическая структура цеолита. Полученный материал фильтруют, промывают, а затем отжигают для удаления темплат.

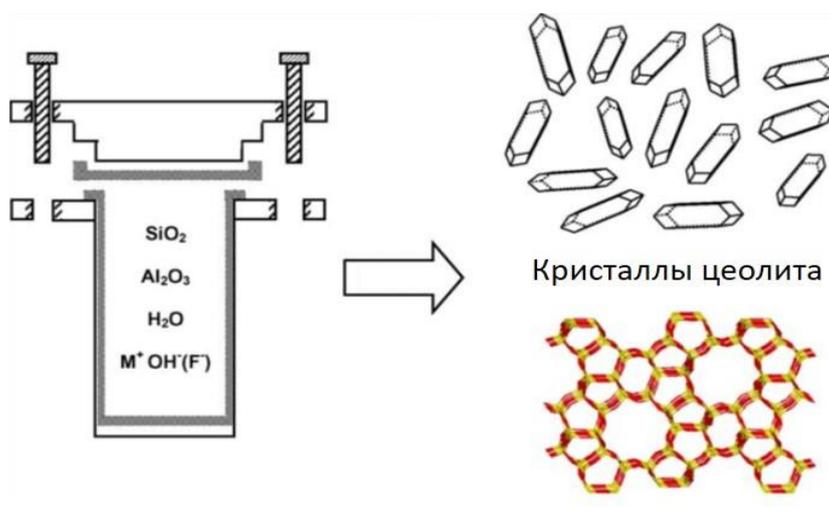


Рис.1.3. Иллюстрация процесса гидротермального синтеза цеолитов [22].

Чтобы получить структуру с изоморфным замещением кремния на титан, авторы [1] проводили гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) и тетраэтилортотитаната (ТЭОТ) в растворе гидроксида тетрапропиламмония (ТПАОН).

В литературе состав реакционной смеси, кристаллизующейся в

титаносиликат, обычно отображается формулой:  $1\text{SiO}_2:x\text{TiO}_2:y(\text{темплат}):z\text{H}_2\text{O}$ , где  $x \leq 0,05; 0,1y \leq 2; 20 \leq z \leq 200$ . Кристаллизацию проводят в гидротермальных условиях в автоклавах при температурах от 150 до 180 °С в течение 24-168 час.

В работах в качестве факторов, определяющих результаты синтеза рассмотрены источники кремния и титана, концентрация титана в реакционной смеси, тип темплата, а также различные минерализующие добавки.

В работе [1] в качестве источника кремния использовались ТЭОС и коллоидная форма диоксида кремния в виде золя кремневой кислоты (Ludox). В более поздних работах использовался также аэросил с размером частиц 0,03-0,04 мкм [37].

Использование каждого из источников кремния имеет свои достоинства и недостатки. В случае ТЭОС проблема связана с разными скоростями гидролиза алкоксидов кремния и титана в щелочной среде. Бутоксид же титана моментально гидролизуеться при комнатной температуре, из-за чего уже на стадии формирования синтез-геля образуется диоксид. В работе [38] авторы сначала проводили гидролиз ТЭОС в растворе гидроксида тетрапропиламмония, выступающего в роли темплата, после чего вносили в смесь раствор тетрабутилортотитаната в изопропанол. В результате обеспечивается полное встраивание титана в решетку цеолита, при этом образование примесей диоксида титана не наблюдалось.

Для коллоидного кремнезема наблюдается неполное превращение  $\text{SiO}_2$ . В результате полученный титаносиликат загрязнен аморфным диоксидом кремния, что негативно сказывается на его каталитических свойствах.

Авторы [39] в качестве источника кремния использовали аэросил. Для этого предварительно аэросил был растворен в ТРАОН, после чего в смесь вносился бутоксид титана. Альтернативный метод синтеза был основан на параллельном растворении кремнезема и гидролизе тетраэтилортотитаната в охлажденном растворе темплата. В табл. 1.1 представлены обобщенные данные по влиянию источника кремния на свойства получаемого титаносиликата.

Таблица 1.1. Свойства титаносиликатов, полученных из разных источников кремния.

Источник SiO <sub>2</sub>	Si/Ti, моль/моль		Морфология кристаллов	Размер кристаллов, мкм	Источник
	в геле	в продукте			
ТЭОС	33	32	срошенные шестигранные призмы	0,4	[1, 38]
Коллоид н. SiO <sub>2</sub>	33	68	срошенные шестигранные призмы	16-18	[37]
Аэросил	33	50	изолированные вытянутые шестигранные призмы	40-50	[39]

Сопоставление данных табл. 1.1 по химическому составу полученных продуктов для различных источников кремния показывает, что в случае ТЭОС удается добиться максимального использования кремния и титана в синтезируемом образце, поскольку соотношение Si/Ti в исходном геле и в продукте одинаковы.

При использовании иных источников кремния продукты синтеза содержат меньше титана, чем было в исходном геле, таким образом часть титана остается в жидкой фазе после синтеза, однако в литературе этот эффект не объясняется.

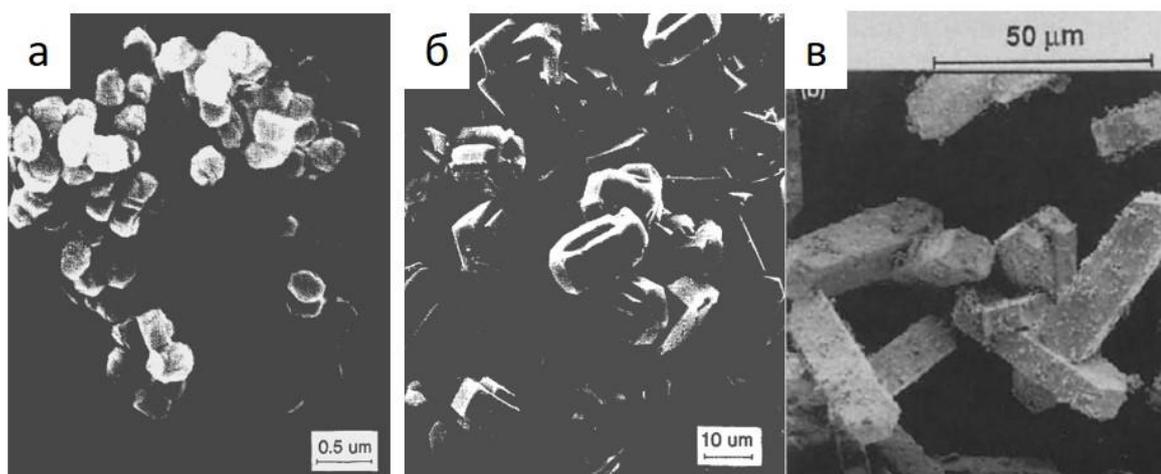


Рис.1.4. Микрофотографии СЭМ титаносиликатов, полученных с использованием разных источников кремния: а – ТЭОС [38], б – коллоидный раствор SiO<sub>2</sub> [37], в – аэросил [39].

Кроме химического состава, источник кремния влияет на морфологию кристаллов, и чем выше дисперсность исходного SiO<sub>2</sub>, тем меньше размер кристаллов. Так, при использовании ТЭОС (рис.1.4) удается получить частицы размером около 0,5 мкм, в то время как использование аэросила дает очень большие кристаллы длиной свыше 50 мкм.

В литературе также описано несколько методов синтеза, основанных на применении различных источников титана. В табл. 1.2 представлены характеристики цеолитов, полученных по этим методикам.

Таблица 1.2. Свойства титаносиликатов, полученных из разных источников титана.

Источник Ti	Si/Ti, моль/моль		Размер кристаллов, мкм	Источник
	в геле	в прод.		
Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	33	32	0,4	[1]
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	25	28	0,3-0,5	[1]
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	33	-	5	[40]
TiF <sub>3</sub>	-	-	35-50	[41]
TiF <sub>4</sub>	30	45	0,3-0,5	[42]

Свойства образцов, полученных с использованием алкоксидов титана, близки. Однако независимо от длины углеводородного радикала в молекуле, эти материалы характеризуются очень низкой устойчивостью в водных средах, и синтез с участием алкоксида, как было показано выше, требует специальных приемов синтеза.

В работе [40] в качестве источника титана использовали пероксотитанат тетрапропиламмония, полученный при растворении диоксида титана в водном растворе, содержащем ТРАОН и перекись водорода. Авторам удалось получить высококристаллические образцы титаносиликатов с размер кристаллов порядка 4 мкм.

Авторы [41-43] использовали хлориды и фториды титана при получении цеолита TS-1. В случае использования TiCl<sub>3</sub> было обнаружено, что титан практически не встраивается в кристаллическую матрицу. Напротив, применение TiF<sub>3</sub> позволило получить высококристаллический титаносиликат с крупными

кристаллами – порядка 50 мкм. Между тем, активность полученных катализаторов оказалась значительно ниже, чем у их мелкокристаллических аналогов.

В работе [41] показана возможность синтеза титаносиликата с использованием тетрафторида титана в воде, и при этом в полученных образцах не было обнаружено даже следов диоксида титана. Однако инертность этого соединения не позволяет достичь высоких выходов целевого продукта: только 50% титана, внесенного в реакционную смесь, встраивалось в кристаллическую решетку.

В более поздних работах [44-48] при синтезе титаносиликатов сначала проводили реакцию алкоксидов титана с пероксидом водорода, а затем полученный раствор, содержащий пероксокомплексы титана, вносили в смесь ТЭОС и ТРАОН. Такая методика позволяет избежать образования диоксида титана при гидролизе алкоксида. Кроме того, пероксокомплексы стабилизируют титан в мономерном состоянии, что обеспечивает его равномерное распределение по получаемому таким образом синтез-гелю, далее подвергающемуся кристаллизации в титаносодержащий цеолит.

### 1.2.2 Темплат для синтеза титаносиликатов

Темплат выполняет структурообразующую роль при синтезе цеолитов. Структурообразующее действие темплата основано на его взаимодействии с синтез-гелем и формирующейся структурой, которое может быть как дисперсионным, так и электростатическим [49-51].

Авторы [49], используя различные темплаты – бромиды тетраметиламмония (ТМА), тетраэтиламмония(ТЕА), тетрапропиламмония(ТРА), обнаружили, что тип темплата заметно влияет на селективность образования различных "строительных блоков" при формировании синтез-геля.

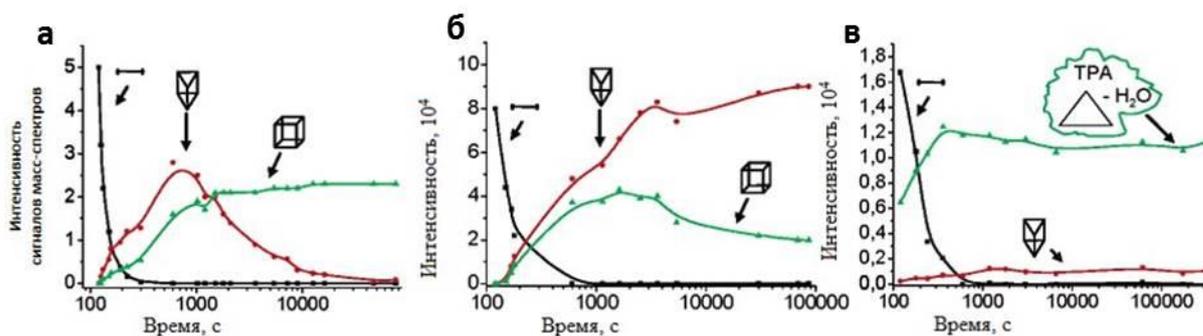


Рис. 1.5. Кинетика образования различных строительных блоков в присутствии темплатов: а - ТМА б- ТЕА, в –ТРА [49].

Так, при использовании тетраметиламмония преимущественно образуются кубические кремнистые структуры, тетраэтиламмония – тригональные призмы, а тетрапропиламмония – треугольники. Таким образом, было показано, что темплат влияет на синтез уже на стадии формирования синтез-геля.

Размер темплата определяет не только размер пор, но и силу электростатического взаимодействия темплата с синтез-гелем: чем меньше размер гидрофобных алкильных групп темплата, тем оно сильнее. Кулоновские взаимодействия важны для синтеза цеолита, поскольку благодаря им отрицательно заряженные полимерные кремнистые кислоты, образующиеся при гидролизе ТЭОС, координируются вокруг молекулы темплата. Размер пор и их структура определяются длиной углеводородного фрагмента.

В процессе кристаллизации каналы цеолита деформируют темплат, изменяя длины связей и валентные углы в его молекуле. Таким образом, сам цеолит воздействует на темплат так, чтобы энергия их дисперсионного взаимодействия была максимальной. Авторы [50] для различных структурных типов цеолитов с помощью расчетных методов определяли оптимальный темплат для каждого из них. Хотя условие максимальной энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий лучше всего выполнялось для пары MFI/ТБАОН, когда длинные алкильные "хвосты" тетрабутиламмоний гидроксида не позволяют формировать структуру MFI вокруг молекул этого темплата, поэтому для его синтеза используется ТПАОН. Таким образом, при выборе темплата важен некоторый баланс между энергией электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Все перечисленные выше факторы определяют выбор темплата для синтеза

определенной цеолитной структуры.

В первой работе, посвященной синтезу TS-1, в качестве структурообразующего агента использовался гидроксид тетрапропиламмония (ТПАОН) – традиционный темплат для синтеза цеолитов со структурой MFI. Кроме темплатирующей функции, этот темплат создает щелочную среду, необходимую для кристаллизации цеолита. В более поздних работах для синтеза TS-1 использовались и другие темплаты (табл. 1.3).

Таблица.1.3. Свойства TS-1, полученных в присутствии различных темплатов.

Темплат	Si/Ti, моль/моль	Размер кристаллов, мкм	Источник
ТПАОН	35	2	[1]
ТРАBr/гексаметилендиамин	24	5	[52]
ТРАBr/NH <sub>4</sub> OH	33	5	[53]
ТРАBr/н-бутиламин	33	2-3	[54]
ТРАBr/триэтаноламин	33	12	[55]

Авторы [52] использовали тетрапропиламмоний бромид в качестве темплата, при этом необходимый щелочной pH среды создавался за счет внесения в реакционную смесь гидроксида аммония гексаметилендиамина. Кроме того, в литературе показана возможность использования этилендиамина, диэтиламина, ТВАОН и ТЕАОН. При этом использование различных аминов не оказывало заметного влияния на химический состав титаносиликатов (табл.1.3).

В ИК-спектрах всех синтезированных материалов присутствовали полосы 550 и 960 см<sup>-1</sup>, что косвенно подтверждало факт образования кристаллической структуры TS-1 и встраивания титана в тетраэдрические позиции каркаса. При использовании триэтанолamina [55] в качестве основания, интенсивности указанных полос ниже, чем у других образцов. По мнению этих авторов, причина невысокой кристалличности заключается в том, что триэтаноламин образует стабильный комплекс с ионами Ti<sup>+4</sup>, что препятствует встраиванию титана в решетку и влияет на кристалличность титаносиликата.

Авторы [53] в качестве основания использовали водный раствор аммиака. При этом отношение Si/Ti в реакционной смеси, время кристаллизации и температура

кристаллизации существенно влияли на свойства образующегося титаносиликата. Отношение Si/Ti в исходном геле и кристаллическом продукте оказались практически равными, что говорит о количественном встраивании титана в решетку. Использование аммиака приводило к заметному увеличению размеров кристаллов TS-1.

Авторы [54] использовали различные органические основания как регулятор pH. Предполагалось, что они могут обладать структурообразующими свойствами и, таким образом, конкурировать с TPAVr. Так, в системе TPAVr/н-бутиламин концентрация основания была увеличена на порядок по сравнению со стандартными условиями. На ЯМР-спектрах свежесинтезированных образцов TS-1, полученных в системах с разным содержанием н-бутиламина, авторами были зафиксированы только сигналы, соответствующие TPAVr, а сигналов н-бутиламина обнаружено не было. Таким образом, кристаллическая структура TS-1 заполнена только TPAVr, амин же после кристаллизации остается в жидкой фазе, т.е. конкурентного структурообразования не происходило.

Авторы [37] варьировали концентрацию TPAVr в реакционной смеси. Их исследование показало, что TS-1 с высокой степенью кристалличности может быть получен только при мольном отношении  $TPA/SiO_2 \geq 0,05$  в реакционной смеси. При уменьшении содержания темплат количество титана, встроенного в титаносиликат, резко снижается.

### 1.2.3. Механизм синтеза цеолитных материалов

Исследованию механизма синтеза цеолитных материалов посвящено значительное количество работ [56-64]. В них выделяется несколько стадий образования цеолита в ходе синтеза. Первая стадия – образование первичного геля как результата гидролиза алкоксидов кремния, либо растворения оксидов кремния в щелочной среде. Затем после помещения в автоклав и нагрева происходит образование вторичного геля. На этой стадии в растворе формируются структурные блоки – материал для будущего цеолита.

Далее в зависимости от механизма синтез может протекать по-разному. В

литературе выделяют два механизма – жидкофазный и твердофазный. В случае жидкофазного механизма после образования зародышей в жидкой («liquid-solid») фазе идет стадия роста кристаллов. Для твердофазного механизма («solid-solid») зародыши формируются в твердой фазе вторичного геля (рис. 1.6), а стадия роста кристаллов протекает как ориентация вторичного геля вокруг зародышей с образованием кристаллов. При этом открытым остается вопрос о механизме транспорта «строительного материала» к зародышам. Возможно, массоперенос происходит через частичное растворение частиц геля.

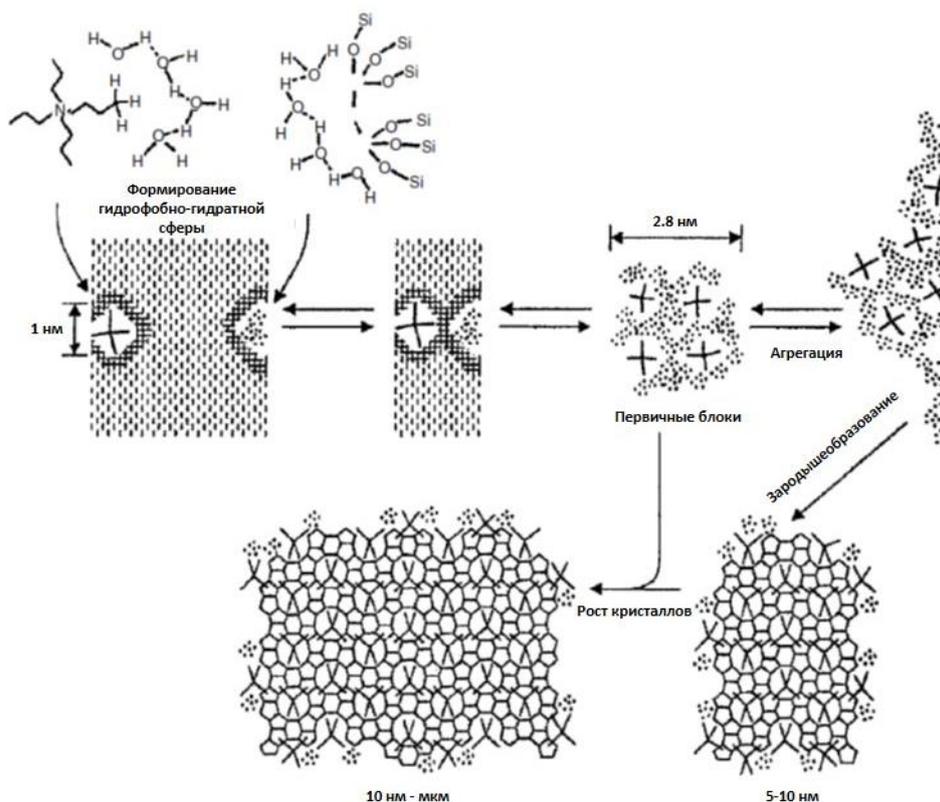


Рис. 1.6. Иллюстрация механизма синтеза цеолита [5].

Описанные выше механизмы, несмотря на свои различия, состоят из одинаковых ключевых стадий, таких как формирование вторичного геля, зародышеобразование, рост кристаллов и др. Различия между описанными механизмами определяются той средой, в которой протекают эти стадии. Если зародышеобразование происходит в твердой фазе, а кристалл растет за счет перестройки твердого геля вокруг зародыша, то механизм относят к «твердофазному». Когда зародыш формируется в жидкой среде, а «строительный

материал» поступает из раствора, то механизм - жидкофазный.

Для синтеза титаносиликатов в литературе описаны оба механизма. В работе [65] титаносиликат TS-2 был получен за счет твердофазного превращения (Рис. 1.7).

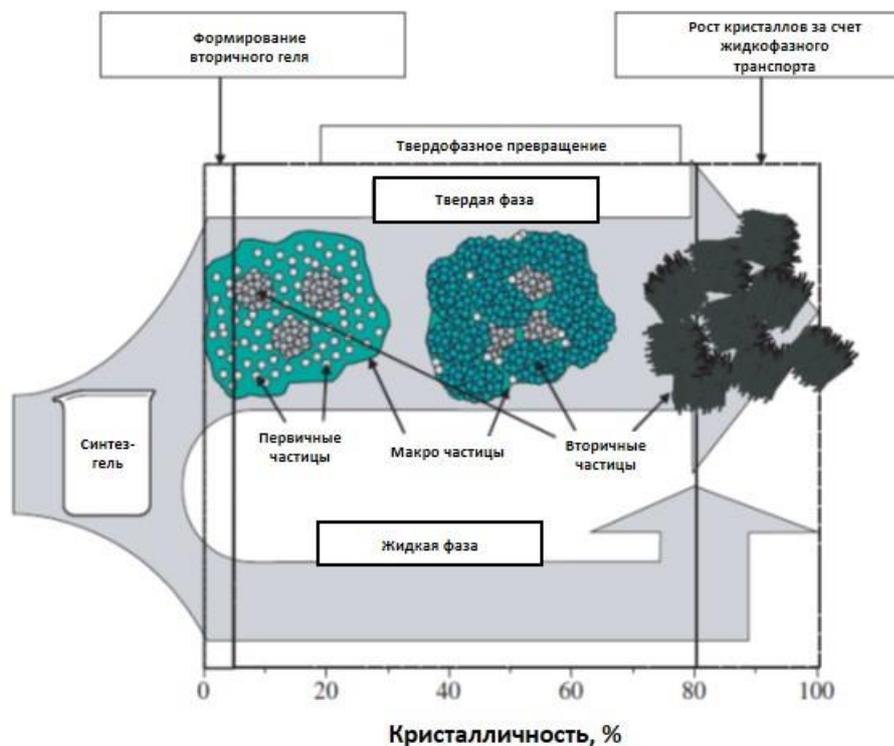


Рис. 1.7. Схема твердофазного механизма синтеза титаносиликата TS-2 [65].

Длительность синтеза составила 40 час. при температуре 170 °С. Авторы зафиксировали стадии образования вторичного геля и затем формирование кристаллитов. Рост кристаллов они объясняли жидкофазным транспортом строительного материала.

В работе [66] показано, что переход от жидкофазного механизма синтеза к твердофазному происходит за счет критического снижения pH с 12 до 11. При этом авторы в случае твердофазного механизма получили титаносиликат с большим содержанием титана, чем в случае жидкофазного синтеза.

Понимание механизма синтеза цеолита и факторов, его определяющих, позволяет получать продукт с заданными функциональными свойствами. Варьирование условий синтеза и, следовательно, воздействие на его механизм позволяет также оптимизировать сам процесс синтеза, снизить затраты, а также

улучшить качество получаемых продуктов.

Синтез титаносиликатов широко изучен в литературе, выявлены основные синтетические закономерности, оптимальные реагенты. При этом литературные источники расходятся в вопросе о количестве титана, который может быть введен в цеолитную структуру, остается открытым вопрос о том как механизм синтеза влияет на свойства получаемого продукта.

### **1.3 Методы исследования и физико-химические характеристики титаносодержащих цеолитов**

Исследование физико-химических свойств катализаторов позволяет выявлять взаимосвязи между условиями синтеза и каталитической активностью полученных образцов. Понимание этих взаимосвязей позволяет подбирать условия синтеза для получения оптимальных катализаторов. В связи с этим в данном разделе будут рассмотрены основные физико-химические методы, позволяющие исследовать не только состояние переходного металла в цеолитной структуре, но и формирование цеолита в ходе гидротермального синтеза.

#### 1.3.1 Рентгенофазовый анализ

Метод порошковой рентгенографии (РФА) используется при синтезе цеолитных материалов для определения фазового состава образцов, изучения кинетики кристаллизации, а также для анализа структуры получаемых образцов. Классический пример использования РФА при синтезе TS-1 приведен в работе [67].

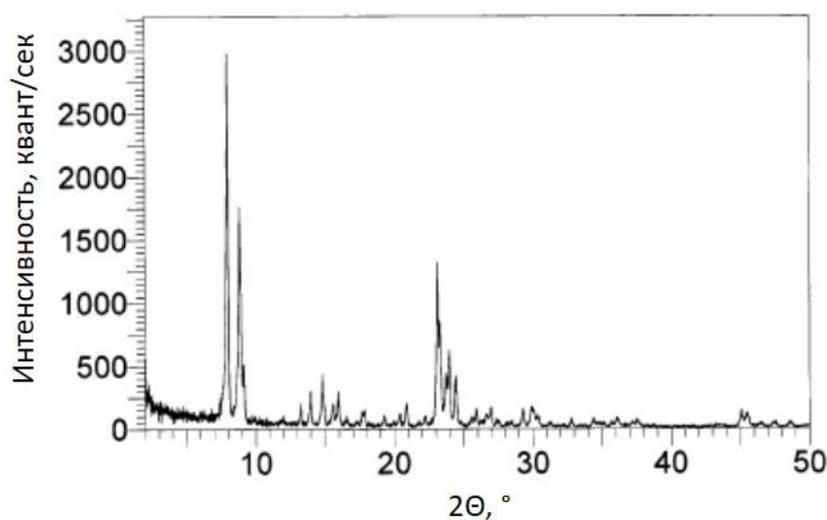


Рис. 1.8. Дифрактограмма титаносиликата TS-1 [67].

На рис. 1.8 приведена стандартная дифрактограмма образца цеолита TS-1. Отдельные пики в области  $2\theta = 24^\circ$  и  $26^\circ$  свидетельствуют об орторомбической симметрии, характерной для данной структуры. Получение данных о фазовом составе образцов является первым этапом работы после синтеза. Данные рентгеновской дифракции позволяют оценить чистоту фазы титаносиликата, а также степень его кристалличности.

При исследовании синтеза цеолитов, кроме анализа фазового состава итоговых образцов, бывает полезно исследовать кинетику кристаллизации – зависимость степени кристалличности от времени синтеза. В работе [68] кинетика кристаллизации была построена для образцов, кристаллизовавшихся при различных температурах (рис. 1.9).

Скорость кристаллизации, как это видно из рис. 1.9, падает с температурой, а кривая кристаллизации с течением времени выходит на плато. В литературе представлены результаты исследования кинетики кристаллизации, в зависимости не только от температуры синтеза, но и от pH [69], состава синтез-геля и иных условий. При проведении подобных исследований имеет смысл поддерживать постоянными, насколько это возможно, параметры синтеза, кроме варьируемого, для того чтобы более однозначно интерпретировать полученные данные.

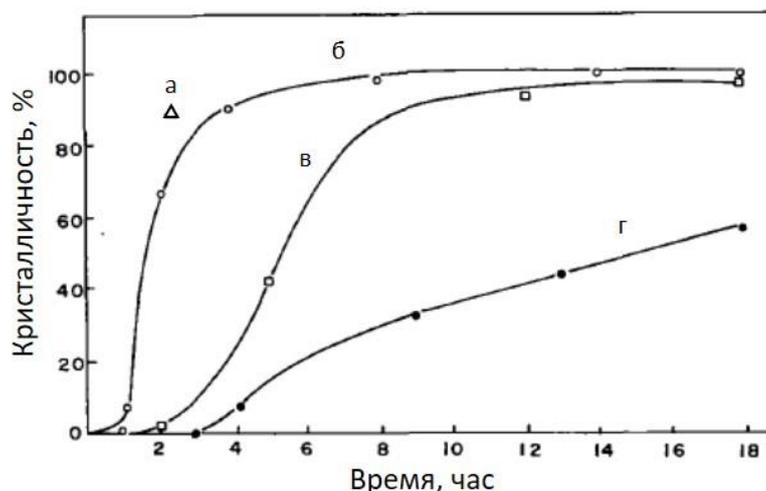


Рис. 1.9. Кинетика кристаллизации титаносиликата при различных температурах: а – 180, б – 160, в - 140, г – 120 °С [68].

Сложности возникают, например, при описании кинетики кристаллизации синтез-гелей с различным содержанием темплата [70], когда изменение концентрации структурообразующего агента – ТРАОН, одновременно влияет и на рН системы. В целом, изучение кинетики кристаллизации вместе с другими данными позволяет сделать фундаментальные выводы о механизме синтеза [66], подобрать оптимальное время и условия кристаллизации, выявить ключевые факторы, определяющие скорость и конечные результаты процесса.

Вполне понятно, что наиболее информативным применением рентгеновской дифракции к исследованию гетерозамещенных цеолитов является рентгеноструктурный анализ (РСА). В работе [71] были синтезированы титаносиликаты с различным содержанием Ti. Содержание Ti в синтетической смеси варьировалось от 14 до 133. Методом Ритвельда для всех образцов были посчитаны параметры элементарных ячеек (Рис. 1.10).

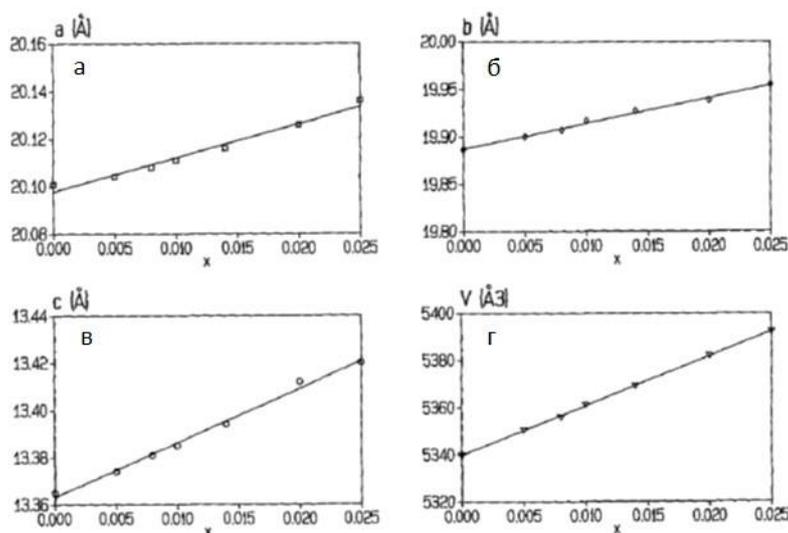


Рис. 1.10. Зависимость параметров (a, b, c) и объема элементарной ячейки (V) от содержания титана ( $x = \text{Ti}/(\text{Si} + \text{Ti})$ ) [71].

Из приведенных данных видно, что параметры элементарной ячейки титаносиликата линейно зависят от содержания титана в кристаллической структуре при мольном соотношении  $\text{Ti}/(\text{Si} + \text{Ti})$  от 0 до 0,025. Однако далее при дальнейшем увеличении доли титана параметры ячейки не изменялись, и при избытке титана образовывался его диоксид.

### 1.3.2 Адсорбционные измерения

Основным методом исследования пористой структуры материалов является низкотемпературная адсорбция инертных газов и, в первую очередь - азота. Вид полученной изотермы говорит о наличии в материале микро- и мезопор, а также межкристаллической пористости. Если размер пор составляет не более нескольких диаметров молекулы адсорбата, то их заполнение происходит в самом начале изотермы адсорбции при очень низком относительном давлении, после чего изотерма выходит на плато (на рис. 1.11 виден начальный участок кривой в интервале  $p/p_0$  от 0, до 0,5). Тогда объем микропор можно определить непосредственно из количества адсорбата в момент выхода изотермы на плато.

Площадь поверхности материала определяют по изотерме в соответствии с какой-либо моделью адсорбции. Для пористых материалов в качестве такой модели обычно применяют теорию БЭТ, которая описывает полимолекулярную адсорбцию

инертного газа на поверхности твердого тела. Из начала линейного участка изотермы оценивают емкость монослоя и удельную площадь поверхности.

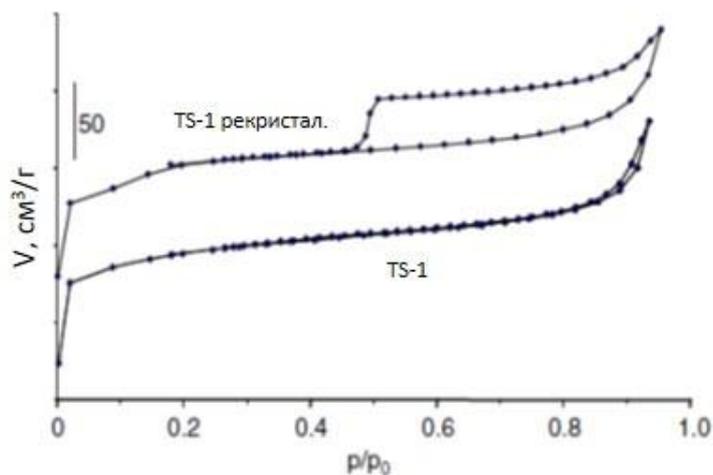


Рис. 1.11. Изотерма адсорбции-десорбции азота для TS-1 до (а) и после (б) рекристаллизации [72].

Авторы [72] синтезировали титаносиликат, который затем подвергли рекристаллизации. В результате был получен образец TS-1 с мезопористой структурой, объем мезопор которого составил  $60 \text{ см}^3/\text{г}$ . Конверсия фенола при его гидрировании на мезопористом титаносиликате в два раза превышала тот же показатель для образца до рекристаллизации. Кроме того, появление мезопор изменяло селективность процесса. Так, для исходного образца мольное соотношение гидрохинон/ пирокатехин через 2 часа реакции составляло 1,2, а для мезопористого образца – 1,8.

### 1.3.3 Термогравиметрический анализ

Метод ТГА применен в работе [73] для определения содержания воды и органического темплата в титаносиликатах с разным временем кристаллизации. Было показано, что чем больше время кристаллизации и выше кристалличность образцов, тем меньше в них содержание воды и органических остатков.

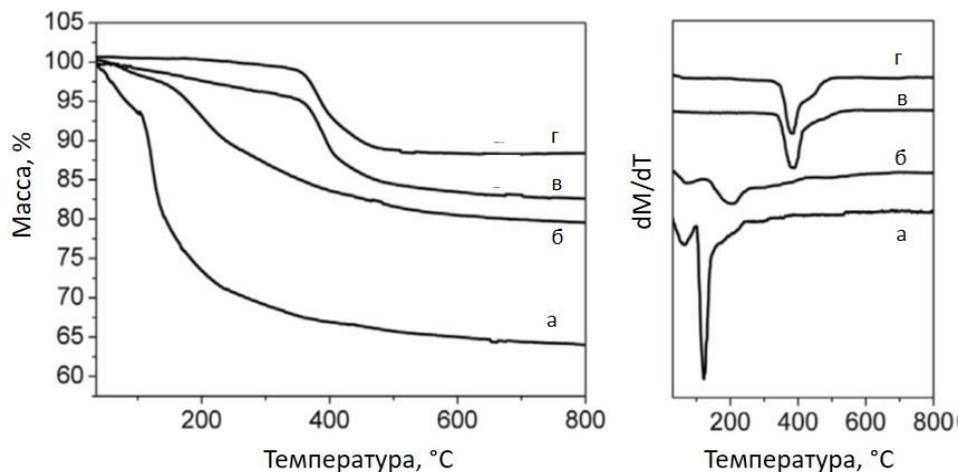


Рис. 1.12. Результаты термогравиметрического анализа образцов титаносиликата при разной длительности синтеза: а – 0, б – 3, в – 12, г – 72 час.

На этапе синтез-геля при нагреве образец терял до 40% массы (Рис. 1.12), спустя 72 час. синтеза термические потери образца не превышали 10%. Уменьшение количества темплата и воды в образцах связано с уплотнением структуры в ходе кристаллизации. Большие потери массы в начале кристаллизации обусловлены наличием в исходном аморфном геле мезо- и макропор, в которых и удерживается темплат и вода, что не позволяет удалить его промывкой и низкотемпературной сушкой.

В работе [74] авторы называют избыточные воду и темплат в образцах окклюдованными. Они отметили, что в ходе кристаллизации постепенно снижается количества окклюдированных веществ и что подобное явление характерно для твердофазного превращения, когда происходит постепенная кристаллизация твердого геля.

Термогравиметрия широко применяется и для изучения отжига темплата из мезоструктурированных титаносиликатов. Работы [75,76] посвящены синтезу иерархических цеолитов битемплатным методом, когда ТРАОН отвечает за образование нужной цеолитной структуры, а второй темплат обеспечивает получаемым образцам нужную морфологию. При таком ходе синтезе важен контроль за количеством темплата в образце и за его удалением, для чего применяется ТГА.

### 1.3.4 Электронная спектроскопия

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ-областях особенно информативны при изучении d-d\* переходов в соединениях переходных металлов. В случае титаносодержащих цеолитов ЭСП позволяют оценить координационное окружение титана. Авторы [77] варьировали порядок смешения реагентов при формировании синтез-геля. При исследовании ЭСП полученных образцов было обнаружено, что при одинаковом соотношении Si/Ti в твердом продукте Ti может находиться как в структуре цеолита, так и во внеструктурной форме диоксида титана (рис 1.13.)

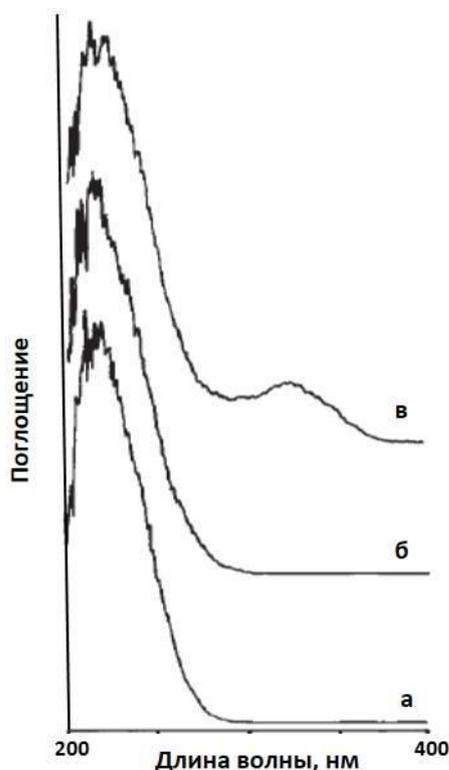


Рис. 1.13. Электронные спектры поглощения TS-1, при различной последовательности смешения реагентов: гидролиз ТЭОС в растворе ТПАОН с последующим внесением ТБОТ (а), одновременный гидролиз ТЭОС и ТБОТ в растворе изопропанола (б) и в водном растворе (в) [77].

На спектре поглощения образца (в) была обнаружена полоса поглощения 340 нм. Подобные полосы поглощения характерны для Ti в октаэдрическом окружении в фазе TiO<sub>2</sub>. Положение этой полосы зависит от размера оксидной частицы [78] и может варьироваться от 280 до 430 нм. Наблюдаемые в ЭСП полосы довольно

широкие и могут представлять собой суперпозицию нескольких полос с различными коэффициентами экстинкции, что делает практически невозможным количественное определение диоксида титана. При этом данный метод незаменим для качественного анализа, поскольку дает возможность оценить наличие в образце фазы диоксид титана.

### 1.3.5 Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволяет непосредственно определить морфологию частиц или кристаллов.

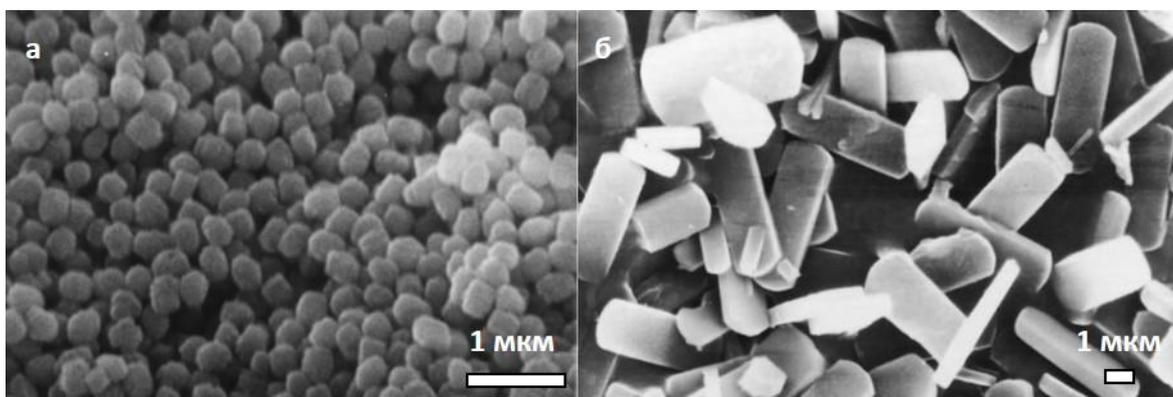


Рис. 1.14. Микрофотографии СЭМ титаносиликатов [79].

На рис. 1.14 представлены микрофотографии титаносиликатов, полученных авторами [79]. Катализатор с размером частиц 300 нм (Рис. 1.14а) был использован для окисления бензола, для этой реакции размер частиц является ключевым фактором, определяющим активность катализатора. В случае крупных частиц в литературе [80] описаны ограничения, связанные с массопереносом для этой реакции. Катализатор, изображенный на рис. 1.14б, тестировался в реакции эпексидирования пропилена, его активность сравнивалась с катализатором, имеющим меньший размер частиц. Авторы установили, что для этой реакции массоперенос не является лимитирующей стадией. Частицы толщиной 1 мкм проявляли активность сопоставимую с частицами намного меньшего размера.

### 1.3.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет непосредственно контролировать мезопористую структуру и морфологию цеолитных катализаторов, а также определить форму и оценивать размер частиц цеолита. Характерные примеры такого исследования опубликованы в работах [81,82].

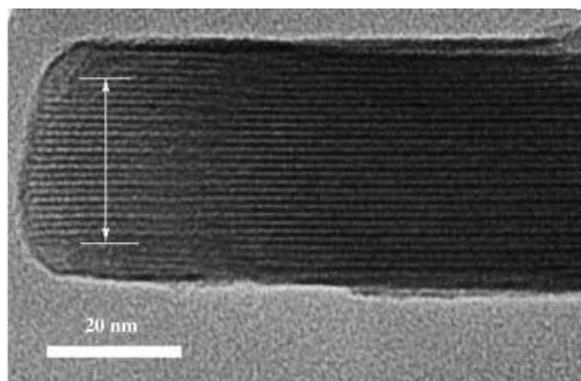


Рис. 1.15. Микрофотография ПЭМ образца Ti-MWW [81].

В работе [81] авторы синтезировали мезопористый материал на основе Ti-MWW. С помощью ПЭМ они оценили размер мезопор, а также охарактеризовали пористую структуру полученного материала.

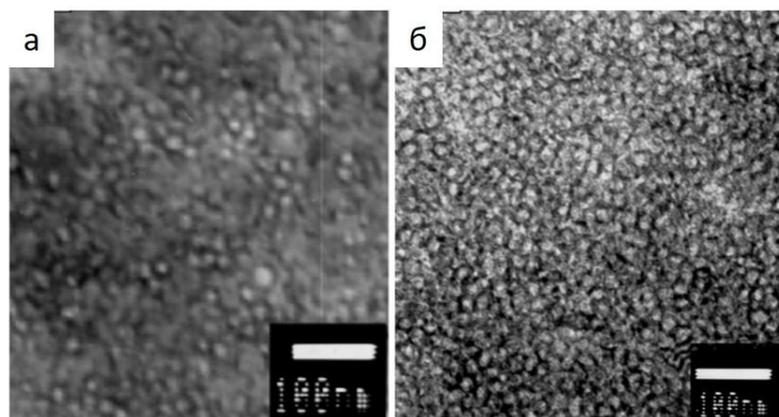


Рис. 1.16. Микрофотографии ПЭМ образцов: а - Ti-MCF, б – Ti-MCF, покрытый наночастицами TS-1 [82].

В работе [82] авторы синтезировали аморфный мезопористый титаносиликат Ti-MCF (Рис. 1.16а). После этого они подвергли полученный образец гидротермальной обработке в присутствии тетрапропиламмоний гидроксида. В результате на поверхности аморфного титаносиликата сформировался слой из

наночастиц цеолита TS-1 размером около 10 нм (Рис. 1.16б) . С помощью ПЭМ авторам удалось контролировать процесс превращения, кристалличность и размер частиц TS-1.

### 1.3.7 Инфракрасная спектроскопия

Метод ИК-спектроскопии применяется для исследования структурных колебаний в твердых катализаторах. В ряде работ [83-85] ИК-спектроскопия используется как метод, подтверждающий встраивание титана в структуру TS-1. Авторы [83] считают, что полоса поглощения колебаний тетраэдров  $TiO_{4/2}$  в цеолитной матрице соответствует  $960\text{ см}^{-1}$  (Рис. 1.17). На этом основании в работе делается вывод о встраивании титана в цеолитную структуру.

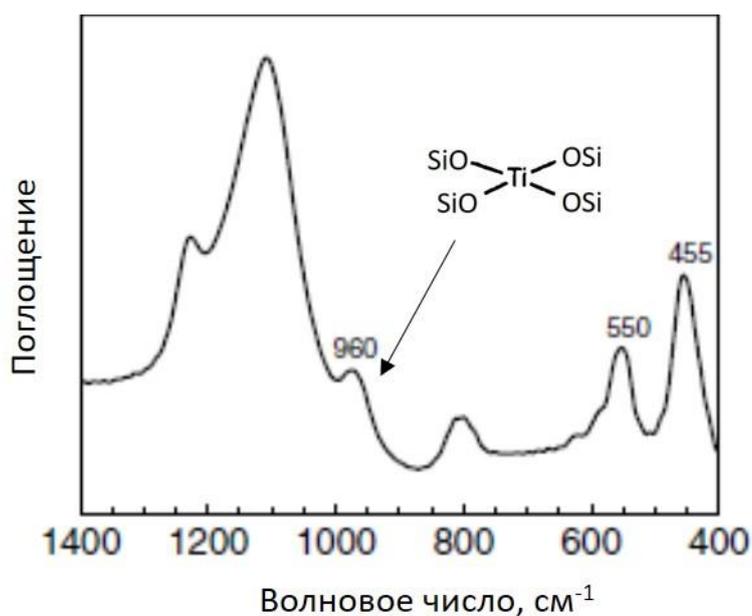


Рис. 1.17. ИК-спектр структуры TS-1.

Однако данная полоса присутствует не только в спектрах титаносиликата, но и в ИК-спектрах образцов, не содержащих титан [86]. В работе [87] ее наличие связывают с колебаниями тетраэдров  $SiO_{4/2}$ , расположенных рядом со структурными дефектами. Таким образом, ИК-спектр структуры не позволяют однозначно судить о встраивании титана в цеолит.

Более перспективным методом исследования активных центров катализатора является ИК-спектроскопия адсорбированных зондов. Это - количественный метод, позволяющий оценить силу и тип кислотных центров. Так, авторы [88] адсорбировали пиридин и ацетонитрил на TS-1 и на силикалите (рис. 1.18).

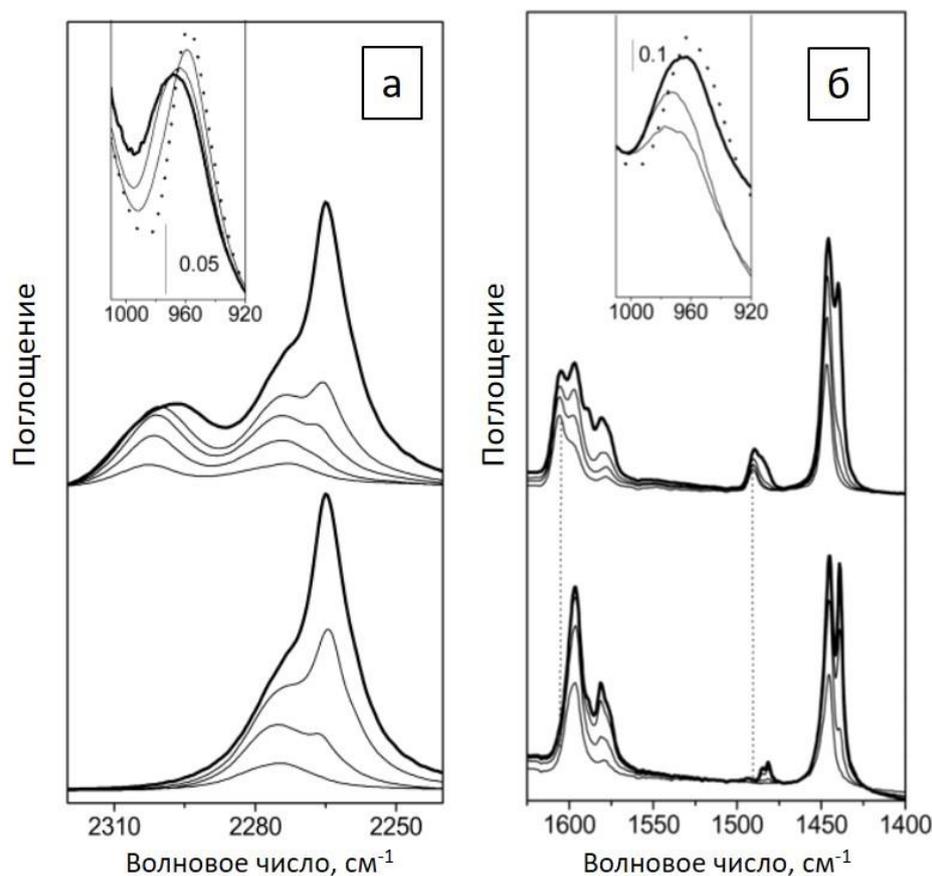


Рис. 1.18. ИК-спектры ацетонитрила (а) и пиридина (б), адсорбированных на титаносиликате(вверху) и на силикалите (внизу).

Из приведенных спектров (Рис. 1.18) видно, что пиридин ( $1490\text{ см}^{-1}$ ) и ацетонитрил ( $2301\text{ см}^{-1}$ ) адсорбируются на льюисовских кислотных центрах титаносиликата, которых нет в структуре без титана. При этом отсутствуют полосы, характерные для протонированного пиридина, адсорбированного на бренstedовских кислотных центрах, которые могли бы быть связаны с титанольными группами. Поскольку из литературных данных известно, что титанольные группы присутствуют в титаносиликатах, то можно сделать вывод о том, что либо пиридин - недостаточно селективный зонд для их обнаружения, либо это слабые центры и различить их силу и силу силанольные групп невозможно.

Несмотря на то, что и пиридин, и ацетонитрил детектируют льюисовские центры титаносиликата, их нельзя использовать даже для качественного анализа. Причина состоит в том, что и  $\text{TiO}_2$ , и аморфный титаносиликат также обладают льюисовской кислотностью [89,90], а селективность зондов не позволяет их различить.

Авторы [90] адсорбировали CO на аморфный титаносиликатный ксерогель (Рис. 1.19).

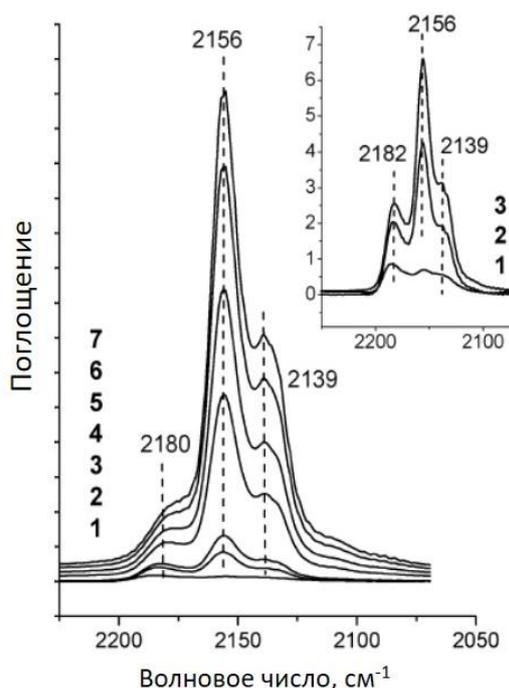


Рис. 1.19. ИК-спектр CO, адсорбированного на титаносиликатном ксерогеле [90].

Полоса поглощения  $2139 \text{ см}^{-1}$  соответствует физически адсорбированному CO, полоса  $2156 \text{ см}^{-1}$  – CO, адсорбированному на силанольных группах. Поглощение в области  $2180 \text{ см}^{-1}$  не наблюдается при адсорбции монооксида углерода на оксиде кремния. Таким образом, авторы связывают ее с льюисовской кислотностью титаносиликата. Однако такая полоса наблюдается и для CO, адсорбированного на диоксиде титана [91]. Таким образом, и CO тоже не может быть эффективно использован для идентификации активных центров титаносиликата.

Арсенал физико-химических методов для исследования титаносиликатов широко изучен в литературе. Структура исследуется методами РФА и ИК-

спектроскопии, текстурные и морфологические характеристики – методами СЭМ, ПЭМ и низкотемпературной адсорбцией азота, состояние титана наиболее надежно детектируется методом электронной спектроскопии.

#### **1.4 Каталитические свойства титаносодержащих цеолитов**

В качестве катализаторов окисления низших олефинов  $C_3-C_5$ , гексена-1, циклогексена, изомеров децена-1, нонборнена [92] пероксидом водорода были изучены кристаллические титаносиликаты со структурой MFI (TS-1) [93], MEL (TS-2) [94], BEA (Ti-BEA) [93,95,96], мезопористые титаносиликаты со структурой типа MCM-41 (Ti-MCM-41) [97], аморфные титаносиликатные ксерогели (Ti-Si) [98]. Было показано, что при окисления низших олефинов активность титаносиликатов уменьшается в ряду TS-1>TS-2>Ti-BEA>Ti-MCM-41>Ti-Si. Мезопористые титаносиликаты и титаносиликатные ксерогели практически не активны в реакции эпоксидирования. Это связывают [99-101] как с гидрофильными свойствами поверхности, обусловленными аморфной природой стенок мезопористых материалов, так и с тем, что необходимый для протекания реакции переходный комплекс образуется именно в узких порах.

Различия в активности цеолитных микропористых титаносиликатов TS-1 и Ti-BEA связаны с наличием более сильных кислотных центров Льюиса в структуре второго катализатора. Поскольку реакция эпоксидирования олефинов протекает в присутствии растворителей, то среди них наиболее предпочтительными оказываются спирты, а именно - метанол. Льюисовские кислотные центры цеолита Ti-BEA координируют молекулы спиртов с образованием центров Бренстеда, наличие которых изменяет селективность реакции, что приводит к побочным продуктам [96].

Титаносиликат TS-1 проявляет высокую активность и селективность в реакции окисления олефинов пероксидом водорода. Эффективность  $H_2O_2$  как окислителя, определяемая как доля исходного количества пероксида водорода, израсходованного на образование оксида олефина, составляет 72-97%. Выход оксидов олефинов уменьшается с ростом длины цепи или размера молекулы; так,

гексен-1 окисляется легче, чем циклогексен) [92].

#### 1.4.1 Эпоксидирование алкенов

Окисление пропилена и других алкенов пероксидом водорода протекает с образованием целевого продукта – пропиленоксида (ПО) и воды:

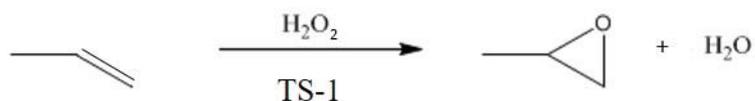


Рис. 1.20. Реакция эпоксидирования на титаносиликатном катализаторе.

Образование побочных продуктов связано с превращениями только ПО, т.к. в условиях реакции других превращений пропилена не протекает. Сам ПО далее гидролизуется с образованием пропиленгликоля:

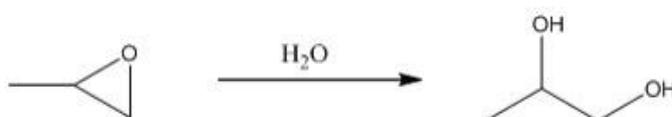


Рис. 1.21. Реакция гидролиза пропиленоксида.

Раскрытие эпоксидного цикла может также происходить под действием метанола как растворителя с образованием эфиров пропиленгликоля:

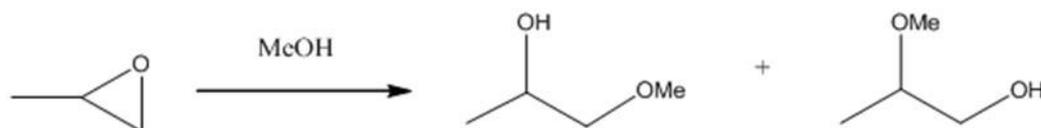


Рис. 1.22. Реакция метанолиза пропиленоксида.

Эфиры пропиленгликоля сначала димеризуются, а затем протекает их полимеризация с образованием полиолов:

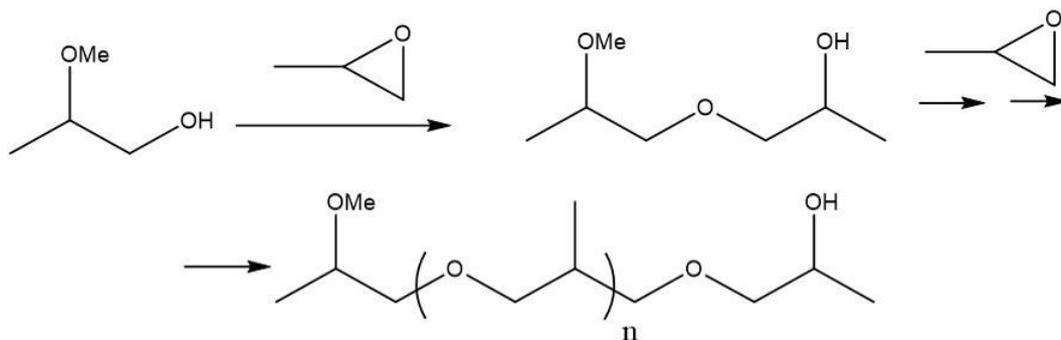


Рис. 1.23. Реакция полимеризации пропиленоксида и продуктов гидролиза.

Известно, что катализатором реакции раскрытия эпоксидного цикла являются кислоты, поэтому наличие кислотных свойств у катализатора приводит к снижению селективности образования целевого ПО. Это характерно для титаналюмосиликатов и титаносиликатов со структурой ВЕА.

#### 1.4.2 Механизм эпоксидирования

Механизм действия титаносиликатного катализатора может быть проиллюстрирован следующей схемой. Титан, встроенный в решетку титаносиликата, при взаимодействии с перекисью легко образует пероксосоединение четырехвалентного титана.

Важную роль в реакции эпоксидирования играет молекула метанола, которая через донорно-акцепторные связи связывается с пероксосоединением титана с образованием пятичленного цикла и тем самым повышает реакционную способность пероксосоединения в реакции эпоксидирования [102]:

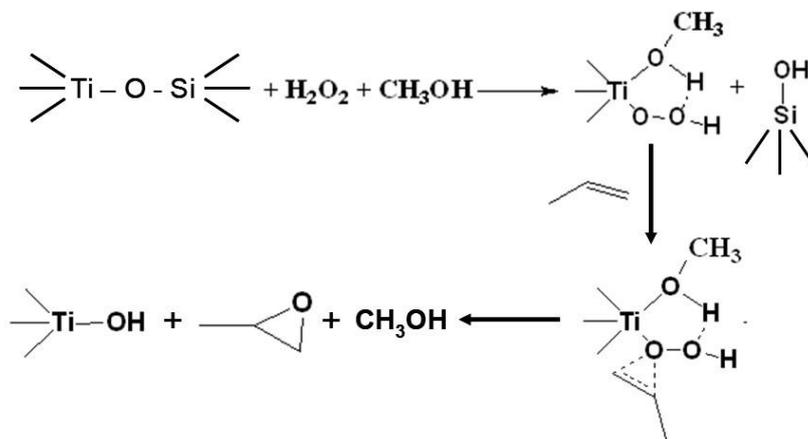


Рис. 1.24. Механизм эпоксидирования пропилена на TS-1 [102].

Далее происходит перенос атома кислорода к молекуле олефина, разложение промежуточного комплекса с образованием Ti-OH центра, молекулы ПО и молекулы метанола.

На следующей стадии происходит восстановление активного центра и образование молекулы воды:

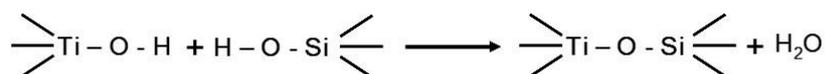


Рис. 1.25. Схема восстановления активного центра титаносиликата.

Процесс эпоксицирования пропилена проводят при температуре 40-60 °С и давлении 4-8 атм. На выбор оптимальной температуры влияет несколько факторов. С одной стороны, при повышении температуры увеличивается скорость реакции, что приводит к росту количества образующихся побочных продуктов окисления. С другой стороны, при температуре выше 60 °С происходит разложение пероксокомплекса титана – активного центра в реакции эпоксицирования [103].

Согласно данным, приведённым в работе [104], с увеличением концентрации пероксида водорода возрастает скорость реакции, но при этом селективность по пропиленоксиду падает. При повышении концентрации пероксида увеличивается концентрация воды, что также способствует образованию побочного пропиленгликоля.

Наконец, скорость реакции эпоксицирования зависит от реакционной среды, в которой происходит реакция. Она уменьшается в ряду метанол > этанол > изопропанол > трет-бутанол. Добавление воды к спирту негативно сказывается на конверсии. Этот факт объясняется тем, что в чистом метаноле пропилен лучше растворяется, чем в воде. При использовании же апротонных растворителей таких, как ацетон, селективность по эпоксиду остаётся на высоком уровне, как и в случае метанола.

### 1.4.3 Кинетика эпоксицирования алкенов

Кинетика эпоксицирования пропилена на TS-1 в растворе изопропанола была

рассмотрена в работах [105]. Авторы предложили следующие стадии протекания процесса (здесь где S – активный центр):

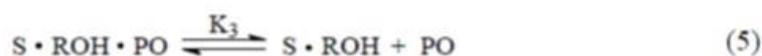
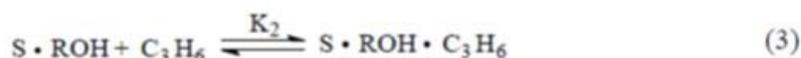
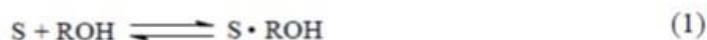


Рис. 1.26. Стадии эпексидирования пропилена.

Полученные авторами данные о зависимости скорости реакции от начальных концентраций пропилена и пероксида водорода позволили им предложить следующее уравнение, описывающее кинетику процесса:

$$r = \frac{k_1 K_1 C_{H_2O_2} C_{C_3H_6}}{1 + K_1 C_{H_2O_2} + K_2 C_{C_3H_6} + K_3 C_{PO}}$$

Таким образом, по данным [105], реакция эпексидирования пропилена на титаносиликатах происходит по механизму Ридила-Или: пропилен из газовой фазы реагирует с адсорбированным на активном центре пероксидом водорода, минуя стадию адсорбции.

Эти выводы согласуются с результатами работы [106], где авторы определяли скорости реакции эпексидирования пропилена в растворе метанола на TS-1. В этой работе, кроме концентраций пропилена и пероксида водорода, также варьировалась объемная доля метанола.

Однако в ряде публикаций определение концентрационной зависимости скорости реакции дало иные результаты. Так, в работе [107], было показано, что кинетика Ленгмюра-Хиншельвуда лучше описывает экспериментальные данные по

эпоксицированию пропилена на TS-1 в растворе метанола. Авторы предложили следующие кинетические уравнения для описания процесса:

$$r = \frac{kK_1K_2C_{H_2O_2}(\phi_{H_2O}H_{E,H_2O} + \phi_{MeOH}H_{E,MeOH})P_{C_3H_6}}{[1 + K_1C_{H_2O_2} + K_2(\phi_{H_2O}H_{E,H_2O} + \phi_{MeOH}H_{E,MeOH})P_{C_3H_6} + K_3C_{MeOH}]^2}$$

$$r = \frac{kK_1K_2C_{H_2O_2}(\phi_{H_2O}H_{E,H_2O} + \phi_{MeOH}H_{E,MeOH})P_{C_3H_6}}{(1 + K_1C_{H_2O_2} + K_3C_{MeOH})[1 + K_2(\phi_{H_2O}H_{E,H_2O} + \phi_{MeOH}H_{E,MeOH})P_{C_3H_6} + K_4C_{MeOH}]}$$

где  $r$  – скорость реакции,  $k$  – константа скорости,  $H_{E,i}$  – константа Генри,  $P$  – давление,  $\phi$  – объемная доля вещества.

Оба уравнения хорошо описывают кинетику эпоксицирования, происходящего по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, с адсорбцией пропилена и пероксида водорода на одном и на двух разных активных центрах. Второе уравнение обладает, по данным [107], большей предсказательной силой, однако, авторы не утверждают, что оно в физическом смысле лучше отражает механизм.

Таким образом, в литературе нет единого мнения о том, по какому из механизмов – Ленгмюра-Хиншельвуда или Ридила-Или происходит эпоксицирование алкенов на титаносиликатных катализаторах.

#### 1.4.4 Активные центры титаносиликатов

В реакциях окисления, катализируемых титаносиликатами с использованием перекиси водорода в качестве окислителя, ключевая роль отводится атомам  $Ti^{+4}$ , встроенным в структуру цеолита, и при отсутствии в полученном материале фазы  $TiO_2$  достигается наибольшая селективность в эпоксицировании, что подтверждается фактом селективного окисления исключительно на атомах титана, встроенных в решетку.

Атомное распределение  $Ti^{+4}$  в кристалле и связь с каталитической активностью в реакциях окисления дает возможность предположить следующую

структуру активных центров - **I** или **II** [103]:

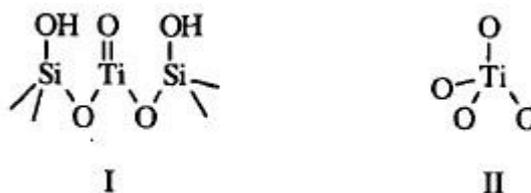


Рис. 1.27. Активные центры титаносиликата TS-1.

В изображенных фрагментах структуры титаносиликата (рис. 1.27) атомы Ti окружены только связями O-Si-O-, а связи Ti-O-Ti отсутствуют.

УФ-спектроскопическое исследование [108] показало, что в спектре TS-1 полоса при  $480\text{ см}^{-1}$  отвечает за электронный переход, которого нет в силикалите. Этот переход связан с включенным атомом  $\text{Ti}^{+4}$  в тетраэдрическом окружении атомами O, причем поглощение, связанное с титанильной группой **I**, отсутствует. Эти результаты подтвердили, что в активном центре атом титана находится в тетраэдрическом кислородном окружении.

Тетраэдры  $[\text{TiO}_4]$  не являются устойчивыми, и уже при комнатной температуре может происходить гидролиз Ti-O-Si связей с образованием Ti-OH и Si-OH групп [102]:

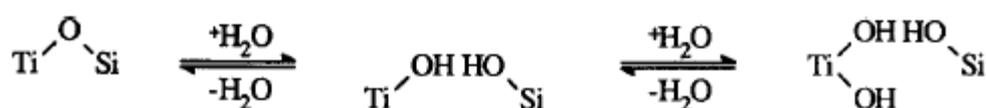


Рис. 1.28. Гидролиз титановых центров титаносиликата TS-1 [102].

В реакциях окисления атомы  $\text{Ti}^{+4}$ , играя роль активных центров, вступает во взаимодействие с пероксидом водорода. Авторами [109] методом ИКС изучено взаимодействие TS-1 с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и было показано, что при обработке титаносиликата  $\text{H}_2\text{O}_2$  исчезает полоса поглощения при  $960\text{ см}^{-1}$ , которую связывают с наличием дефектных силанольных групп. Для образующихся пероксокомплексов были предложены следующие структуры Рис. 1.29.

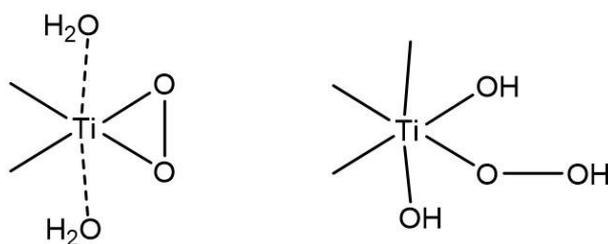


Рис. 1.29. Предполагаемые структуры пероксокомплексов титаносиликата [109].

При нагревании образцов выше 330 К эта полоса поглощения вновь появляется, очевидно, в результате разложения пероксо соединения и восстановления в тетраэдрического кислородного окружения титана. По данным работы [110], концентрация пероксида водорода в растворе, оптимальная для образования пероксокомплексов, составляет 0,7-0,8 М.

Литературные данные указывают на то, что природа титановых центров, механизм их каталитического действия, а также кинетические аспекты эпоксирирования алкенов изучены достаточно подробно. Установлены оптимальные условия каталитического процесса – температура, концентрация реагентов, растворитель.

### 1.5 Массоперенос в пористых материалах

Как правило, исследование диффузионных процессов внутри пористых объектов сводится к решению классической задачи Тиле. Ее решение в простейшем случае необратимой реакции первого порядка ( $k$  – константа скорости) внутри сферической частицы ( $R$  – радиус сферы) гетерогенного катализатора представляет собой довольно простое уравнение, связывающее фактор эффективности  $\eta$ , который определяет долю используемой внутренней поверхности катализатора, и модуль Тиле  $\phi = R \cdot (k/D)^{0,5}$ ,  $D$  – коэффициент диффузии.

$$\eta = \frac{3}{\phi} \times (\coth\phi - \frac{1}{\phi})$$

Однако для частиц, которые имеют форму иную, чем сферическая, использование этого уравнения не вполне корректно, поскольку в таких частицах диффузионный путь реагента будет совершенно иной. В работе [111] приводится решение задачи Тиле для необратимой реакции первого порядка в частицах, отличных от сферических. В частности, для частицы, имеющей форму параллелепипеда, оно имеет следующий вид:

$$\eta = 1 - \left(\frac{8}{\pi}\right)^3 \phi^2 \sum_{m=0}^{100} \sum_{n=0}^{100} \sum_{p=0}^{100} \frac{1}{(2m+1)^2 (2n+1)^2 (2p+1)^2 \left[ (2m+1)^2 + \beta^2 (2n+1)^2 + \delta^2 (2p+1)^2 + \frac{\phi^2}{\pi^2} \right]}$$

Здесь  $\beta = a/b$  и  $\delta = a/c$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – стороны параллелепипеда;  $m$ ,  $n$ ,  $p$  – безразмерные параметры.

По данным авторов, варьирование численных значений параметров  $m$ ,  $n$  и  $p$  от 0 до 100 обеспечивает достаточную точность данного уравнения. Что касается модуля Тиле, то в случае параллелепипеда он определяется как

$$\phi = a \cdot (k/D)^{0.5}$$

и позволяет количественно оценить влияние внутренней диффузии на протекание каталитической реакции.

Таким образом, даже имея частицы катализатора параллелепипедной формы с известными геометрическими параметрами, можно установить, каким образом фактор эффективности  $\eta$  будет зависеть от модуля Тиле  $\phi$ , хотя в литературе не представлено примеров применения этого уравнения к описанию реальных каталитических систем.

Экспериментальными критериями протекания реакции в области внутренней кинетики могут являться: (а) наличие изломов на температурной зависимости эффективной константы скорости  $k_{ef}$  в арениусовских координатах, (б) зависимость активности и селективности от диаметров пор катализатора и (в) зависимость скорости реакции от размеров частиц катализатора [112].

Таким образом, переходу реакции из области внутренней диффузии в кинетическую область будет способствовать снижение температуры, снижение пористости, изменение распределения активной массы по зерну с преимущественной концентрацией последнем во внешнем слое зерна/кристалла.

### 1.5.1 Диффузия в цеолитных молекулярных ситах

Узкие поры этих микропористых цеолитных материалов приводят к тому, что в них могут возникать затруднения массопереноса реагентов и продуктов каталитической реакции. В то же время, перечисленные выше экспериментальные критерии диффузионных осложнений для цеолитов подходят далеко не всегда. Действительно, наличие изломов на зависимости экспериментальной константы скорости от температуры, представленной в аргениусовских координатах, может свидетельствовать о внутридиффузионных ограничениях. Однако такая интерпретация излома на указанной зависимости не является однозначной, и для того, чтобы выделить область внутренней диффузии, необходимо иметь данные для этой константы в широком температурном интервале. При этом изменение температуры привести к изменению механизма самой реакции, что, естественно, усложняет интерпретацию данных. Следовательно, этот критерий не может быть использован для надежной диагностики диффузионных затруднений без глубокого механистического исследования.

С одной стороны, многообразие цеолитных материалов позволяет выбирать из них катализатор с желаемым размером пор, который обеспечивал бы протекание реакции в кинетической области. Однако изменение диаметра может влиять на скорость реакции, поскольку многие процессы в цеолитах избирательны по переходному состоянию. Например, карбонилирование метанола в уксусную кислоту протекает в узких порах морденита так, что увеличение диаметра пор приводит к резкому снижению скорости целевой реакции. Подобных примеров можно привести довольно много [113-116], так что критерий влияния размеров пор на скорость реакции неприменим для выявления диффузионных ограничений в цеолитном катализе.

Критерий отсутствия линейной зависимости скорости реакции от концентрации активных центров в диффузионной области, также трудноприменим к цеолитам. Во-первых, существует традиционная проблема определения количества активных центров. К примеру, увеличение количества алюминия в составе цеолита не гарантирует того, что весь алюминий будет активным [117].

Известно, что увеличение количества алюминия влияет на силу брэнстедовских кислотных центров и, соответственно, на их реакционную способность [118]. Более того, недавние исследования [119] показали, что различная локализация атомов Al в цеолите, например, когда атомы расположены в структуре близко друг от друга, может определять направление процесса. Таким образом этот критерий тоже не может быть использован для обнаружения и описания внутренней диффузии в цеолитах.

Наиболее удобным критерием внутридиффузионных ограничений для цеолитов является зависимость скорости реакции от размера частиц. Различные синтетические приемы открывают довольно широкие возможности для синтеза цеолитных частиц различного размера, но идентичных по прочим физико-химическим характеристикам. Разница в скорости реакций для таких образцов является наиболее достоверным свидетельством затруднений в массопереносе. У этого метода есть свои ограничения. Ряд каталитических процессов происходит преимущественно на активных центрах, расположенных на внешней поверхности цеолитов [120-122]. Для таких процессов скорость реакции будет определяться внешней площадью поверхности и, следовательно, размером частиц катализатора. В целом же исследование кинетики реакции на частицах различного размера – наиболее часто применяемый метод идентификации и исследования процессов внутренней диффузии.

Пример подобного исследования представлен в работе [122]. Авторы обнаружили, что скорость реакции гидроизомеризации гексана зависит от размера частиц цеолита BEA. В работе были использованы сферы BEA от размером 0,05 до 0,75 мкм.

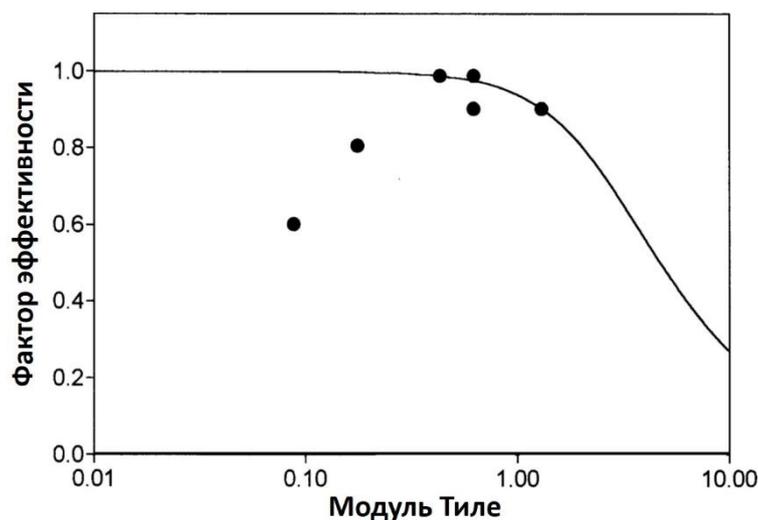


Рис. 1.30. Зависимость фактора эффективности от модуля Тиле [122].

На рис. 1.30 прямой линией изображена теоретическая зависимость фактора эффективности от модуля Тиле для сферического катализатора. Точки соответствуют экспериментальным значениям фактора эффективности для различных размеров частиц катализатора. Для наименьших частиц 0,05 и 0,075 мкм были получены значения фактора эффективности 0,6 и 0,8, что не соответствует теоретическим оценкам. Однако в данном случае это связано с низкой степенью кристалличности частиц малого размера и их термической деградацией в ходе каталитического процесса, что и привело к заниженным значениям скорости реакции.

### 1.5.2 Диффузия в титаносодержащих цеолитах

Как отмечалось выше, именно развитая система микропор делает цеолиты привлекательными катализаторами. Эта же специфика молекулярных сит порождает ограничения в их использовании. Наиболее часто описываемый в литературе недостаток узкопористых каталитических систем, в том числе титаносиликатов, – это трудности в массопереносе крупных молекул [82,100,101,109,123,124].

В работе [123] исследовалось эпоксидирование компонентов биодизеля - метиловых эфиров жирных кислот. Для этого с помощью микроволнового синтеза были получены титаносиликаты с размером частиц от 50 до 800 нм. Увеличение

времени микроволновой обработки уменьшало размер получаемых частиц, что повысило активность катализатора. Чтобы дополнительно увеличить скорость реакции, авторы предприняли попытку создать мезопоры в полученных агрегатах наночастиц с помощью десилилирования образца щелочью. Обработка привела к созданию мезопор, однако, ухудшила каталитические свойства, поскольку на активной поверхности образовался аморфный диоксид кремния, блокирующий доступ к активным центрам. Для удаления диоксида кремния в работе была проведена рекристаллизация образца, сформировавшая пространственно упорядоченную систему мезопор с доступной поверхностью. Полученный образец продемонстрировал в два раза большую активность, чем крупнокристаллический титаносиликат. Используемый в этой работе метод позволяет значительно увеличить активность, но при этом сложен в исполнении, приводит к потерям полезной массы катализатора в ходе десилилирования и рекристаллизации. Кроме того, микроволновая обработка не позволяет синтезировать катализаторы в значительных количествах и является более дорогостоящей, чем традиционный синтез.

В работе [124] были синтезированы нанопластинки титаносиликатов толщиной в 2 нм (рис. 1.31). Для синтеза настолько тонких кристаллов был использован специфический темплат -  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2C_6H_{13}$ . Площадь поверхности по БЭТ нанопластинок составила  $580 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор –  $0,61 \text{ см}^3/\text{г}$ . Для образца сравнения - TS-1 с размером кристаллов 600 нм, эти показатели составляли  $393 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,21 \text{ см}^3/\text{г}$ .

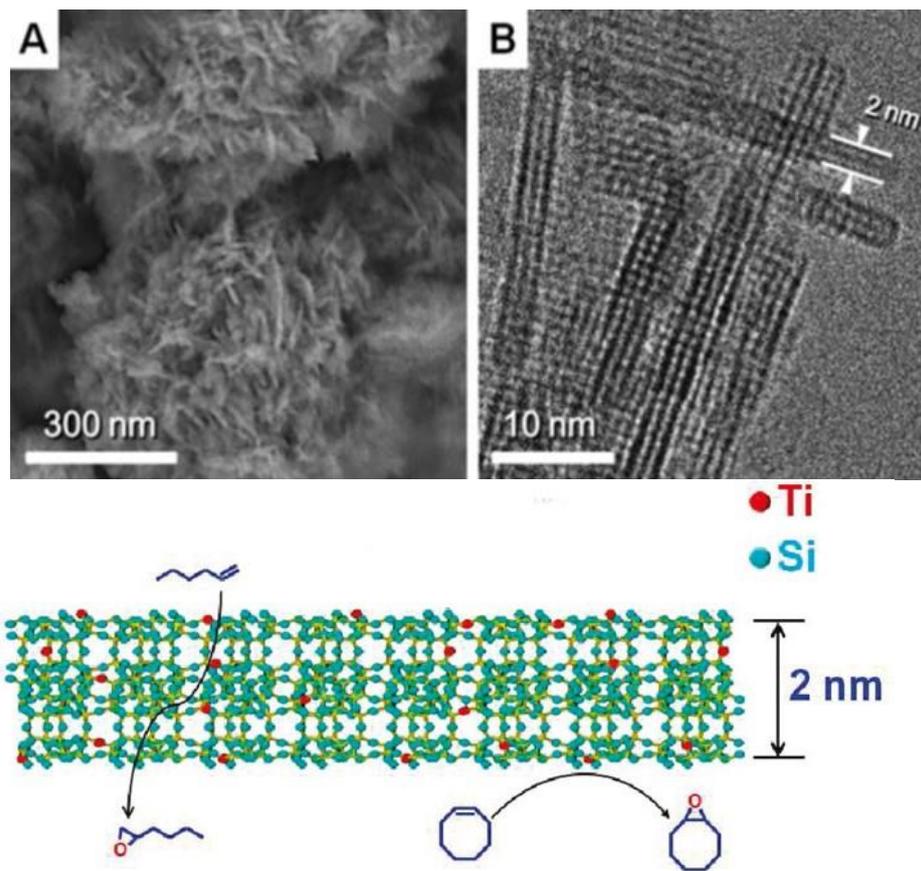


Рис. 1.31. Нанопластинки титаносиликата [124].

Авторы сравнили активность полученных катализаторов в реакциях эпексидирования гексена, циклогексена и циклооктена и установили, что через два часа после начала реакции конверсия гексена на титаносиликате с крупными кристаллами больше, чем на пластинчатом TS-1, а циклические алкены значительно быстрее реагировали на нанопластинках. Авторы связывают это различие с тем, что титановые центры внутри пор более активны, чем на внешней поверхности; этим и обусловлены различия в конверсии гексена на образцах разной морфологии. В то же время циклоалкены медленнее диффундируют в поры и реагируют в основном на доступной внешней поверхности нанопластинок.

Полученные нанопластинки оказались наиболее эффективными катализаторами для эпексидирования крупных молекул, однако, из-за того что значительная часть титановых центров расположена на внешней поверхности кристаллов они менее эффективны для превращения небольших молекул, не испытывающих диффузионных затруднений в порах, для которых пластинки и

оказались «слишком тонкими». К недостаткам этой каталитической системы стоит также отнести использование дорогостоящего темплата, который безвозвратно теряется в процессе отжига.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что хотя процессы диффузии в цеолитах изучены довольно широко, исследований диффузионной кинетики в титаносиликатах в литературе не представлено. Большинство исследователей ограничиваются констатацией факта наличия диффузионных ограничений [82,100,101,109,123,124], не предпринимая попыток к изучению диффузионной кинетики.

## **1.6 Выбор направлений исследования**

Анализ литературных данных показывает, что титаносиликаты являются весьма эффективными катализаторами жидкофазных окислительных процессов с использованием пероксида водорода как окислителя. Основным методом их синтеза является гидротермальная кристаллизация, при этом изменение условий синтеза повлияет на механизм процесса, что позволяет в широких пределах целенаправленно варьировать свойства получаемых титаносиликатов. Окислительная способность титаносиликата связана со спецификой структурного титана образовывать пероксидные комплексы, активные в окислительных реакциях, здесь наиболее активен титан внутри пористой системы цеолита.

Наконец, хотя факт возникновения диффузионных затруднений на титаносиликатных катализаторах отмечен в литературе, попыток описания диффузионной кинетики в публикациях не представлено, что связано со сложностью описания кинетики жидкофазной двухсубстратной реакции в порах цеолита.

Таким образом, на основании анализа литературных данных были сформулированы следующие направления исследования, указанные во введении:

1. Установить, как влияют условия синтеза на кристалличность, морфологию частиц и координационное окружение титана в титаносиликатах;

2. Установить, как реакционная способность катализаторов связана с типом активных центров, а также с морфологией частиц;
3. Разработать методику синтеза, позволяющую получать частицы титаносиликатов разного размера и разной морфологией;
4. Разработать метод определения коэффициентов диффузии реагентов в порах титаносиликатов в условиях реакции жидкофазного эпоксицирования олефинов.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Исходные реактивы и материалы

В работе были использованы следующие реагенты (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Используемые в работе реагенты.

Реагент	Производитель	Чистота, мас. %
Тетраэтилортосиликат, ТЭОС	Alfa Aesar	98
Тетраэтиламмоний гидроксид, 35%-ый водный раствор	Alfa Aesar	97
Тетрабутилортотитанат, ТБОТ	Alfa Aesar	98
Тетрапропиламмоний бромид	Alfa Aesar	97
Плавиковая кислота, конц. 48%	Fluka	≥98
Перфторфенол	P&M Invest	98
Перфторнонановая кислота	P&M Invest	98
Фторид аммония	Alfa Aesar	х.ч.
Карбонат аммония	Aldrich	х.ч.
Пероксид водорода 30% водный раствор	Русхим	х.ч.
Метанол	Химреактив	98
Пропилен	Linde Gas	> 99,9
Гексен	Aldrich	97
2-этилгептен	Aldrich	97
Циелогексен	Aldrich	97
Азот, жидкий	Нитрогаз	осч

В синтезах использовали дистиллированную воду. Тетраэтилортосиликат перед использованием перегоняли при атмосферном давлении.

## 2.2 Синтез титаносиликатов

Синтез титаносодержащих цеолитов TS-1 проводили в гидротермальных условиях при различных температурах. На рисунке 2.1 а представлена общая схема синтеза.

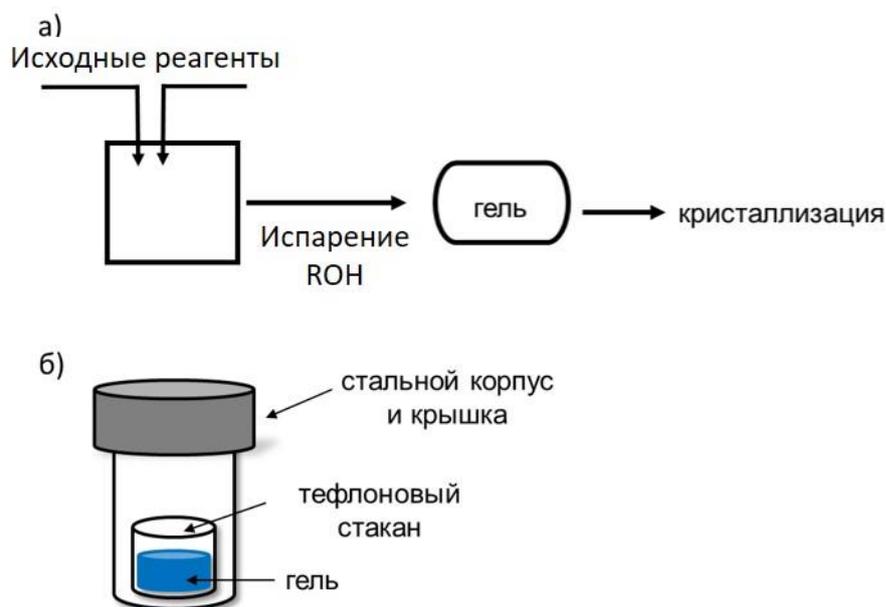


Рис. 2.1 а) Схема приготовления геля для гидротермального синтеза TS-1; б) схема автоклава для гидротермального синтеза.

Титаносиликаты получали из синтез-гелей, состав которых приведен в Таблице 2.2.

Таблица 2.2. Состав исходных гелей.

№	Состав
1	1SiO <sub>2</sub> :0.5ТРАОН:0.0125-0.05TiO <sub>2</sub> :0.2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :35H <sub>2</sub> O
2	1SiO <sub>2</sub> :0.5ТРАОН:0.0125-0.05TiO <sub>2</sub> :0.2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :35H <sub>2</sub> O:0,3(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
3	1SiO <sub>2</sub> :0.5ТРАОН:0.0125TiO <sub>2</sub> :0.2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :35H <sub>2</sub> O: 0-0,5C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> OOH:0-0,5 C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> OH:0-0.1HF
4	0.188ТРАОН:0.093ТРАBr:1SiO <sub>2</sub> :0.0125TiO <sub>2</sub> :0.2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :66H <sub>2</sub> O:0.97NH <sub>4</sub> F

Титаносиликаты с размером частиц от 0,12 μm до 0,3 μm были получены из синтез-геля следующего состава 0.5ТРАОН:1SiO<sub>2</sub>:0.0125-0.05TiO<sub>2</sub>:0.2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Бутоксид титана и пероксид водорода прибавлялись к соответствующему количеству воды. Полученная смесь перемешивалась в течение 15 минут, пока весь титан не растворился. Затем к смеси прибавлялся раствор ТРАОН и TEOS. Полученная смесь нагревалась до 60 °C и перемешивалась в

течение 4 часов для удаления спиртов, образовавшихся при гидролизе алкоксидов. Во время перемешивания в смесь добавлялась вода для компенсации испарения. Полученный таким образом гель помещался в автоклавы и подвергался гидротермальной обработке при температуре от 80 до 170 °С. По окончании гидротермального синтеза автоклав охлаждался до комнатной температуры, полученный осадок отфильтровывался, промывался литром дистиллированной воды и сушился в течение 12 часов при 70 °С. Высушенный осадок взвешивался и прокаливался для удаления темплата при 550 °С в токе воздуха в течение 12 часов.

Титаносиликаты с размером частиц от 0,8  $\mu\text{m}$  до 3  $\mu\text{m}$  были получены из синтез-геля следующего состава 0.5ТРАОН:1SiO<sub>2</sub>:0.0125-0.05TiO<sub>2</sub>:0.2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:35H<sub>2</sub>O:0.3(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Бутоксид титана и пероксид водорода прибавлялись к соответствующему количеству воды. Полученная смесь перемешивалась в течение 15 минут, пока весь титан не растворялся. Затем к смеси прибавлялся раствор ТРАОН и TEOS. Полученная смесь нагревалась до 60 °С и перемешивалась в течение 4 часов для удаления спиртов, образовавшихся при гидролизе алкоксидов. Во время перемешивания в смесь добавлялась вода для компенсации испарения. После удаления спиртов в смесь был добавлен карбонат аммония, что приводило к затвердеванию геля. Полученный таким образом гель помещался в автоклавы и подвергался гидротермальной обработке при температуре от 80 до 170 °С. По окончании гидротермального синтеза автоклав охлаждался до комнатной температуры, полученный осадок отфильтровывался, промывался литром дистиллированной воды и сушился в течение 12 час.. при 70 °С. Высушенный осадок взвешивался и прокаливался для удаления темплата при 550 °С в токе воздуха в течение 12 час.

Титаносиликаты с размером частиц 30 мкм были получены из синтез-геля состава 0.188ТРАОН:0.093ТРАBr:1SiO<sub>2</sub>:0.0125TiO<sub>2</sub>:0.2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:66H<sub>2</sub>O:0.97NH<sub>4</sub>F. Бутоксид титана и пероксид водорода прибавлялись к соответствующему количеству воды. Полученная смесь перемешивалась в течение 15 мин., пока весь бутоксид титана не растворялся. Далее в смесь вносились темплаты ТРАОН и ТРАBr. После их растворения добавлялся TEOS. Полученная смесь нагревалась до

60 °С и перемешивалась в течение 4 часов для удаления спиртов, образовавшихся при гидролизе алкоксидов. Во время перемешивания в смесь добавлялась вода для компенсации испарения. После удаления спиртов в смесь был добавлен фторид аммония. Полученный таким образом гель помещался в автоклавы и подвергался гидротермальной обработке при температуре 170 °С. По окончании гидротермального синтеза автоклав охлаждался до комнатной температуры, полученный осадок отфильтровывался, промывался литром дистиллированной воды и сушился в течение 12 час. при 70 °С. Высушенный осадок взвешивался и прокаливался для удаления темплата при 550 °С в токе воздуха в течение 12 час.

Синтез титаносиликатов в присутствии фторсодержащих соединений проводился из синтез-геля состава  $0.5\text{ТРАОН}:1\text{SiO}_2:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:35\text{H}_2\text{O}$ :

$:0,5\text{C}_9\text{F}_{17}\text{ООН}:0.05\text{-}0.75\text{C}_6\text{F}_5\text{ОН}:0\text{-}0.1\text{HF}$ . Бутоксид титана и пероксид водорода прибавлялись к соответствующему количеству воды. Полученная смесь перемешивалась в течение 15 мин., пока весь титан не растворялся. Затем к смеси прибавлялся раствор ТРАОН,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{ОН}/\text{C}_9\text{F}_{17}\text{ООН}$  и TEOS. В части синтезов порядок добавления соединений менялся. Полученная смесь нагревалась до 60 °С и перемешивалась в течение 4 час. для удаления спиртов, образовавшихся при гидролизе алкоксидов. Во время перемешивания в смесь добавлялась вода для компенсации испарения. Полученный таким образом гель помещался в автоклавы и подвергался гидротермальной обработке при температуре 170 °С. По окончании гидротермального синтеза автоклав охлаждался до комнатной температуры, полученный осадок отфильтровывался, промывался литром дистиллированной воды и сушился в течение 12 час. при 70 °С. Высушенный осадок взвешивался и прокаливался для удаления темплата и перфторфенола при 550 С в токе воздуха в течение 12 часов.

Полученные образцы далее обозначены следующим образом: TS-I(X)-Y-Z, где I – тип синтез-геля, X – атомное соотношение Si/Ti, Y – температура синтеза, °С, Z – время синтеза, час.)

### 2.3 Физико-химические методы исследования

*ИК-спектроскопия.* ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Protégé 460 Nicolet с МСТ-детектором. Спектры записывали с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ . Для обработки данных использовали пакет программ OMNIC ESP версии 6.0. Спектры записывали с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . Приготовление образцов проводили по методике таблетирования со связующим. Для этого 20 мг TS-1 спрессовывали с прокаленным KBr в соотношении цеолит: KBr=1:150 по массе. В качестве фона использовали спектр KBr.

*Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ.* Термогравиметрический и дифференциальный термический анализы осуществляли на приборах SDT Q600 фирмы TA Instruments и TG 209 F1 фирмы NETZSCH. Навеску исследуемого материала массой около 20 мг подвергали прокаливанию в токе воздуха (20 мл/мин) со скоростью подъема температуры, равной  $10 \text{ }^\circ/\text{мин}$ . При этом, в автоматическом режиме фиксировали изменение массы образца, а также тепловой поток. С помощью указанных методов определяли содержание органического темплата и воды в свежесинтезированных материалах.

*Химический анализ.* Элементный состав всех использованных в работе образцов определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Scientific ARL PERFORM'X WDXRF с операционной рудиевой трубкой и мощностью 2,5 кВт. Для проведения анализа 0,1–0,2 г прокалённого образца прессовали в таблетку с  $\sim 1$  г порошкообразной борной кислоты.

*Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.* Электронно-микроскопические изображения детемплатированных образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2010 с использованием электронного пучка 200 кэВ и сканирующем электронном микроскопе CAMSCAN.

*Спектроскопия ЯМР.* Спектры ядерного магнитного резонанса при вращении под магическим углом (ЯМР ВМУ) получали на спектрометре Bruker AVANCE-II-400 с магнитным полем 9,4 Тл. Ротор (9 мм) из оксида циркония заполняли образцом ( $\sim 100$  мг) и переносили в спектрометр. Стандартная скорость вращения

составляла 8 кГц. Для съёмки спектров на ядрах  $^{29}\text{Si}$  использовали импульсы  $\pi/2$  длиной 3 мкс и задержкой 60 с. Химический сдвиг определяли относительно тетраметилсилана  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .

*Рентгенофазовый анализ.* Данные рентгеновской дифракции получали на автоматизированном рентгеновском дифрактометре Bruker D2Phaser в геометрии отражения (образец расположен горизонтально, трубка и детектор перемещаются по кругам гониометра). Режим генератора 40 кВ, 40 мА, рентгеновская трубка с медным анодом.

*Низкотемпературная адсорбция азота.* Исследование характеристик пористой структуры исходного морденита и рекристаллизованных цеолитов проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2000 фирмы Micromeritics. Предварительно все прокалённые образцы были вакуумированы при температуре 623 К до  $10^{-3}$  Па. Адсорбцию проводили при 77 К. Изотермы регистрировали в виде зависимостей:

$$V_{\text{адс.г.}}(\text{см}^3/\text{г}) = f(p/p_0).$$

Объём пор определяли как  $V_{\text{пор}} = V_{\text{адс}}/646,9$ , где 646,9 – отношение молярных объёмов газообразного и жидкого азота ( $V_{\text{ж}} = 34,65$  мл/моль,  $V_{\text{г}} = 22414$  мл/моль).

Общий адсорбционный объём ( $V_{\text{общ}}$ ) пор измеряли в точке  $p/p_0 = 0,945$  из адсорбционной ветви изотермы.

*УФ-спектроскопия.* УФ-спектры титаносиликатов, получали на приборе Thermo Evolution 600 фирмы в диапазоне 190–850 нм с шагом 2 нм.

## 2.4 Каталитический эксперимент

*Окисление пропилена.* Эпоксидирование пропилена пероксидом водорода изучали в стальном реакторе автоклавного типа объёмом 100 мл, оснащённым входным клапаном для подачи пропилена, В реактор помещали 0.1 г катализатора, к нему добавляли предварительно взвешенные 12 мл метанола, 2 мл раствора пероксида водорода, 0.4 мл мезителена в качестве внутреннего стандарта. Реактор закрывали, охлаждали в жидком азоте, добавляли пропилен из баллона. Масса пропилена в реакторе составляла примерно 13 г (12 атм), что определялось взвешиванием

реактора до и после заполнения пропиленом. Температуру реакции контролировали с помощью хромель-алюминиевой термопары, помещённой в специальный стальной карман реактора. После завершения эксперимента, реактор охлаждали в жидком азоте; взвешивали; с помощью пипетки переносили содержимое реактора в колбу; взвешивали колбу с продуктом. В реактор добавляли 15 мл ТГФ и включали перемешивание на 5 минут. Переносили ТГФ в колбу с продуктом и взвешивали.

*Окисление гексена, циклогексена, 2-этилгептена.* Жидкофазное окисление углеводородов пероксидом водорода проводилось в стеклянной колбе объемом 5 мл. В реактор помещали 0.04-0.5 мл углеводорода, 3 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 0.1-0.43 мл 30% водного раствора пероксида водорода и 0.04-0.05 мл мезителена в качестве внутреннего стандарта. Полученную смесь нагревали до  $55^\circ\text{C}$  и затем вносили 10 мг катализатора при интенсивном перемешивании. Пробоотбор осуществлялся через определенные промежутки времени путем отбора 1 мкл смеси. Температуру реакции контролировали с помощью хромель-алюминиевой термопары.

Продукты реакции анализировали методами газо-жидкостной хроматографии на хроматографе Кристалл 2000 М фирмы «Хроматэк Аналитик», снабжённом пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой с фазой SE-30 (30 м, 0.22 мм). Регистрация хроматограмм и определение площадей пиков проводилась с помощью программы «Хроматэк Аналитик». Конверсию пероксида водорода рассчитывали исходя из результатов йодометрического титрования.

В качестве показателей процесса эпоксилирования были выбраны конверсия пероксида водорода (С) и эффективность использования пероксида водорода (Е). Данные величины рассчитывались по следующим формулам:

$$C = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_1(\text{H}_2\text{O}_2)}{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)} * 100\%,$$

$$\text{где } n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(p - pa(\text{H}_2\text{O}_2)) * \omega(\text{H}_2\text{O}_2)}{M(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

$$n_t(H_2O_2) = \frac{V(p - pa(Na_2S_2O_3)) * c(p - pa(Na_2S_2O_3)) * m(\text{продуктов})}{2 * 1000 * m(\text{навески})}$$

$$n(\text{Э}) = \frac{m(C_9H_{12}) * S(\text{Э}) * k(\text{Э})}{M(\text{Э}) * S(C_9H_{12}) * k(C_9H_{12})}$$

Здесь  $n_0(H_2O_2)$  – исходное количество пероксида водорода, моль;  $n_t(H_2O_2)$  – количество пероксида водорода в момент времени  $t$ , моль;  $n(\text{Э})$  – количество образовавшегося эпоксида, моль;  $\omega(H_2O_2)$  – массовая доля пероксида водорода в растворе;  $S(i)$  – площадь хроматографического пика  $i$ -го вещества, %;  $k(i)$  – коэффициент чувствительности  $i$ -го вещества;  $m(i)$  – масса  $i$ -го вещества, г;  $M(i)$  – молекулярная масса  $i$ -го вещества, г/моль.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Кристаллизация титаносиликата из синтез-геля I

На первой стадии работы было исследовано влияние температуры и времени гидротермальной обработки на кристаллизацию синтез-геля I. Данные по кристаллизации образцов в интервале температур 80-170 °С приведены на Рис.3.1.

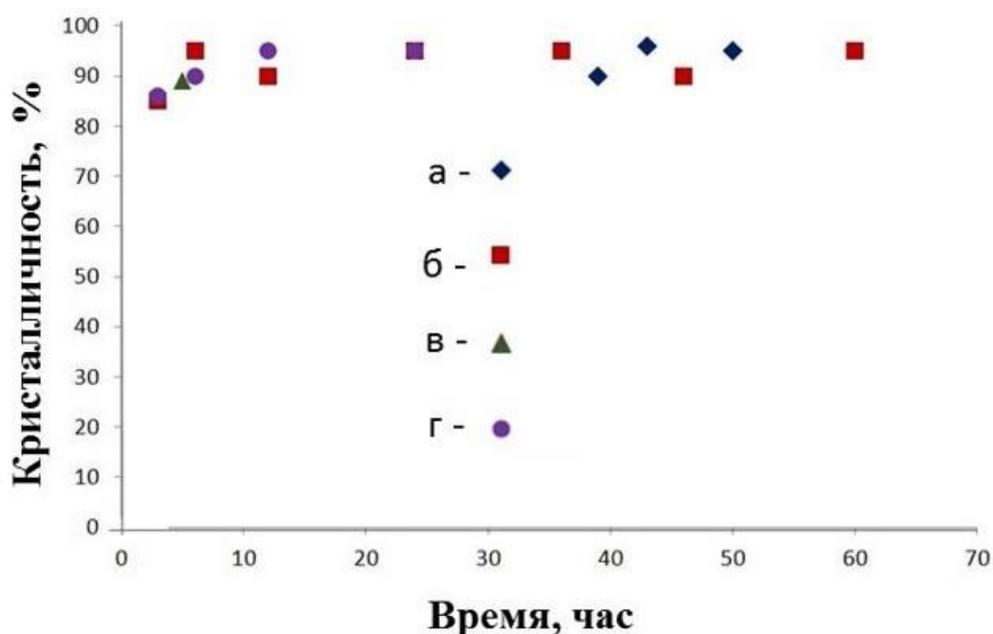


Рис. 3.1. Кристаллизация синтез-геля I при температурах: а – 80, б – 120, в – 140, г- 170 °С.

Из приведенных данных следует, что при гидротермальном синтезе в интервале 80-170 °С степень кристалличности образцов практически не изменяется, причём в этом температурном интервале кристаллизация цеолитов происходила без стадии образования аморфного кремнистого геля. Хотя полученные в первые несколько часов синтеза образцы обладают степенью кристалличности около 80-90%, однако присутствия в их составе аморфной фазы не было обнаружено. Вероятно, пониженная кристалличность связана с некоторой дефектностью образующихся кристаллов.

Для данного синтез-геля I процесс его кристаллизации протекает так, что выход твердой фазы возрастает со временем синтеза (Рис. 3.2).

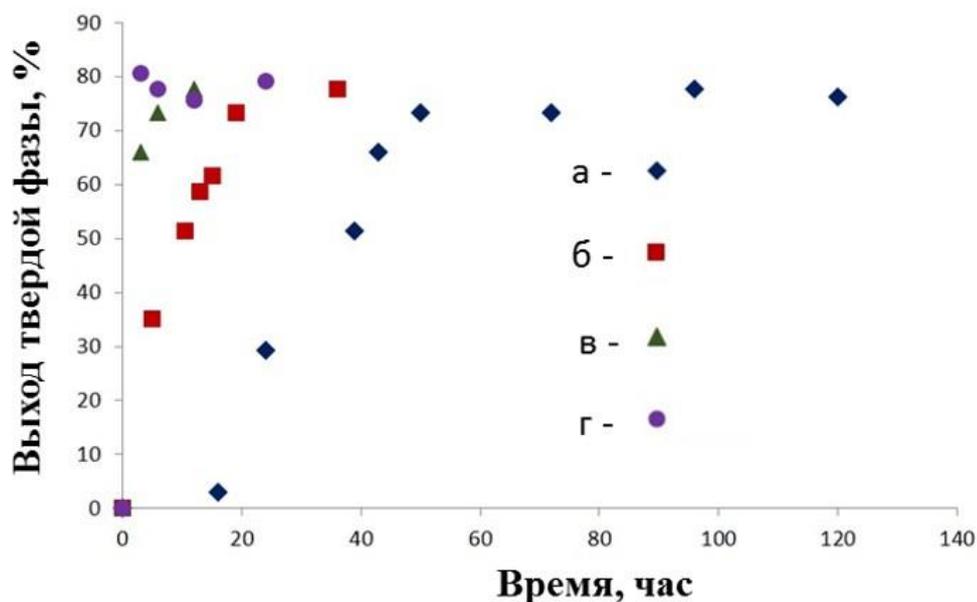


Рис. 3.2. Зависимость выхода твердой фазы от времени кристаллизации синтез-геля I при температурах: а – 80, б – 120, в – 140, г- 170 °С.

В образцах, полученных при температурах выше 120 °С, кристаллы цеолита образовывалась уже в первые часы синтеза. При 80 °С кристаллизация образца начиналась только через 15 час., и, таким образом, снижение температуры синтеза приводит к появлению индукционного периода. На всех образцах максимальный выход цеолита составлял 70-80% от теоретического. Теоретический 100%-ый выход достигался бы лишь в случае, когда весь взятый для синтеза кремний был бы осажден в виде твердой фазы. Текстульные характеристики полученных образцов приведены в Табл. 3.1.

Таблица 3.1. Характеристики образцов, полученных из синтез-геля I при различных условиях их синтеза.

Образец	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
TS-I(80)-80-24	0,195	380
TS-I(80)-80-43	0,19	380
TS-I(80)-80-70	0,20	390
TS-I(80)-80-100	0,21	400
TS-I(80)-80-120	0,22	410
TS-I(80)-120-72	0,235	420
TS-I(80)-140-60	0,23	415
TS-I(80)-170-24	0,23	415

На примере образцов, синтезированных при 80 °С, можно видеть, что в начале кристаллизации образцы обладают меньшей удельной поверхностью и объемом пор, но со временем эти показатели растут. Можно полагать, что их повышение связано с небольшим увеличением кристалличности, а также со снижением дефектности кристаллов. В случае синтезов, проведенных при более высоких температурах, такое изменение объема пор и удельной поверхности полученных образцов не было обнаружено. Состав синтезированных образцов, определённый методами ТГА и РФЛА, приведен в Табл. 3.2.

Таблица 3.2. Состав образцов (ммоль), полученных из синтез-геля I при различных условиях их синтеза.

Образец	Si	Ti	H <sub>2</sub> O	TPA
Исходный гель	10	0,125	350	5
TS-I(80)-80-24	2,9	$0,57 \cdot 10^{-2}$	0,34	0,08
TS-I(80)-80-43	6,6	0,022	0,52	0,24
TS-I(80)-80-120	7,6	0,036	0,55	0,28
TS-I(80)-120-15	6,2	0,015	0,49	0,25
TS-I(80)-120-72	7,5	0,094	0,58	0,31
TS-I(80)-140-3	6,7	0,018	0,48	0,24
TS-I(80)-140-12	7,8	0,040	0,55	0,31
TS-I(80)-140-60	7,6	0,095	0,51	0,29
TS-I(80)-170-3	8,1	0,039	0,57	0,30
TS-I(80)-170-12	7,7	0,064	0,56	0,28
TS-I(80)-170-24	7,9	0,099	0,53	0,29

Кроме содержания титана, состав остальных компонентов во всех образцах изменялся незначительно: 1-3% H<sub>2</sub>O, 10-12% органического темплата и 85-89 мас.% оксидной фазы. При этом содержание воды в образцах, синтезированных при 80 °С, увеличивалось с ростом объема пор.

При всех исследованных температурах синтеза наблюдалось уменьшение соотношения Si/Ti в составе твердой фазы со временем гидротермального синтеза. (Рис.3.3). Также видно, что встраивание титана в оксидную фазу «запаздывает» относительно кристаллизации, так что изначально образуются кристаллы с содержанием титана значительно ниже, чем в исходном геле.

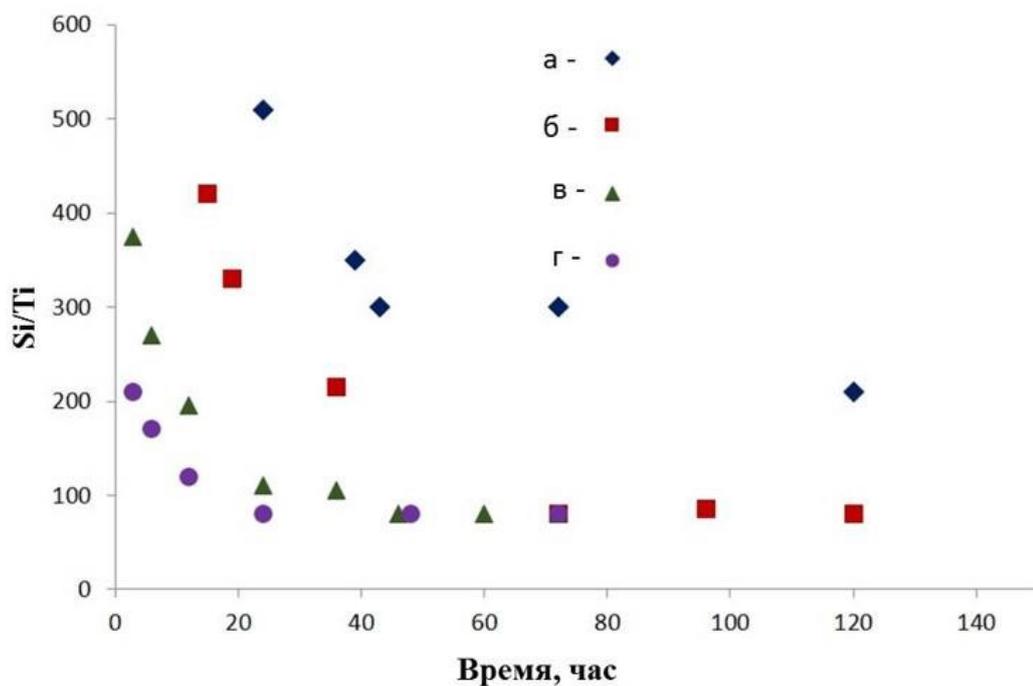


Рис. 3.3. Соотношение Si/Ti в твердой фазе продукта кристаллизации синтез-геля I при температурах: а – 80, б – 120, в – 140, г- 170 °С.

При достаточно длительном времени синтеза соотношение Si/Ti в твердой фазе всех образцов приблизилось к 80, и чем выше температура синтеза, тем быстрее возрастает концентрация титана в твердой фазе.

На Рис. 3.4 приведены микрофотографии СЭМ образцов с максимальной кристалличностью, которые были синтезированы при различных температурах.

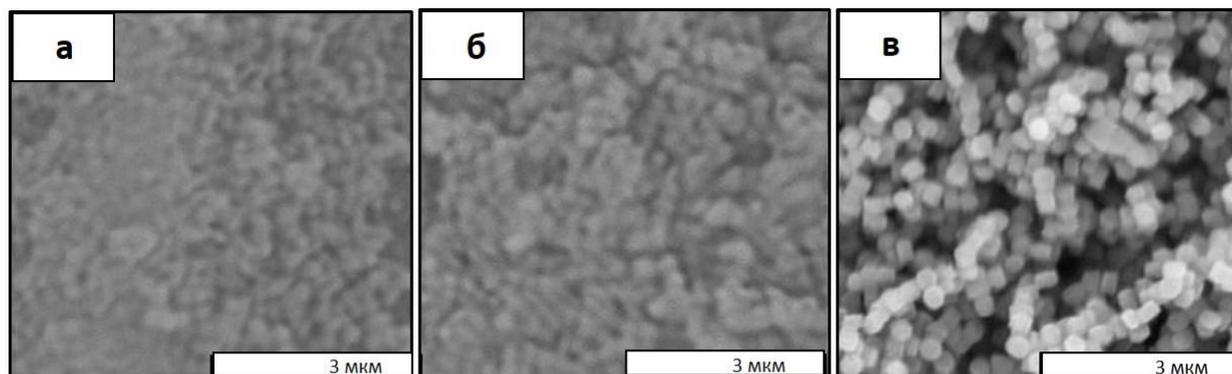


Рис. 3.4. Микрофотографии СЭМ образцов, полученных в результате кристаллизации синтез-геля I при: а – 120, б – 140, в - 170 °С.

Как видно из приведенных микрофотографий, температура синтеза существенно влияет на размер частиц получаемого материала. Так, при 170 °С были получены частицы с размером 300 нм, снижение температуры до 120 °С приводит к частицам с размером 120 нм.

Важную информацию о процессе кристаллизации даёт метод ИК-спектроскопии. На Рис. 3.5 представлены ИК-спектры образцов, синтезированных при температуре 170 °С в течение разного времени [125].

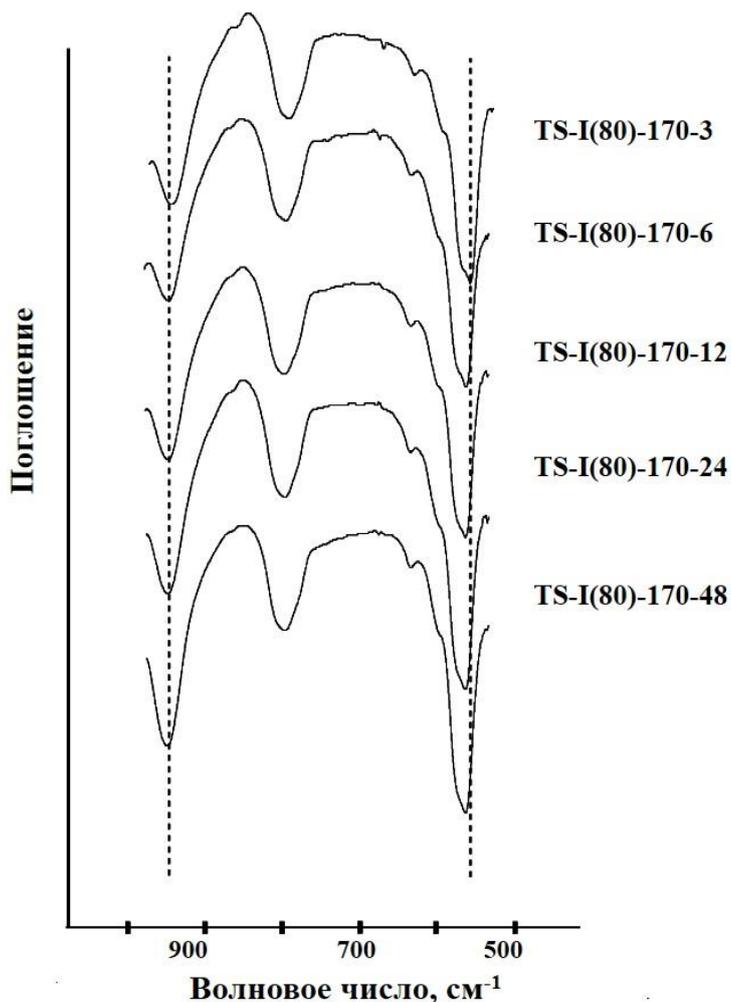


Рис. 3.5. ИК-спектры образцов, полученных из синтез-геля I его кристаллизацией в течение разного времени при 170 °С.

В ИК-спектрах присутствует полоса поглощения 560 см<sup>-1</sup>, характерная для структуры MFI. Относительная интенсивность полосы 960 см<sup>-1</sup>, в том числе характеризующей нахождение атомов титана в структуре цеолита [83-85], в спектрах для образцов растёт с увеличением времени кристаллизации, что согласуется с данными химического анализа об увеличении концентрации титана в

структуре (Табл. 3.2 и Рис. 3.3).

По литературным данным, в спектрах  $^{29}\text{Si}$  ЯМР силиката со структурой MFI можно выделить два основных сигнала: сигнал при -113 м.д. ( $Q_4$ ), относящийся к тетраэдрическому кремнию в  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  фрагментах решетки, и менее интенсивный сигнал при -103 м.д. ( $Q_3$ ), связанный с дефектным фрагментом  $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$  [126]. В ряде работ также отмечается, что встраивание титана в структуру силиката приводит к уменьшению дефектности структуры цеолита и как следствие к увеличению соотношения интенсивностей сигналов  $Q_4/Q_3$  в спектрах  $^{29}\text{Si}$  ЯМР.

В Табл. 3.3 приведены соотношения интенсивностей полос  $960\text{ см}^{-1}$  и  $550\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах образцов, а также сигналов  $Q_4/Q_3$  в спектрах  $^{29}\text{Si}$  ЯМР, полученных для образцов, синтезированных при различном времени кристаллизации.

Таблица 3.3. Характеристики образцов, полученных из синтез-геля I при температуре  $170\text{ }^\circ\text{C}$  и разном времени синтеза

Время синтеза, час.	Si/Ti	$I_{960}/I_{550}$	$Q_4/Q_3$
3	200	0.41	7.1
6	120	0.44	7.6
12	90	0.48	7.7
24	85	0.51	8.6
48	80	0.59	9.0

Из приведенных данных видно, что с увеличением времени кристаллизации растёт отношение интенсивностей сигналов  $Q_4/Q_3$ . При условии того, что степень кристалличности при этом не возрастает, а также с учетом относительного роста полосы поглощения  $960\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах, эти данные вполне можно интерпретировать как свидетельство встраивания титана в кристаллическую решетку цеолита.

Полученные результаты, которые были рассмотрены выше, позволяют сделать некоторые предположения о возможном механизме синтеза титаносиликатов в данных условиях. Возрастающий выход твердой фазы при постоянной степени кристалличности продукта говорит о том, что этот механизм является жидкофазным. Небольшие флуктуации кристалличности можно отнести на счет дефектности кристаллов и залечивания этих дефектов в ходе синтеза. Иначе говоря, образование зародышей в жидкой фазе геля и последующий их рост происходит без образования твердой аморфной фазы вторичного геля.

По литературным данным, титан может находиться в разном координационном окружении, а именно, октаэдр - в диоксиде и аморфном силикате титана, а тетраэдр - в цеолите со структурой MFI. Для определения состояния титана в образцах, полученных в работе, был использован метод УФ-спектроскопии, который позволяет обнаружить присутствие диоксида титана по полосе поглощения 350 нм, а титана в аморфном силикате - по полосе 240 нм.

На Рис. 3.6 приведены УФ-спектры титаносиликатов после их кристаллизации при разных температурах. Из спектров видно, что в образцах, синтезированных при высоких температурах, Ti находится в структуре цеолита. В то же время, в титаносиликатном материале, полученном при 80 °С, Ti присутствует и в виде диоксида. Вероятно, такой результат связан со сравнительно небольшой растворимостью титаносодержащих интермедиатов в синтез-геле при низких температурах кристаллизации. Именно поэтому понижение температуры гидротермального синтеза ведет к получению титаносиликатного материала, содержащего внеструктурный диоксид титана, в то же время синтез при высоких температурах приводит только к изоморфному встраиванию атомов титана в структуру цеолита MFI.

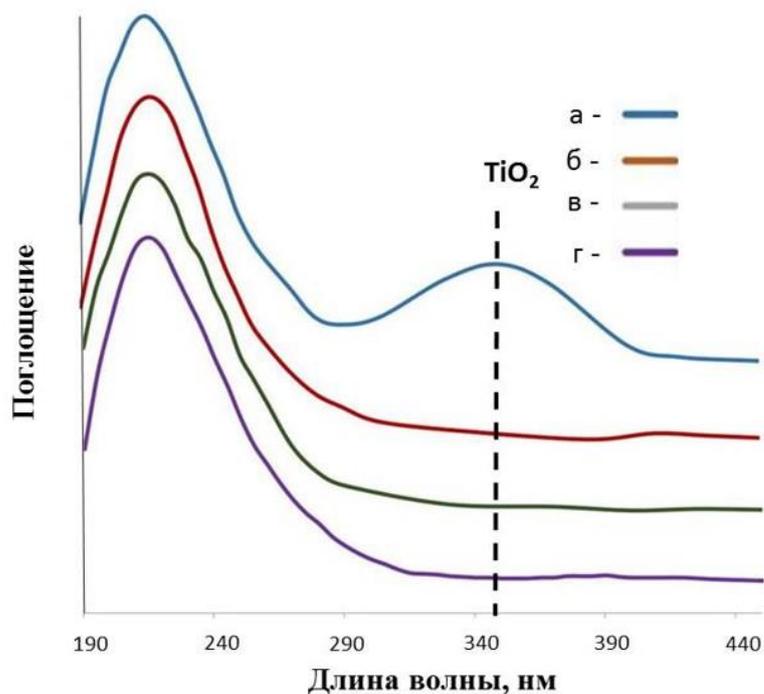


Рис. 3.6. УФ-спектры образцов, полученных из синтез-геля I при: а – 80, б – 120, в – 140, г - 170 °С.

Встраивание титана в структуру цеолита было также исследовано при изменении концентрации титана в исходном синтез-геле. На Рис. 3.7 приведены УФ-спектры образцов, полученных гидротермальной обработкой гелей с соотношением Si/Ti = 80, 50 и 20 при 170 °С в течение 72 час.

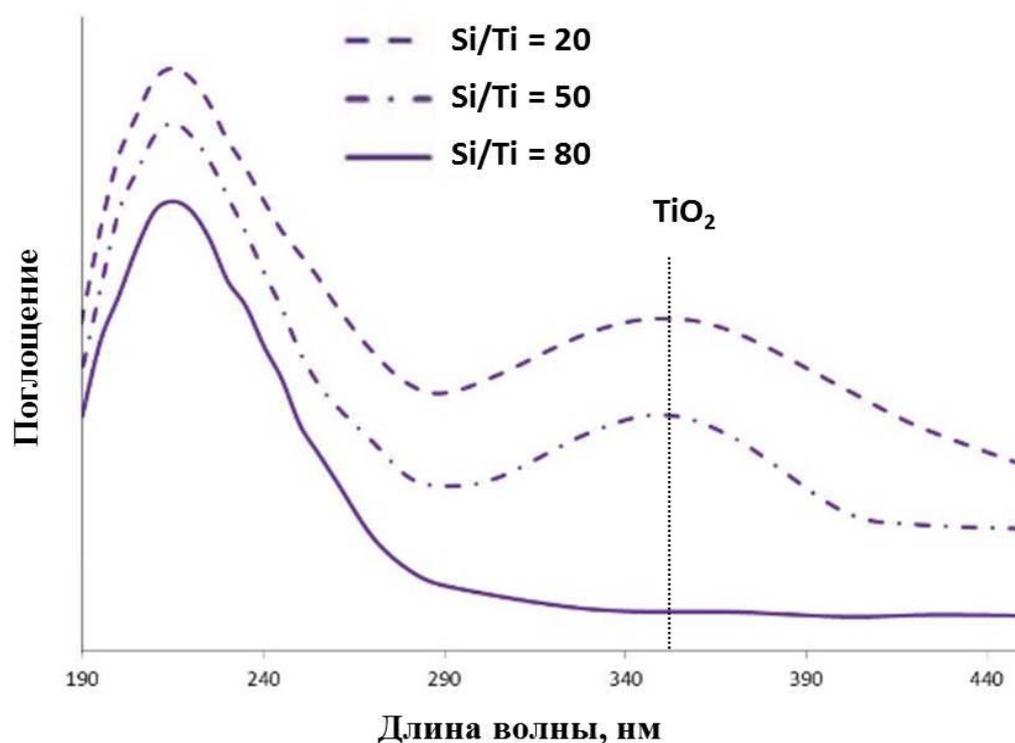


Рис. 3.7. УФ-спектры образцов, полученных из синтез-геля I с различным соотношением Si/Ti при 170 °С и времени синтеза 72 час.

Как видно из приведенных спектров, при уменьшении соотношения Si/Ti в образцах от 80 до 20 значительно возрастает концентрация внеструктурного TiO<sub>2</sub>, на что указывает появление характерической полосы 350 нм. При этом концентрация такого "оксидного" титана спустя трое суток гидротермального синтеза существенно отличалась от заложенного в исходный гель (Табл. 3.4).

Таблица 3.4. Соотношение Si/Ti, моль/моль, в образцах, полученных гидротермальным синтезом в течение 72 час.

Образец	Исходное	Конечное
TS-I(170)-80-72	80	80
TS-I(170)-50-72	50	65
TS-I(170)-20-72	20	40

Следовательно, можно утверждать, что соотношение Si/Ti ~ 80 отвечает некоему предельному количеству титана, которое может встраиваться в

структуру цеолита без образованию примесного диоксида титана. Кроме того, именно это количество встраивается полностью в течение трех суток гидротермального синтеза.

Таким образом, как снижение температуры гидротермального синтеза, так и увеличение количества титана в исходном геле выше некоторого предельного неизбежно приводит к образованию внеструктурного  $TiO_2$ .

В результате исследования кристаллизации синтез-гелей I при различных температурах и временах гидротермальной обработки удалось найти условия получения образцов титаносиликата, отличающихся размером кристаллов - от 120 до 300 нм, разным соотношением Si/Ti - от 40 до 80 и с различным координационным состоянием атомов Ti - в диоксиде и во «встроенном» титане.

### **3.2 Кристаллизация титаносиликата из синтез-геля II**

Далее был проведен синтез титаносиликата из синтез-геля II, содержащего модификатор - карбонат аммония. В литературе описано использование  $(NH_4)_2CO_3$  при синтезе цеолитов с целью регулирования pH среды, а также как минерализующего агента [69].

Исходный синтез-гель II был получен при внесении карбоната аммония в реакционную среду после всех других компонентов, т.е. непосредственно перед помещением геля в автоклав. Гидротермальную обработку синтез-геля II проводили в том же температурном диапазоне 80-170 °C, что и синтез-гель I. После внесения  $(NH_4)_2CO_3$  в синтез-гель величина pH среды изменялась от 12 до 11, и при этом происходило затвердевание реакционной смеси. На Рис.7 представлены данные по последующей кристаллизации такого геля.

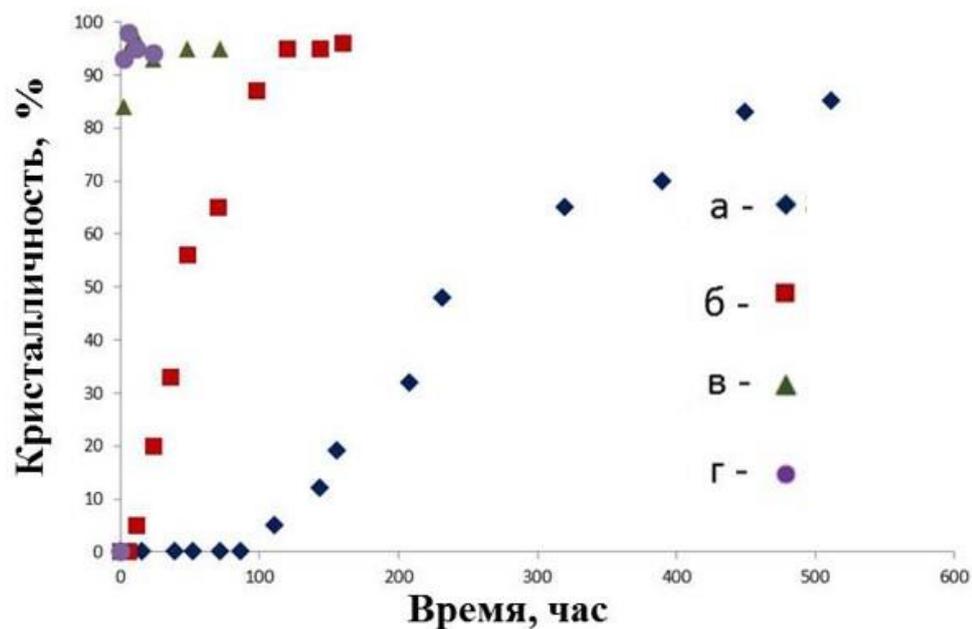


Рис. 3.8. Кристаллизация синтез-геля II при различных температурах: а – 80, б – 120, в – 140, г- 170 °С.

Для образца, обработку которого проводили при 80 °С, наблюдали длительный индукционный период. Довольно очевидно, что низкое содержание кристаллической фазы в этом образце связано с наличием в нем значительного количества аморфной оксидной фазы. Однако последняя при более длительной гидротермальной обработке - выше 500 час. переходит в кристаллическую цеолитную фазу. Аналитическое содержание  $\text{SiO}_2$  в твердом продукте такого синтеза на протяжении всего процесса кристаллизации практически не меняется и остается близким к теоретическому, хотя сама масса твердой фазы изменяется довольно значительно.

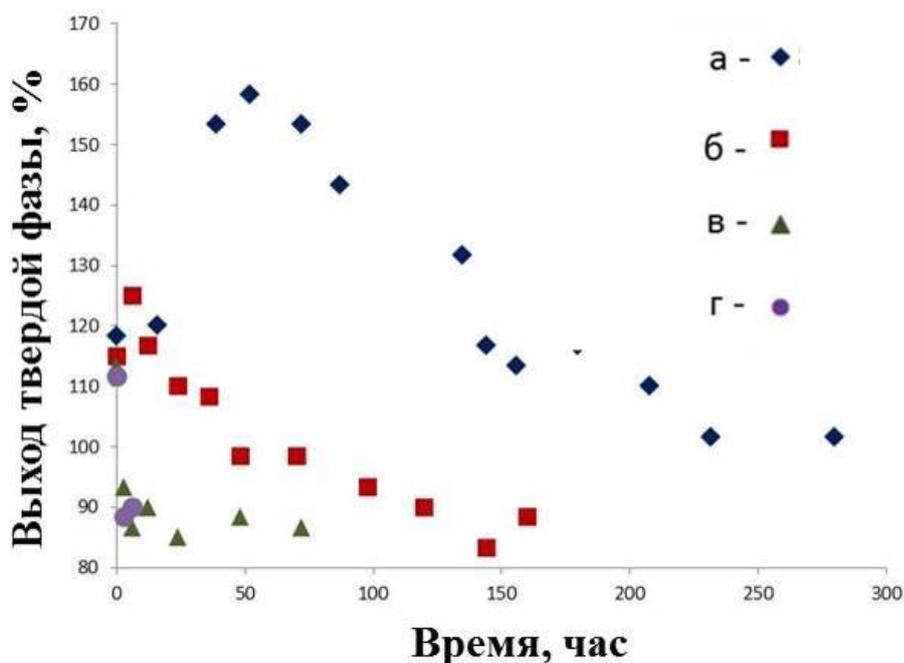


Рис. 3.9. Зависимость выхода твердой фазы от времени кристаллизации синтез-геля II при: а – 80, б – 120, в – 140, г- 170 °С.

Чтобы выяснить природу такого необычного хода синтеза, полученные образцы были исследованы методом ТГА; результаты представлены на Рис. 3.10. Из этих данных видно, что образец теряет массу в несколько стадий. Первая стадия потери массы – от комнатной температуры до ~ 110 °С, характеризуется четко выраженным эндотермическим эффектом и соответствует удалению из образца физически адсорбированной воды. Вторая стадия - от 110 °С до 140-150 °С, выделенная на рисунке пунктирными линиями, характеризуется также эндотермическим эффектом. В этом диапазоне температур испаряется вода, которая находилась в прочно связанном, т.н. «окклюдированном» состоянии, и которая не удалялась при обычном режиме высушивания образца.

Таким образом, если сопоставить данные термогравиметрии и химического анализа, то можно получить довольно полную картину тех изменений, которые в ходе кристаллизации претерпевает элементный состав образцов.

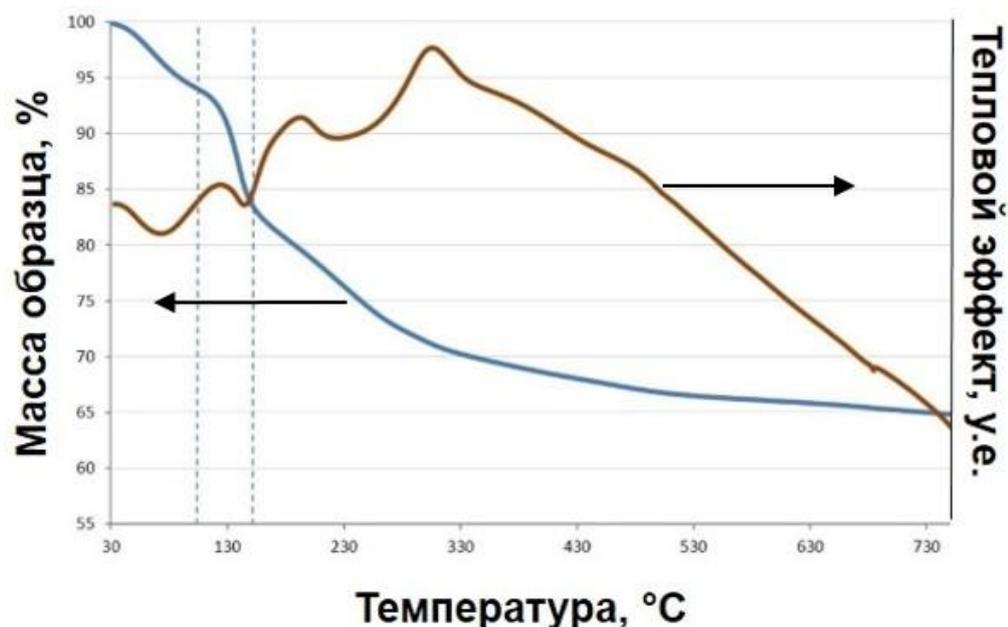


Рис. 3.10. Результаты исследования образца TS-II(80)-80-150 методом ДТА.

В процессе синтеза содержание кремния в образцах изменяется незначительно, при этом масса материала сначала увеличивается, а затем снижается за счет изменения содержания воды и органического темплата в образцах. При этом и темплат, и вода находятся в окклюдированном состоянии, поскольку не удаляются ни при сушке, ни при промывании образца.

В отличие от образцов, которые были получены из синтез-геля I, в данном синтезе соотношение Si/Ti в них практически не изменяется. Таким образом первоначально находившийся в твердом геле титан не растворяется, а полностью остается в твердой фазе.

Начало потери массы образцом связано с объемным уплотнением пористого аморфного геля и превращением его в кристаллический материал с цеолитной структурой, из-за чего окклюдированная вода "выталкивается" из формирующейся твердой фазы. В итоге, при достижении максимальной кристалличности выход твердой фазы составлял около 80% от теоретического.

Таблица 3.5. Состав образцов, ммоль, полученных из синтез-геля II при температуре 80, 120, 140 и 170 °С.

Образец	Si	Ti	H <sub>2</sub> O	TPA
Исходный гель	10	0,1250	350	5
TS-II(80)-80-52	8	0,1020	8,6	1,55
TS-II(80)-80-180	7,5	0,0940	6,4	0,66
TS-II(80)-80-450	7,8	0,0975	0,57	0,35
TS-II(80)-120-6	7,7	0,0964	0,79	1,34
TS-II(80)-120-48	7,9	0,0987	0,97	0,51
TS-II(80)-120-120	7,8	0,0975	0,53	0,32
TS-II(80)-140-3	7,8	0,0983	0,73	0,39
TS-II(80)-140-12	7,9	0,0982	0,51	0,28
TS-II(80)-140-72	7,6	0,0950	0,55	0,27
TS-II(80)-170-3	7,8	0,0977	0,48	0,26
TS-II(80)-170-6	8,1	0,1100	0,51	0,25
TS-II(80)-170-12	7,7	0,0960	0,52	0,33

Повышение температуры кристаллизации, естественно, увеличивает скорость всех происходящих процессов. При температуре 80 °С наблюдается значительное увеличение массы образцов в ходе гидротермального синтеза, которое, как отмечено выше, обусловлено прочной окклюзией воды и темплата в формирующейся твердой фазе. При 120 °С масса увеличивается только в начальный короткий период синтеза и, спустя 6 час. начинает падать. Кроме ускорения кристаллизации, принципиальных отличий в механизме синтеза с увеличением температуры не наблюдалось. Текстуальные характеристики полученных образцов приведены в Табл. 3.6.

В отличие от синтеза из геля I, когда текстура образцов мало изменялась при синтезе, в данном случае нами было обнаружено значительное изменение текстурных параметров. В начале кристаллизации образцы, синтезированные при 80 °С, обладают аморфной структурой и малыми объемом пор и удельной

поверхностью. После этого происходит образование вторичного геля, который характеризуется значительно большей пористостью, и после 52 час. синтеза объем пор геля составляет 0,3 см<sup>3</sup>/г. Максимальная пористость геля соответствует максимуму на кривой выхода твердой фазы и, соответственно, максимальной степени окклюзии воды. Затем начинается фаза кристаллизации цеолита и постепенного уменьшения текстурных показателей до традиционных показателей MFI.

Таблица 3.6. Характеристики образцов, полученных из синтез-геля II при различных условиях их синтеза

Образец	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
TS-I(80)-80-24	0,05	80
TS-I(80)-80-52	0,30	130
TS-I(80)-80-96	0,26	140
TS-I(80)-80-150	0,24	210
TS-II(80)-80-180	0,22	305
TS-II(80)-80-450	0,20	380
TS-II(80)-120-6	0,23	200
TS-II(80)-120-48	0,185	400
TS-II(80)-120-120	0,19	405
TS-II(80)-140-3	0,2	390
TS-II(80)-140-12	0,18	400
TS-II(80)-140-72	0,185	400
TS-I(80)-170-3	0,175	390
TS-I(80)-170-12	0,18	390
TS-I(80)-170-24	0,18	390

Аналогичная ситуация имеет место и для образцов, которые получали при температуре 120 °С, где также объем пор проходит через максимум. Для образца TS-II(80)-140-3 несколько больший объем пор, видимо, связан с наличием

аморфной фазы в составе образца, т.к. степень его кристалличности составляет не более 80%.

Между тем, морфология образцов заметно изменяется в ходе гидротермальной обработки. На Рис. 3.11 представлены микрофотографии СЭМ, иллюстрирующие морфологическую эволюцию геля в условиях гидротермального синтеза при 80 °С. На микрофотографиях видно, как на первом этапе синтеза - до 50 час., параллельно с увеличением массы образцов, происходит укрупнение частиц геля. Затем с началом снижения его массы происходит фрагментация крупных частиц и образование из них агломератов небольших частиц размером порядка 1 мкм. После 320 час. синтеза, когда кристалличность образцов достигает 60%, практически все крупные частицы представляют собой агломераты цеолитных микрочастиц. В ходе синтеза не происходит растворения геля, а цеолитные кристаллы образуются внутри самого твердого геля.

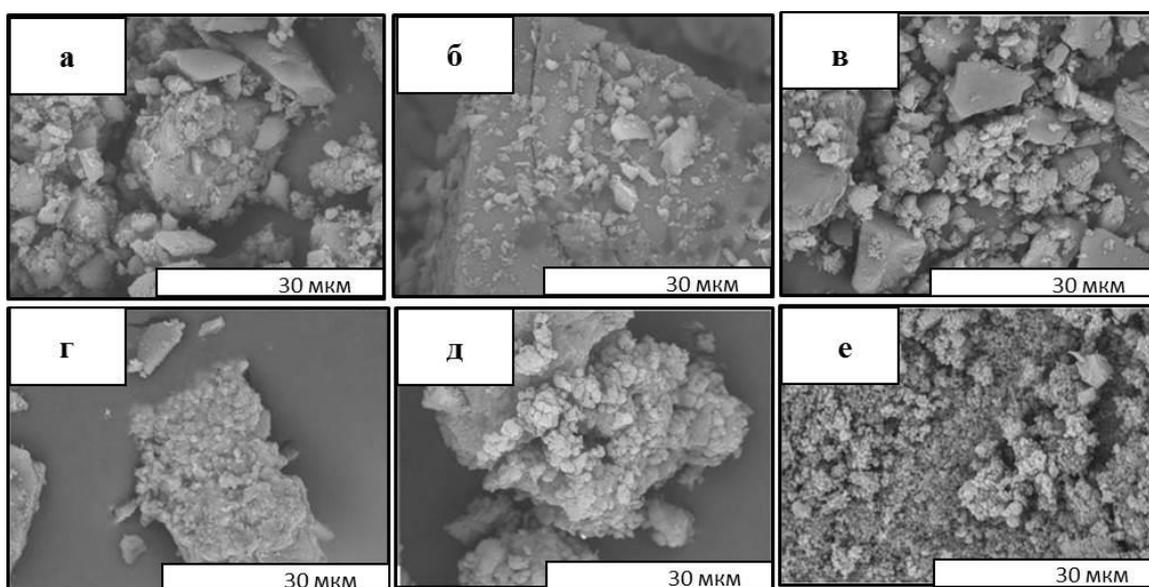


Рис. 3.11. Микрофотографии СЭМ образцов, полученных из синтез-геля II при 80 °С и разном времени кристаллизации:  
а – 17, б – 50, в – 72, г – 150, д – 210, е – 320 час.

Изменение температуры синтеза здесь влияло на размеры образующихся частиц аналогичным образом, что и в случае «жидкофазного» синтеза (Рис. 3.12).

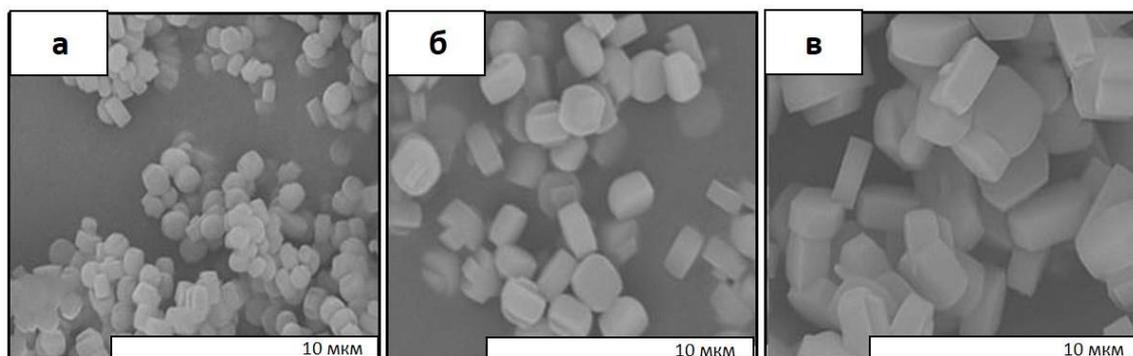


Рис. 3.12. Микрофотографии СЭМ образцов, полученных из синтез геля II при температурах: а – 120, б – 140 и в – 170 °С.

В исследованном температурном интервале синтезированные образцы представляют собой шестигранные призмы различных размеров; при этом повышение температуры синтеза приводит к росту среднего размера частиц. Так, при температуре синтеза 120 °С были получены призмы толщиной порядка 0,3 мкм, а при 170 °С их толщина составила ~ 1 мкм.

На Рис. 3.13 приведены ИК-спектры образцов, синтезированных при постоянной температуре 170 °С, но различном времени кристаллизации. В полученных спектрах присутствует полоса поглощения 550 см<sup>-1</sup>, характерная для структуры MFI. Интенсивность полосы 960 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах мало изменяется со временем синтеза. Увеличение же интенсивности на начальном этапе кристаллизации может быть связано со снижением дефектности образцов [127].

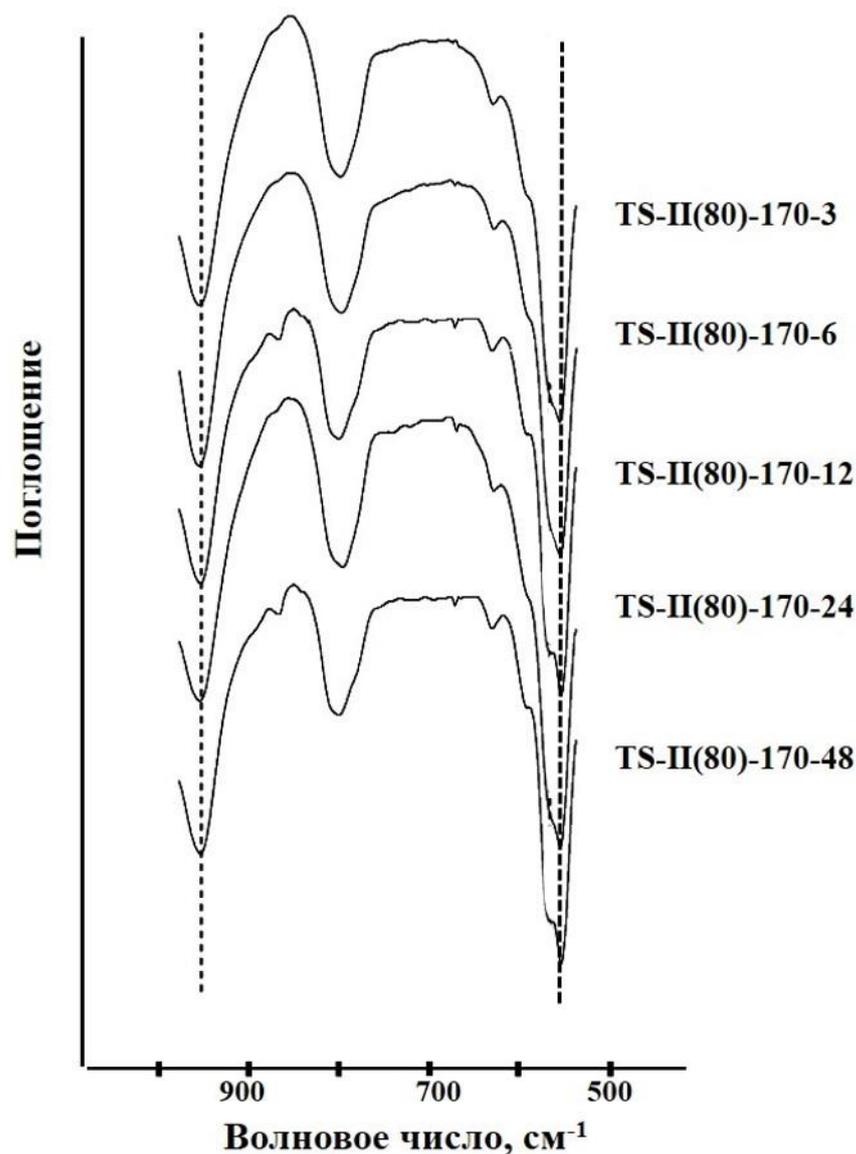


Рис. 3.13. ИК-спектры образцов, полученных при кристаллизации синтез-геля II при 170 °С и разном времени синтеза - от 3 до 48 час.

Соотношение Si/Ti в синтезированных образцах, а также ИК- и ЯМР-спектральные характеристики приведены в Табл. 3.7. Из приведенных данных видно, что с увеличением времени кристаллизации соотношение интенсивностей сигналов  $Q_4/Q_3$  растет на начальном этапе кристаллизации, такой рост, по-видимому, связан со снижением числа дефектов в образцах. Однако после 12-часового синтеза не изменяется ни количество дефектов, ни относительная интенсивность полосы  $960\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о завершении процесса кристаллизации.

Таблица 3.7. Характеристики образцов, полученных из синтез-геля II при 170 °С и разном времени синтеза.

Время синтеза, час	Si/Ti	I <sub>960</sub> /I <sub>550</sub>	Q <sub>4</sub> /Q <sub>3</sub>
3	80	0.58	8.5
6	75	0.58	8.9
12	80	0.59	9.0
24	80	0.6	9.1
48	80	0.6	9.2

Приведенные данные позволяют предполагать, каков здесь механизм синтеза цеолитных кристаллов. Твердая фаза присутствует в образцах на всех стадиях синтеза и со временем кристалличность растет, при этом формирование цеолитных кристаллов происходит непосредственно в структуре «вторичного» геля. Поэтому вероятнее всего здесь образование кристаллической фазы происходит по твердофазному механизму, причем их рост происходит за счет реструктурирования твердого геля.

В то же время, вопрос о транспорте «строительного» материала из фазы аморфного геля к формирующейся частице цеолита остается дискуссионным. В литературе наибольшее распространение получило мнение, что этот процесс реализуется через растворение кремнийсодержащего геля и последующую диффузию растворенных олигомерных фрагментов к формирующейся частице цеолита.

В отличие от синтеза цеолита из синтез-геля I, когда концентрация титана в образце изменялась со времени кристаллизации, для синтез-геля II наблюдается обратная картина. Соотношение Si/Ti меняется незначительно в пределах погрешности метода элементного анализа. Что же касается состояния титана, то в данной серии образцов также наблюдаются отличия от результатов, полученных с синтез-гелем I.

Все образцы, достигшие максимальной степени кристалличности, содержат

титан только как изоморфнозамещенный в структуре. В УФ-спектрах этих образцов нет полос поглощения в области выше 220 нм. Это четко видно из Рис. 3.14, где приведены спектры образцов, полученных из синтез-геля II при температуре 80 °С с различным временем кристаллизации.

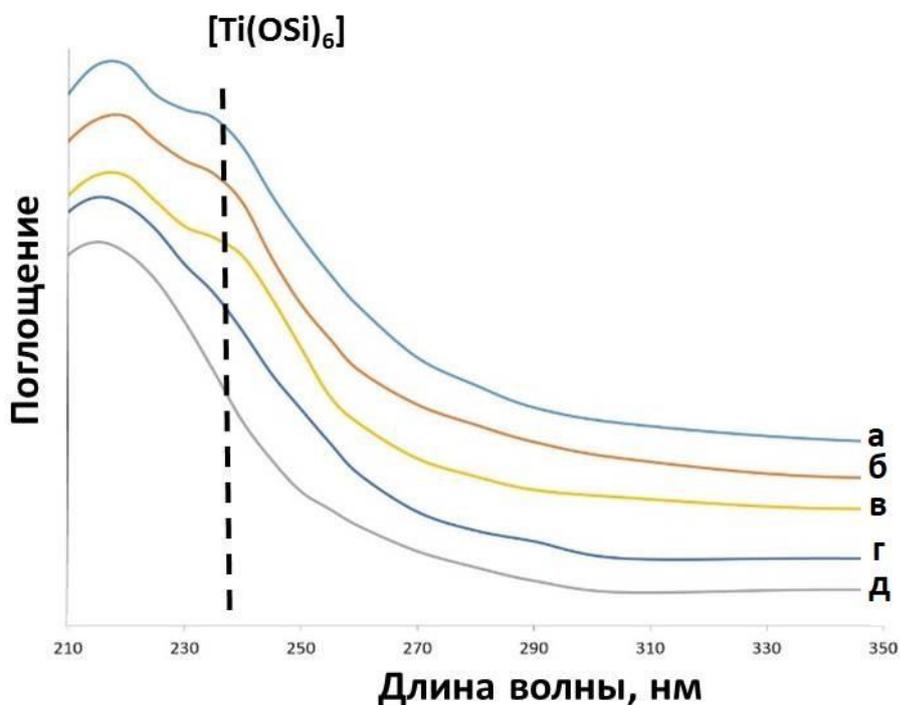


Рис. 3.14. УФ-спектры образцов, полученных из синтез-геля II при 80 °С и различном времени кристаллизации: а – 50, б – 72, в – 98, г – 150, д – 320 час.

Во всех спектрах присутствует полоса поглощения в области 240 нм. Как было отмечено выше, поглощение в этой области характерно для атомов титана, которые находятся в октаэдрической координации и связаны через кислородные «мостики» с шестью атомами кремния. Отсюда следует, что в начале синтеза весь титан находится внутри аморфного кремнистого геля. Затем с началом кристаллизации можно видеть, что интенсивность полосы 240 нм начинает снижаться, и это свидетельствует об уменьшении количества титана в аморфной части образца. Когда через 500 час. степень кристалличности достигает максимального значения, полоса поглощения при 240 нм в УФ-спектре образца полностью исчезает. Для образцов, синтезированных при более высоких температурах, наблюдается аналогичная картина.

Следует отметить, что в предыдущей серии экспериментов с синтез-гелем I снижение температуры кристаллизации до 80 °С приводило к образованию диоксида титана. В данном же случае, когда синтез идет через стадию образования твердого геля, в исходной смеси титана в растворенной форме изначально нет, а весь он находится в твердой фазе. Вследствие этого нерастворимые при низкой температуре титаносодержащие интермедиаты также не образуются, как не образуется и диоксид титана.

Исследование возможности встраивания большего количества титана дало аналогичные результаты, как и в случае, описанном выше. При уменьшении отношения Si/Ti от 80 до 50 и ниже - до 20 в УФ-спектрах образцов, как и ожидалось, появлялась полоса, характерная для диоксида титана. Содержание титана после 72-часового гидротермального синтеза, как показано в Табл. 3.8, также отличалось от заложенного в исходный гель.

Таблица 3.8. Соотношение Si/Ti в синтез-геле и полученных образцах

Образец	Исходный гель	Полученный образец
TS-II(170)-80-72	80	80
TS-II(170)-50-72	50	60
TS-II(170)-20-72	20	25

Следует отметить, что, хотя таким образом и удастся ввести несколько большее количество титана, однако, и здесь соотношение Si/Ti ~ 80 здесь отвечает некому предельному его количеству, которое может в течение трех суток гидротермального синтеза полностью встраиваться в структуру цеолита без образованию TiO<sub>2</sub>.

В результате исследования кристаллизации синтез-геля II при различных температурах и временах гидротермальной обработки были получены образцы титаносиликатов со средним размером кристаллов - от 1 до 3 мкм, различным содержанием титана - от 25 до 80 Si/Ti, и различным состоянием титана, т.е. в составе диоксида и изоморфно-замещенного в цеолитной фазе.

### 3.3 Кристаллизация титаносиликата в присутствии фторорганических ПАВ и HF

Использование фторсодержащих соединений в жидкофазном неорганическом синтезе неоднократно описано в литературе. Эти соединения радикальным образом влияют, прежде всего, на морфологию получаемых материалов. Уникальные свойства таких ПАВ связаны с их способностью образовывать в водных растворах мицеллы весьма специфической формы, в том числе - плоские. В частности, как показано в работе [128], использование перфторфенола как ПАВ позволяет получать ультратонкие нанопластины кремния. Авторы связывают такой результат с образованием плоских нанослоев перфторфенола, адсорбция которых на поверхности частиц кремния эффективно ограничивает их объемный рост.

В настоящей работе этот экспериментальный прием был впервые применен к синтезу цеолитов, когда были получены продукты кристаллизации гелей в присутствии перфторфенола, [129] при этом вначале - чисто кремнистых. Состав и морфология полученных образцов представлены в Табл. 3.9.

Таблица 3.9. Состав и морфология силикатов, синтезированных в присутствии перфторфенола без добавки и с добавкой HF.

Мольный состав реакционной смеси						Морфология и размер частиц
SiO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> OH	ТРАОН	H <sub>2</sub> O	HF	TiO <sub>2</sub>	
1	0,05	0,5	33	0	0/0,0125	Шестигранные призмы размером 1 мкм
1	0,1	0,5	33	0	0/0,0125	Шестигранные призмы размером 5 мкм и примесные количества нанопластинок
1	0,25	0,5	33	0	0/0,0125	Шестигранные призмы размером 10 мкм и примесные количества нанопластинок
1	0,5	0,5	33	0	0,0125	Аморфный образец
1	0,5	0,5	33	0,1	0,0125	Шестигранные призмы размером 40 мкм (агрегаты нанопластинок)

Внесение небольших объемов перфторфенола незначительно влияет на результаты синтеза. Так, при мольном соотношении ТРАОН/ $C_6F_5OH = 10$  нами были получены цеолитные кристаллы с размером частиц порядка 1 мкм (Рис.3.15).

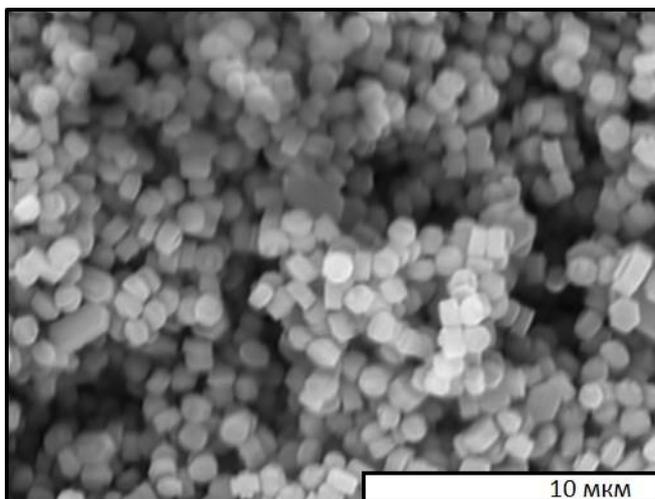


Рис. 3.15. Микрофотография СЭМ образца, полученного из синтез-геля состава  $1SiO_2:0.5ТРАОН:0.0125TiO_2:0.2H_2O_2:33H_2O:0,05C_6F_5OH$ .

В синтез-геле того же состава, но без перфторфенола, как было показано выше (рис. 3.4) образуются кристаллы размером 0,3 мкм. Увеличение размеров частиц при добавлении перфторфенола происходит, вероятно, из-за уменьшения рН среды.

Дальнейшее увеличение концентрации перфторфенола до ТРАОН/ $C_6F_5OH = 2$  приводило к дальнейшему увеличению средних размеров цеолитных частиц 10 мкм, соответственно (Рис.3.16)

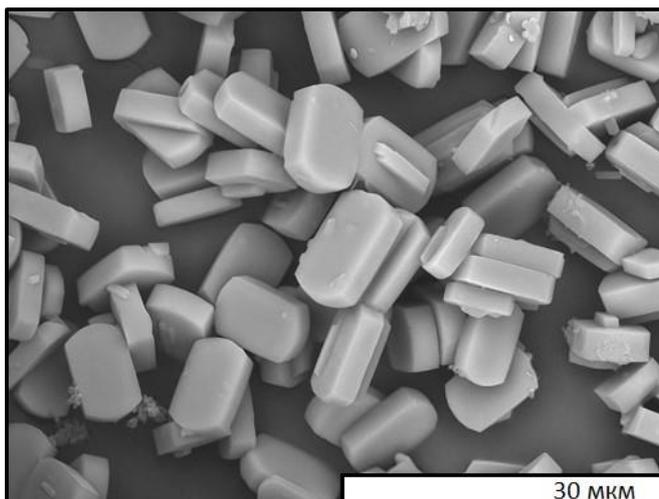


Рис. 3.16. Микрофотография СЭМ образца, полученного из синтез-геля состава  $1\text{SiO}_2:0.5\text{TPAON}:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:33\text{H}_2\text{O}:0,25\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ .

При этом, исследовав методом просвечивающей электронной микроскопии гель фильтрат, сохранившийся при центрифугировании крупных частиц, мы в обоих случаях обнаружили ультратонкие нанопластинки цеолита (Рис. 3.17).

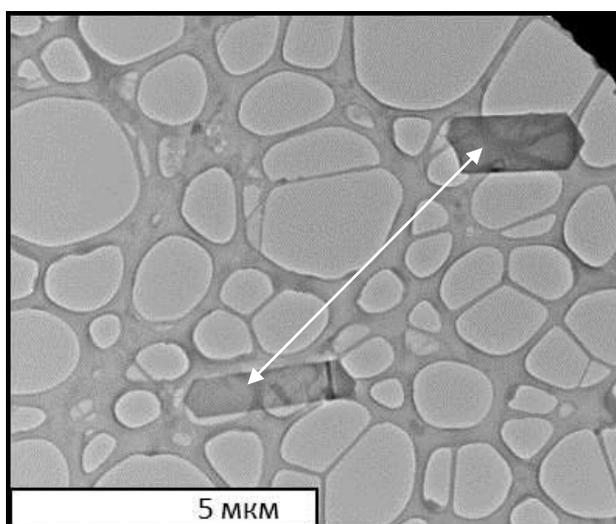


Рис.3.17. Микрофотография ПЭМ частиц цеолита MFI, обнаруженных в синтетическом растворе, после гидротермальной обработки геля состава  $1\text{SiO}_2:0.5\text{TPAON}:33\text{H}_2\text{O}:0,25\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ .

Толщина пластинок составляла всего несколько нанометров, из-за чего они не отделялись центрифугированием от жидкой фазы и не были обнаружены в твердом образце.

Таким образом, увеличение концентрации перфторфенола приводила, с одной

стороны, к снижению рН исходного геля и, соответственно, увеличению средних размеров частиц цеолита, а, с другой стороны, - к образованию ультратонких нанопластинок цеолита.

Аналогичный препаративный подход был затем применён к синтезу титаносиликатных цеолитов. При этом в смесь ПАВ и темплата вносился раствор пероксокомплексов титана, приготовленный аналогичным образом, как в синтезах описанных выше. При синтезе титаносиликатных цеолитов результаты не отличались: также как и для силикатных цеолитов внесение перфторфенола приводило к увеличению размеров частиц и образованию нанопластинок.

Дальнейшее увеличение концентрации перфторфенола до ТРАОН/С<sub>6</sub>F<sub>5</sub>ОН = 1 привело к значительному снижению рН исходного геля, и после гидротермальной обработки образовывался только аморфный продукт. При рН = 8-9, что соответствует ТРАОН/С<sub>6</sub>F<sub>5</sub>ОН около 1, при смешении растворов ТРАОН и С<sub>6</sub>F<sub>5</sub>ОН выпадал твердый осадок, вероятно состава ТРА(ОС<sub>6</sub>F<sub>5</sub>). Попытка увеличить рН до значений 10-12, оптимальных для синтеза цеолита со структурой MFI, путём внесения в исходную смесь щелочных реагентов – NaOH или NH<sub>4</sub>OH также не привела к успеху.

Для того, чтобы получить цеолитные частицы в условиях нейтральной среды мы использовали так называемый «фторидный» синтез, в присутствии фтороводорода. В литературе широко описано его применение, обычно добавление HF приводит к получению крупных цеолитных кристаллов [130].

Добавление в исходных гель небольших количеств HF (ТРАОН/HF = 5) привело к кристаллизации цеолита (Рис. 3.18б,г).

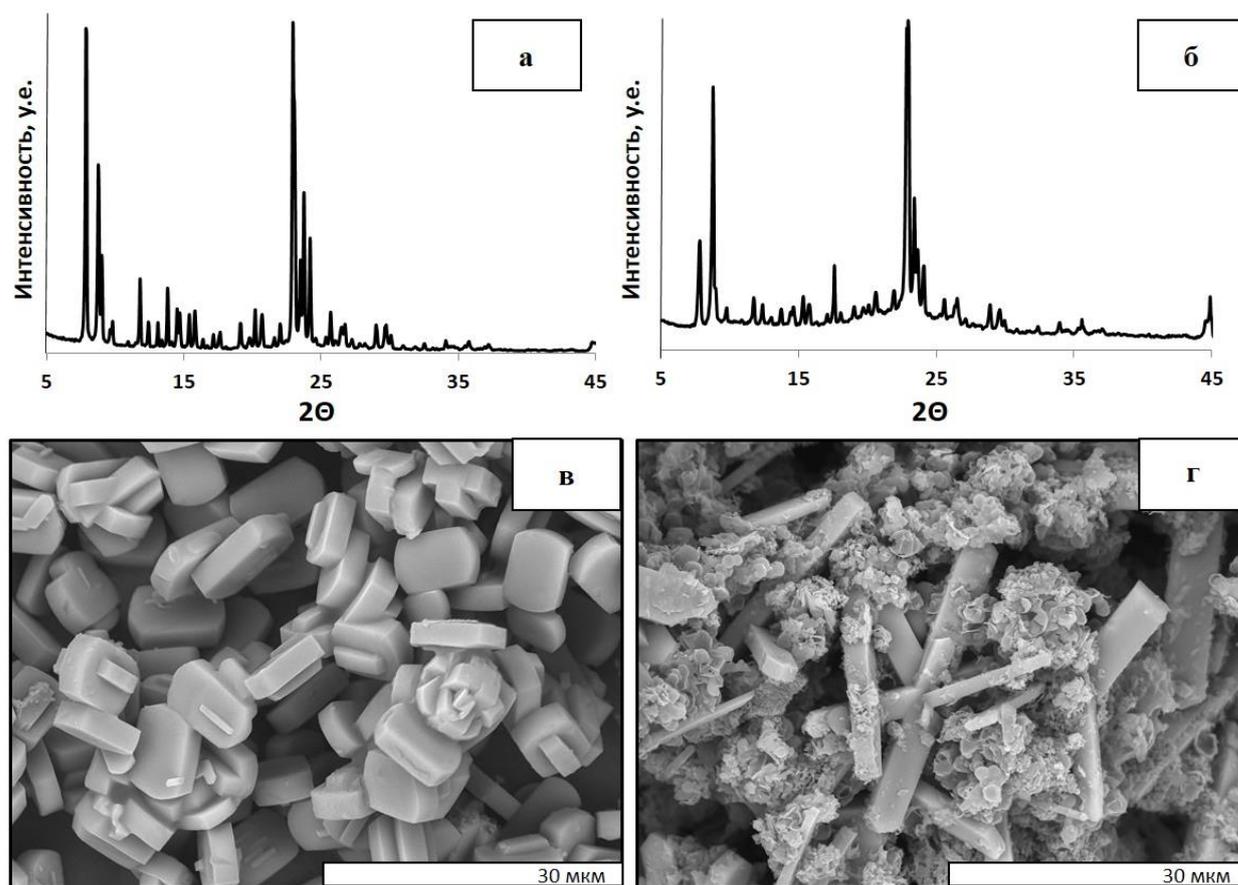


Рис 3.18. Данные РФА (а,б) и микрофотографии СЭМ (в,г) титаносиликатов, синтезированных из гелей состава  $1\text{SiO}_2:0.5\text{TPAOH}:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:33\text{H}_2\text{O}:0,25\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$  (а, в) и  $1\text{SiO}_2:0.5\text{TPAOH}:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:33\text{H}_2\text{O}:0,5\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}:0,1\text{HF}$  (б, г).

Полученный образец характеризуется стандартным для цеолита MFI набором дифракционных максимумов (Рис. а,б) однако относительные интенсивности максимумов отличаются от «стандарта». Из микрофотографии образца (Рис. г) видно, что кроме крупных частиц размером 30-50 мкм, характерных для «фторидного» синтеза, в образце присутствуют пластинчатые агломераты толщиной до 30 нм. Вероятно, изменение относительных интенсивностей максимумов можно интерпретировать как наложение двух дифрактограмм образцов одного и того же состава с одинаковыми параметрами, но с разной морфологией. При этом нам не удалось получить образец, состоящий только из тонких пластинок, они всегда присутствовали в смеси с более крупными частицами.

Эксперименты с использованием перфторфенола показали, что потенциально

применение фторсодержащих ПАВов к цеолитному синтезу как структурирующих агентов позволяют получать плоские частицы наноразмерной толщины. Однако в случае перфторфенола синтез происходил неselectивно, в результате нанопластинки присутствовали в продуктах только в виде примеси или в смеси с более крупными частицами. Кроме того, в ходе синтеза происходило осмоление перфторфенола, что делает невозможным его регенерацию и повторное использование. Таким образом его дальнейшее применение представлялось нецелесообразным.

Поэтому далее в работе было использовано другое фторсодержащее соединение – перфторнонановая кислота ( $C_8F_{17}COOH$ ), которая, с одной стороны, формирует в жидкой фазе двумерные мицеллы [131], а с другой - она стабильна в условиях синтеза. Составы использованных таких синтез-гелей приведены в Табл. 3.10.

Таблица 3.10. Состав синтез-геля и морфология титаносиликатов, синтезированных в присутствии перфторнонановой кислоты.

SiO <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH	ТРАОН	H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Форма частиц
1	0,05	0,5	33	0,125/0,2	Шестигранные призмы, 250-350 нм
1	0,1	0,5	33	0,125/0,2	Шестигранные призмы, 250-350 нм
1*	0,1	0,5	33	0,125/0,2	Агломераты частиц, 2-3 мкм
1	0,18	0,5	33	0,125/0,2	Пластинки длиной ~300 и толщиной ~50 нм
1	0,25	0,5	33	0,125/0,2	Пластинки длиной ~500 и толщиной ~50 нм
1	0,5	0,5	33	0,125/0,2	Агломераты призматич. частиц, 10-20 мкм
1	0,5	0,5	70	0,125/0,2	Шестигранные призмы, 50 мкм
1	0,5	0,375	33	0,125/0,2	Шестигранные призмы, 15 мкм
1	0,25	0,5	70	0,125/0,2	Агломераты частиц, 3 мкм
1	0,25	0,375	33	0,125/0,2	Шестигранные призмы, 10 мкм
1	0,25	1	33	0,125/0,2	Шестигранные призмы, 5 мкм
1	0,18	1	33	0,125/0,2	Агломераты частиц, 10 мкм
1	0,5	1,5	33	0,125/0,2	Шестигранные призмы, 5-30 мкм
1**	0,25	0,5	33	0,125/0,2	Шестигранные призмы, 0,5 мкм

Примечание: длительность синтеза 1,5 суток, \*перфторнонановая кислота внесена после формирования геля, \*\*длительность синтеза 6 суток

Прежде всего, было установлено, что при концентрации перфторнонановой кислоты, составлявшей менее 20% от концентрации темплата, полученные наночастицы размером морфологически не отличались от обычных 3D-частиц,

получающихся вообще без добавления модификатора. Между тем, увеличение концентрации кислоты-модификатора до 30-50% приводило к образованию ультратонких нанопластинок титаносиликатов толщиной 50 нм, при этом их длина составляла около 0,5 мкм (Рис. 3.19).

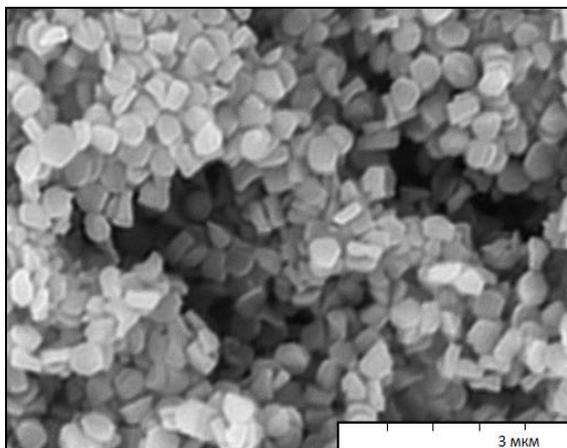


Рис. 3.19. Микрофотография СЭМ нанопластинок, полученных из синтез-геля состава  $1\text{SiO}_2:0.5\text{ТРАОН}:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:33\text{H}_2\text{O}:0,25\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ .

Увеличение длительности гидротермальной обработки до 6 суток приводило к тому, что нанопластинки перекристаллизовывались в «обычные» шестигранные частицы, размером порядка 0,5 мкм. Следует при этом отметить, что все полученные по этой методике образцы имели структуру MFI.

Изменение порядка добавления перфторнонановой кислоты также значительно влияет на результаты кристаллизации синтез-геля. Так, при добавлении перфторнонановой кислоты после гидролиза тетраэтоксисилана в результате последующей кристаллизации такого геля образовывались крупные частицы размером 2-3 мкм (Рис. 3.20).

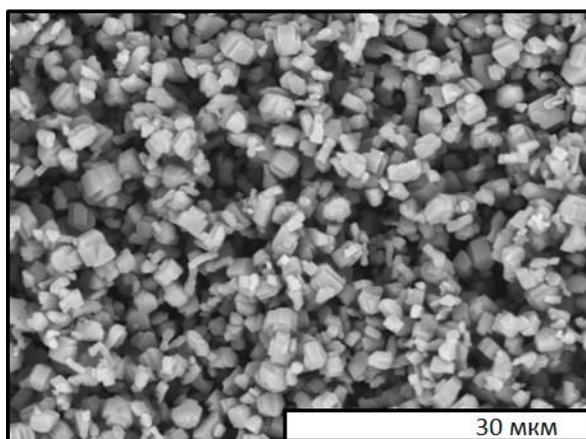


Рис. 3.20. Микрофотография СЭМ образца, полученного из синтез-геля состава  $1\text{SiO}_2:0.5\text{ТРАОН}:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:33\text{H}_2\text{O}:0,1\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$  (кислоту вносили в смесь после гидролиза TEOS).

Увеличение концентрации перфторнонановой кислоты до мольного соотношения с темплатом около 1:1 приводило к кардинальному изменению морфологии частиц, что связано, вероятно, с изменением pH исходной смеси (Рис. 3.21).

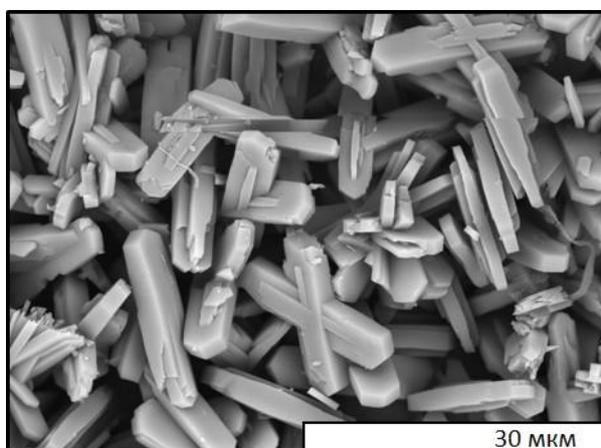


Рис. 3.21. Микрофотография СЭМ образца, полученного из синтез-геля состава  $1\text{SiO}_2:0.5\text{ТРАОН}:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:33\text{H}_2\text{O}:0,5\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ .

Увеличение количества воды и снижение концентрации темплата приводило к образованию крупных кристаллов размером от 3 до 50 мкм в зависимости от состава геля (Рис. 3.22).

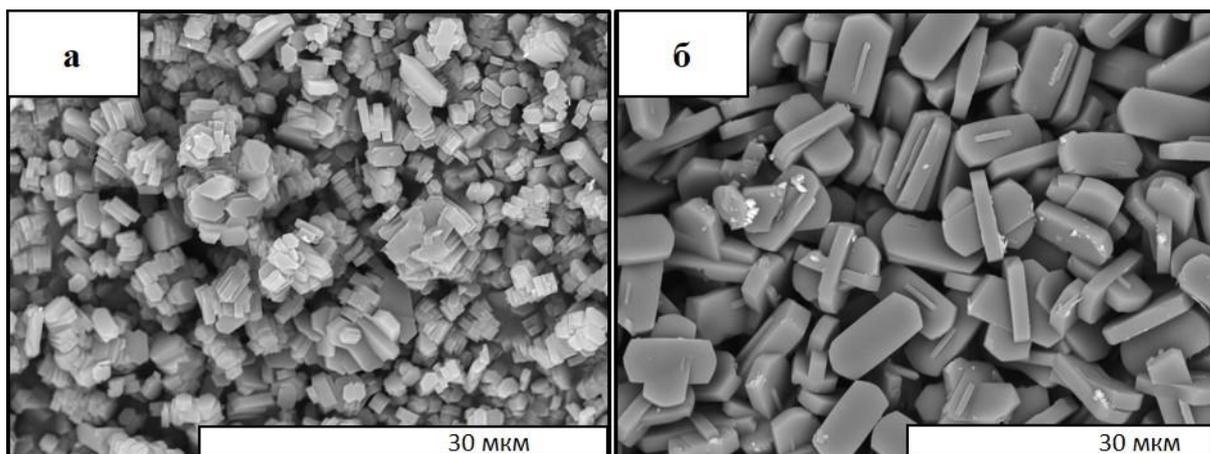


Рис.3.22. Микрофотографии СЭМ образцов, полученных из синтез-гелей составов: а -  $1\text{SiO}_2:0.5\text{TPAON}:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:70\text{H}_2\text{O}:0,25\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$  и б -  $1\text{SiO}_2:0.375\text{TPAON}:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:33\text{H}_2\text{O}:0,25\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ .

Таким образом, в результате исследования кристаллизации цеолитов в присутствии перфторнонановой кислоты были найдены оптимальные условия синтеза, в которых удастся получить тонкие 50-нанометровые пластинки титаносиликата, со степенью кристалличности 90% и соотношением  $\text{Si}/\text{Ti} = 80$ . При этом весь титан был встроен в структуру цеолита, что было подтверждено данными УФ-спектроскопии. Варьирование параметров синтеза не позволило получить частицы меньшей толщины.

Поскольку одной из целей настоящей работы была оценка диффузионных ограничений в порах титаносиликатных катализаторов при протекании на них жидкофазного эпоксидирования алкенов, то в качестве образца сравнения по методике, основанной на описанной в литературе [132], был синтезирован титаносиликат с крупными кристаллами размером 30 мкм. Синтез был проведен с добавлением HF, что позволяет получать крупные цеолитные кристаллы (Рис. 3.23).

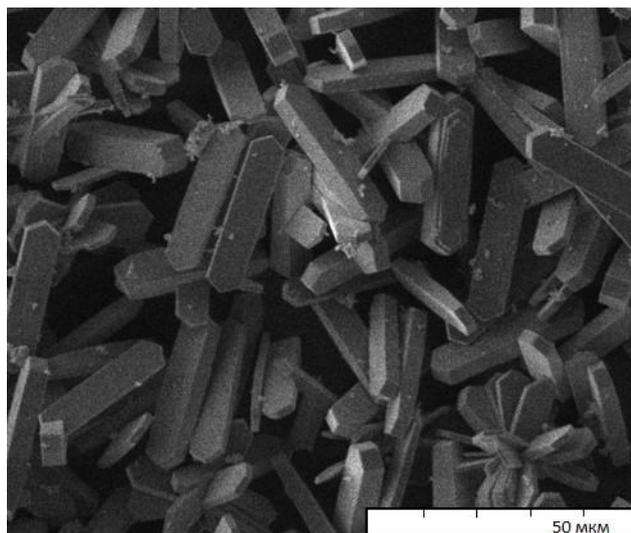


Рис. 3.23. Микрофотография СЭМ образца, полученного из синтез-геля состава  $1\text{SiO}_2:0.5\text{TPAOH}:0.0125\text{TiO}_2:0.2\text{H}_2\text{O}_2:35\text{H}_2\text{O}:0,05\text{HF}$ .

Полученный титаносиликат, кроме размеров частиц, по своим основным физико-химическим характеристикам, а именно, кристалличности, содержанию и состоянию титана был полностью идентичен образцам, описанным выше и имеющим частицы нанометровых размеров.

### **3.4 Структурные и внеструктурные атомы Ti как каталитически активные центры**

Серия предварительных экспериментов по жидкофазному окислению пропилена пероксидом водорода имела своей целью выяснить, какова роль структурных и внеструктурных титановых центров в процессе. При этом был установлен важный факт, что эффективность титаносиликата как катализатора эпексидирования пропилена пероксидом водорода не зависит от размеров кристаллов.

На Рис.3.24 сопоставлены суммарный расход пероксида водорода и отдельно - его доля в непроизводительном разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием молекулярного кислорода.

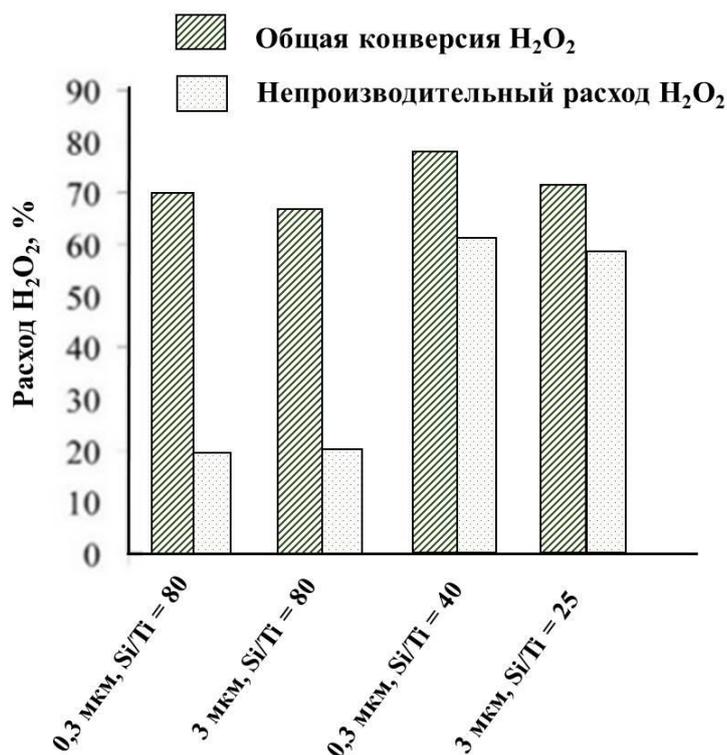


Рис. 3.24. Конверсия H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на частицах титаносиликатного катализатора разного размера и с различным соотношением Si/Ti.

Из этих данных видно, что образцы с соотношением Si/Ti = 40 и 25 менее эффективны в целевой реакции – собственно эпоксидировании пропилена. Действительно, на этих образцах непроизводительный расход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> вырос практически в два раза по сравнению с катализаторами с низким содержанием титана, т.е. с соотношением Si/Ti = 80. Поскольку первые два образца титаносиликата содержат значительное количество внеструктурного титана в виде TiO<sub>2</sub>, можно полагать, что этот оксид не участвует в образовании пероксида пропилена, а катализирует только непроизводительное разложение пероксида водорода. По этой причине далее в работе исследовали образцы с соотношением Si/Ti = 80, которые содержат только структурные атома титана.

### 3.5 Диффузионное торможение при окислении алкенов C<sub>6+</sub> на титаносиликатах

Как было отмечено выше, при жидкофазном окислении C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> пероксидом водорода

скорость эпексидирования этого олефина не зависит от размера частиц титаносиликатного катализатора. Однако в окислении более крупных молекул таких, как циклогексен, такая связь обнаруживается довольно четко (Табл. 3.11).

Таблица 3.11. Зависимость конверсии циклогексена от формы и размера титаносиликатных частиц.

Форма частиц	Размер частиц, мкм	Конверсия циклогексена, %
Сфера	0,3	35
Шестигранная призма	1,0×0,8×0,3	33
То же	3×2,5×0,9	27
То же	25×7×4	17

Условия реакции: растворитель - метанол, температура - 60 °С, время реакции – 2 час.

Значительное снижение конверсии субстрата с увеличением размеров частиц позволяет предположить наличие диффузионных затруднений. Результатам их детального исследования посвящен следующий раздел.

Анализ роли диффузионных процессов при гетерогенном катализа на пористых материалах обычно сводится к решению "классической" задачи Тиле. Её решение для случая необратимой реакции первого порядка, протекающей внутри сферической частицы катализатора, хорошо известно. Однако использование этого решения некорректно для случая несферических частиц, в которых "топология" диффузии совершенно иная, в частности, частицы титаносиликатов представляют собой вовсе не сферы, а призмы.

В литературе приводится решение задачи Тиле для необратимой реакции первого порядка, которая протекает на частицах более сложной формы, чем сферическая. Для параллелепипедных частиц оно приведено в [111] (см выше).

Частицы титаносиликата, которые в настоящей работе были получены из синтез-геля II, представляют собой шестигранные призмы, и их геометрия

значительно ближе к форме параллелепипеда, чем сферическая. Для титаносиликатных частиц средние геометрические размеры частиц были определены по данным метода СЭМ; их значения, а также параметров  $\beta$  и  $\delta$  приведены в Табл. 3.12. [133]

Таблица 3.12. Средние геометрические параметры частиц титаносиликата.

Размеры частиц, мкм	$\beta$	$\delta$
1,0×0,8×0,3	1,25	3,33
3×2,5×0,9	1,2	3,33
25×7×4	3,57	6,25

После подстановки численных величин  $\beta$  и  $\delta$  в приведенное выше уравнение была построена зависимость фактора эффективности  $\eta$  от модуля Тиле  $\phi$  для частиц разной формы, которая приведена ниже на Рис. 3.25.

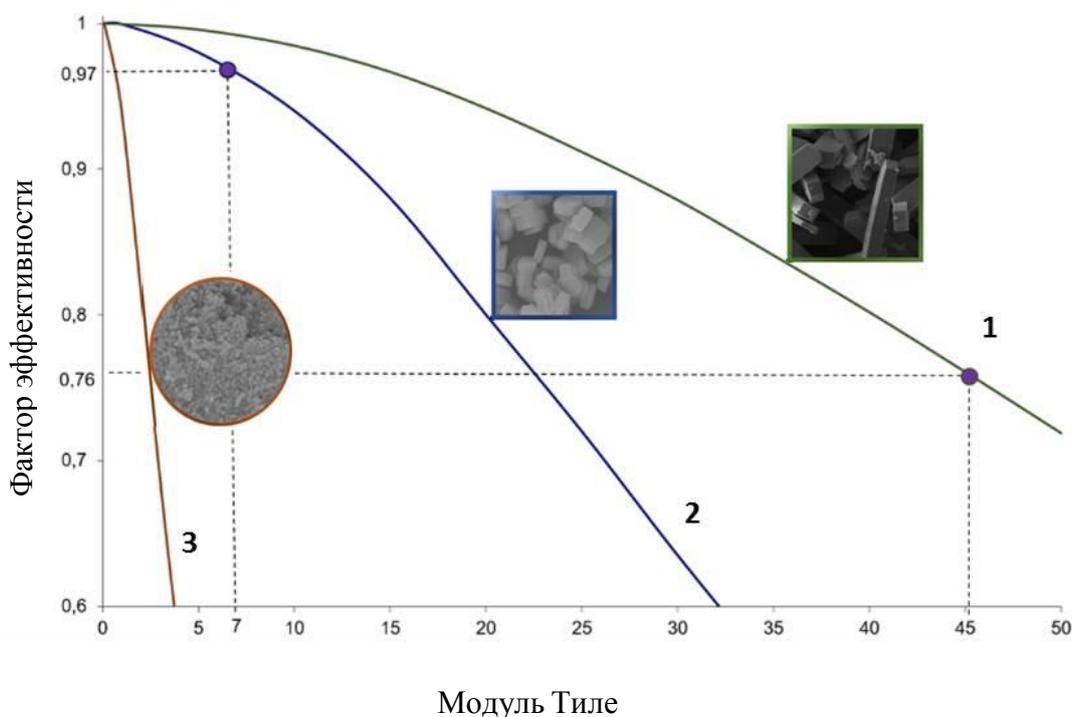


Рис. 3.25. Зависимость фактора эффективности  $\eta$  от модуля Тиле  $\phi$  для частиц различной формы: **1** – параллелипипеда с  $\beta/\delta = 3,57/6,25$ ; **2** – параллелепипеда с  $\beta/\delta = 1,2/3,33$ ; **3** – сферы.

Хотя выбранное уравнение может подходить для расчётов диффузионных характеристик изученных в настоящей работе несферических частиц титаносиликатного катализатора, оно вполне корректно лишь для случая реакций первого порядка, но строго говоря, неприменимо к реакции двухсубстратной, которая была исследована в настоящей работе.

Для того, чтобы обойти это ограничение, нами был применен следующий экспериментальный приём. При окислении гексена-1, циклогексена и 3-этилгептена были выбраны такие их концентрации, чтобы на начальном участке кинетической кривой они обеспечивали линейную зависимость её скорости от концентрации каждого из исходных веществ при практически постоянной концентрации окислителя - пероксида водорода (Рис. 3.26) [134].

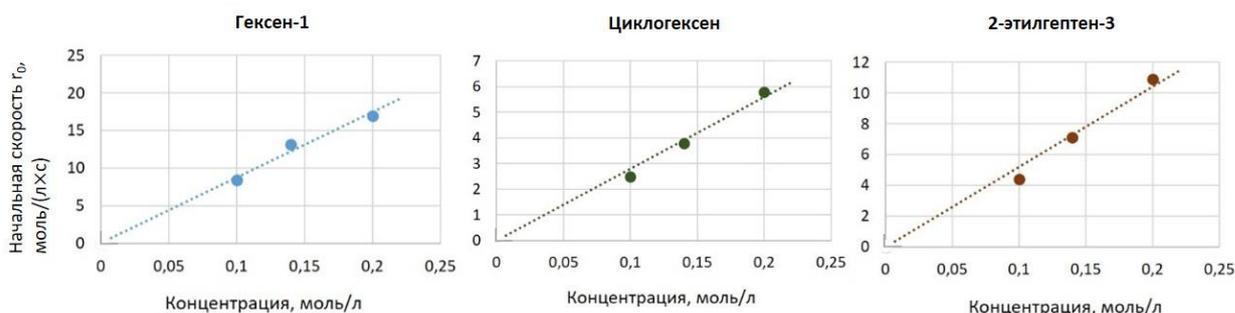


Рис. 3.26. Зависимость начальной скорости реакции на катализаторе TS-I(80)-170-72 от концентрации субстрата

Таким путем были определены начальные скорости превращения каждого из субстратов на катализаторах с различным размером и формой частиц, а также эффективные константы скорости реакции; результаты расчёта приведены в Таблице. 3.13.

Таблица 3.13. Начальные скорости и эффективные константы скорости реакции эпексидирования алкенов на образцах катализатора с разным размером частиц.

Исходный алкен	Размер частиц, мкм,	Начальная скорость реакции×10 <sup>6</sup> , моль/л×с	Эффективная константа скорости, с <sup>-1</sup>
Гексен-1	0,05*	13,1	9.4×10 <sup>-5</sup>
	0,15-3,0	13.2	
	25	12.6	
Циклогексен	0,05*- 1,0	3,8	2.7×10 <sup>-5</sup>
	3	3.6	
	25	2.6	
3-этилгептен-3	0,05*- 1,0	7,1	5.0×10 <sup>-5</sup>
	3	6.8	
	25	5.3	

\* нанопластинки

Из приведенных данных видно, что для образцов с размером до 3 нм скорость реакции не зависит от размера частиц титаносиликатного катализатора [135]. На основе этих данных были рассчитаны эффективные константы скорости реакции. Затем с использованием уравнения, связывающего фактор эффективности и модуль Тиле были оценены величины коэффициентов диффузии реагентов в порах титаносиликатов (Табл. 3.14).

Таблица 3.14. Диффузионные характеристики катализаторов с разным размером частиц.

Субстрат	Размер частиц, мкм	Фактор эффективности	Модуль Тиле	Коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с
Гексен-1	1	1	<1	n.a.
	3	1	<1	n.a.
	25	0.95	18	$2.6 \times 10^{-16}$
Циклогексен	0.3	1	<1	n.a.
	1	0.99	4	$1.7 \times 10^{-18}$
	3	0.95	9	$3.0 \times 10^{-18}$
	25	0.7	51	$5.3 \times 10^{-18}$
	среднее			
3-этил-гептен-3	1	1	<4	n.a.
	3	0.97	7	$9.2 \times 10^{-18}$
	25	0.75	45	$1.6 \times 10^{-17}$
	среднее			

Как следует из Таблицы 3.14 для различных размеров кристаллов титаносиликата получены близкие по величине значения коэффициентов диффузии циклогексена и 3-этилгептена-3. Это свидетельствует о том, что предложенный метод "работает" и обладает предсказательной силой. В то же время "аномально" низкие величины коэффициентов диффузии обусловлены спецификой протекания жидкофазной окислительной реакции внутри системы ультратонких пор титаносиликатного катализатора.

В опубликованных работах приведены существенно различные по величине коэффициенты диффузии углеводородов в нанопорах цеолитных и цеолитоподобных материалов. Так, по данным авторов работы [136], экспериментально определенный методом ЯМР коэффициент диффузии паров бензола при 50 °С в нанопорах металл-органического каркаса ZIF-8 составил порядка  $10^{-16}$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>. Коэффициент диффузии изобутана в порах силикатного

цеолита MFI при 100 °С, определенный в работе [137], составил  $3,7 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Для октана величина коэффициента диффузии в порах молекулярного сита со структурой MFI методом квазиэластичного рассеяния нейтронов в [138] была найдена равной  $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при 25 °С. В работе [139] коэффициент диффузии бензола в порах ZSM-5 при 50 С определили в  $1,3 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

В нашем случае диффузия исходных алкенов происходит в узких порах титаносиликата, которые заполнены растворителем - метанолом, что существенно затрудняет массоперенос реагентов. Более того, титаносиликат, как было показано выше, обладает льюисовской кислотностью, и способен адсорбировать как алкены, так и метанол, что также может затруднять процесс диффузии. Совместному влиянию этих факторов обязаны полученные в настоящей работе малые значения коэффициентов диффузии.

## 4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны синтетические подходы к получению образцов титаносиликатов со структурой MFI, которые позволяют целенаправленно варьировать размер частиц этого молекулярного сита в широком интервале от 0,05 до 30 мкм, а также морфологию получаемых микрокристаллов.

2. Впервые использованы фторсодержащие поверхностно-активные вещества – перфторфенол и перфторнонановая кислота как структуро-направляющие добавки при гидротермальном синтезе цеолитов, что позволило получить частицы титаносиликатов, имеющие морфологию нанопластинок.

3. Установлено, что разработанные методы синтеза титаносиликатов обеспечивают полное встраивание атомов титана в кристаллическую структуру цеолита при предельном мольном отношении Si/Ti в исходном геле не менее 80; при меньшем соотношении получаемые образцы содержат внеструктурный диоксид титана.

4. Предложен способ расчета модуля Тиле и коэффициентов диффузии реагентов в микропорах молекулярных сит с частицами различной формы при протекании в них жидкофазной реакции эпоксицирования алкенов пероксидом водорода.

5. Рассчитаны коэффициенты диффузии гексена, циклогексена и 3-этилгептена-3 в порах размером 5,3 Å титаносиликатов в условиях их жидкофазного эпоксицирования пероксидом водорода в метанольном растворе.

## 5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taramasso, M., Perego, G., Notari B. U.S. Patent No. 4,410,501. — **1983**.
2. Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Damin, A., Berlier, G., Bonino, F., Lamberti, C. In situ characterization of catalysts active in partial oxidations: TS-1 and Fe-MFI case studies // *Topics in catalysis*. — **2002**. — V. 21, № 1-3. — P. 67-78.
3. Russo, V., Tesser, R., Santacesaria, E., Di Serio, M. (2013). Chemical and technical aspects of propene oxide production via hydrogen peroxide (HPPO process) // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — **2013**. — V. 52, № 3. — P. 1168-1178.
4. Nemeth, L. T., Malloy, T. P., Jones, R. R. U.S. Patent 5,466,835. — **1995**.
5. Oku, N., Seo, T. U.S. Patent 6,646,138. — **2003**.
6. Oku, N., Seo, T. (2002). U.S. Patent 10/042,136. — **2002**.
7. Hofen, W., Thiele, G. U.S. Patent 6,670,492. — **2003**.
8. Crocco, G. L., Zajacek, J. G. U.S. Patent 5,646,314. — **1997**.
9. Chang, T. U.S. Patent 5,912,367. — **1999**.
10. Levin, D., Chang, C. D., Luo, S., Santiesteban, J. G., Vartuli, J. C. U.S. Patent 6,114,551. — **2000**.
11. Jubin Jr, J. C., Crocco, G. L., Zajacek, J. G. U.S. Patent 5,523,426. — **1996**.
12. Oikawa, M., Fukao, M. U.S. Patent 10/457,383. — **2004**.
13. Shan, Z., Yeh, C., Angevine, P., Dautzenberg, F., Jansen, J. U.S. Patent 10/795,726. — **2005**.
14. Zajacek, J. G., Jubin, J. C., Crocco, G. L. U.S. Patent 5,451,701. — **1995**.
15. Oikawa, M., Fukao, M. U.S. Patent 10/457,383. — **2004**.
16. Wilkenhöner, U., Langhendries, G., van Laar, F., Baron, G. V., Gammon, D. W., Jacobs, P. A., & van Steen, E. Influence of pore and crystal size of crystalline titanosilicates on phenol hydroxylation in different solvents // *Journal of catalysis*. — **2001**. — V. 203, № 1. — P. 201-212.
17. Wu, P., Komatsu, T., & Yashima, T. Hydroxylation of aromatics with hydrogen peroxide over titanosilicates with MOR and MFI structures: effect of Ti peroxo species on the diffusion and hydroxylation activity // *The Journal of Physical*

- Chemistry B.* — **1998.** — V. 102, № 46. — P. 9297-9303.
18. Germain, A., Allian, M., Figueras, F. The role of acidity in the catalytic hydroxylation of phenol by hydrogen peroxide // *Catalysis today.* — **1996.** — V. 32, № 1-4. — P. 145-148.
  19. Yokoi, T., Wu, P., Tatsumi, T. Para-selectivity enhancement by coexistent molecules in phenol hydroxylation over TS-1/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system // *Catalysis Communications.* — **2003.** — V. 4, № 1. — P. 11-15.
  20. Sugai, R., Kondo, O., Motoyama, Y., Yoshida, S. U.S. Patent 5,426,244. — **1995.**
  21. Cundy, C. S., Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time // *Chemical Reviews.* — **2003.** — V. 103, № 3. — P. 663-702.
  22. Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism // *Microporous and Mesoporous Materials.* — **2005.** — V. 82, № 1. — P. 1-78.
  23. Kostov-Kytin, V., Ferdov, S., Kalvachev, Y., Mihailova, B., Petrov, O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates // *Microporous and Mesoporous Materials.* — **2007.** — V. 105, № 3. — P. 232-238.
  24. Chen, H. L., Li, S. W., Wang, Y. M. Synthesis and catalytic properties of multilayered MEL-type titanosilicate nanosheets // *Journal of Materials Chemistry A.* — **2015.** — V. 3, № 11. — P. 5889-5900.
  25. Ji, Z., Yilmaz, B., Warzywoda, J., Sacco Jr, A. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using Ti (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // *Microporous and mesoporous materials.* — **2005.** — V. 81, №1-3. — P. 1-10.
  26. Zhao, Z., Liu, Y., Wu, H., Li, X., He, M., Wu, P. Hydrothermal synthesis of mesoporous titanosilicate with the aid of amphiphilic organosilane // *Journal of Porous Materials.* — **2010.** — V. 17, № 4. — P. 399-408.
  27. Zhou, J., Hua, Z., Cui, X., Ye, Z., Cui, F., Shi, J. Hierarchical mesoporous TS-1 zeolite: a highly active and extraordinarily stable catalyst for the selective oxidation of 2, 3, 6-trimethylphenol // *Chemical Communications.* — **2010.** — V. 46, № 27. — P. 4994-4996.
  28. Deng, X., Wang, Y., Shen, L., Wu, H., Liu, Y., He, M. Low-cost synthesis of

- titanium silicalite-1 (TS-1) with highly catalytic oxidation performance through a controlled hydrolysis process // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — **2013**. — V. 52, № 3. — P. 1190-1196.
29. Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A., Plana, F., Andrés, J. M., Juan, R., Ruiz, C. R. A fast method for recycling fly ash: microwave-assisted zeolite synthesis // *Environmental Science & Technology*. — **1997**. — V. 31, № 9. — P. 2527-2533.
30. Inada, M., Tsujimoto, H., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J. Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. *Fuel*. — **2005**. — V. 84, № 12-13. — P. 1482-1486.
31. Yue, M. B., Sun, M. N., Xie, F., Ren, D. D. (2014). Dry-gel synthesis of hierarchical TS-1 zeolite by using P123 and polyurethane foam as template // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2014**. — V. 183. — 177-184.
32. Tatsumi, T., Jappar, N. Properties of Ti-beta zeolites synthesized by dry-gel conversion and hydrothermal methods // *The Journal of Physical Chemistry B*. — **1998**. — V. 102, № 37. — P. 7126-7131.
33. Ke, X., Xu, L., Zeng, C., Zhang, L., Xu, N. Synthesis of mesoporous TS-1 by hydrothermal and steam-assisted dry gel conversion techniques with the aid of triethanolamine // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2007**. — V. 106, № 1-3. — P. 68-75.
34. Morris, R. E. Ionothermal synthesis—ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials // *Chemical Communications*. — **2009**. — V. 21. — P. 2990-2998.
35. Il'in, V. G., Shvets, A. V., Yaremov, P. S., Lysenko, N. D., Yaroshenko, N. A., Bobonich, F. M. Approaches to the structuring and functionalizing of molecular sieves // *Petroleum Chemistry*. — **2009**. — V. 49, №1. — P. 23-29.
36. Tuel, A., Taarit, Y. B. Synthesis of TS-1 from titanosilicate gels containing TPAOH/TEAOH and TPAOH/NH<sub>4</sub>OH mixtures // *Microporous Materials*. — **1993**. — V. 1, № 3. — P. 179-189.
37. Sulikowski, B., Klinowski, J. Preparation and characterization of titanosilicates with ZSM-5 structure // *Applied Catalysis A: General*. — **1992**. — V. 84, № 2. — P. 141-153.

38. Thangaraj, A., Eapen, M. J., Sivasanker, S., Ratnasamy, P. Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1 // *Zeolites*. — **1992**. — V. 12, № 8. — P. 943-950.
39. Gontier, S., Tuel, A. Synthesis of titanium silicalite-1 using amorphous SiO<sub>2</sub> as silicon source // *Zeolites*. — **1996**. — V. 16, № 2-3. — P. 184-195.
40. Notari, B. (1988). Synthesis and catalytic properties of titanium containing zeolites // *In Studies in Surface Science and Catalysis* — **1988**. — V. 37. — P. 413-425.
41. Kooyman, P. J., Jansen, J. C., van Bekkum, H. Characterisation and catalytic properties of titanium incorporated into zeolites and silicas from titanium trifluoride // *In: Proceedings of the ninth international conference on zeolites*. — **1993**. — Montreal, France — P. 505–512.
42. Jorda, E., Tuel, A., Teissier, R., Kervennal, J. TiF<sub>4</sub>: An original and very interesting precursor to the synthesis of titanium containing silicalite-1 // *Zeolites* — **1997**. — V. 19, № 4. — P. 238-245.
43. Gao, H., Lu, G., Suo, J., Li, S. Epoxidation of allyl chloride with hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite 1 // *Applied Catalysis A: General*. — **1996**. — V. 138, № 1. — P. 27-38.
44. Wang, J., Zhao, Y., Yokoi, T., Kondo, J. N., Tatsumi, T. High- Performance Titanosilicate Catalyst Obtained through Combination of Liquid- Phase and Solid- Phase Transformation Mechanisms // *ChemCatChem*. — **2014**. — P. 6, № 9. — P. 2719-2726.
45. Tamura, M., Chaikittisilp, W., Yokoi, T., Okubo, T. Incorporation process of Ti species into the framework of MFI type zeolite // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2008**. — V. 112, №1-3. — P. 202-210.
46. Jiao, W., He, Y., Li, J., Wang, J., Tatsumi, T., Fan, W. Ti-rich TS-1: A highly active catalyst for epoxidation of methallyl chloride to 2-methyl epichlorohydrin // *Applied Catalysis A: General*. — **2015**. — V. 491. — P. 78-85.
47. Guo, Q., Feng, Z., Li, G., Fan, F., Li, C. Finding the “Missing Components” during the synthesis of TS-1 zeolite by UV resonance Raman spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2013**. — V. 117, № 6. — P. 2844-2848.
48. Du, Q., Guo, Y., Duan, H., Li, H., Chen, Y., Liu, H. Synthesis of hierarchical TS-1

- zeolite via a novel three-step crystallization method and its excellent catalytic performance in oxidative desulfurization // *Fuel*. — **2017**. — V. 188. — P. 232-238.
49. Pelster, S. A., Schrader, W., Schüth, F. Monitoring temporal evolution of silicate species during hydrolysis and condensation of silicates using mass spectrometry // *Journal of the American Chemical Society* — **2006**. — V. 128, № 13. — P. 4310-4317.
  50. Lewis, D. W., Freeman, C. M., Catlow, C. R. A. Predicting the templating ability of organic additives for the synthesis of microporous materials // *The Journal of Physical Chemistry*. — **1995**. — V. 99, № 28. — P. 11194-11202.
  51. Fan, F., Feng, Z., Sun, K., Guo, M., Guo, Q., Song, Y., Li, C. In Situ UV Raman Spectroscopic Study on the Synthesis Mechanism of AlPO- 5 // *Angewandte Chemie*. — **2009**. — V. 121, № 46. — P. 8899-8903.
  52. Tuel, A. Crystallization of titanium silicalite-1 (TS-1) from gels containing hexanediamine and tetrapropylammonium bromide // *Zeolites*. — **1996**. — V. 16, № 2-3. — P. 108-117.
  53. Guo, X., Li, G., Zhang, X., & Wang, X. Synthesis of titanium silicalite-I from TPABr system // *In Studies in Surface Science and Catalysis*. — **1997**. — V. 112. — P. 499-508.
  54. Wang, X. S., Guo, X. W. Synthesis, characterization and catalytic properties of low cost titanium silicalite // *Catalysis Today*. — **1999**. — V. 51, № 1. — P. 177-186.
  55. Chen, P., Chen, X., Chen, X., Kita, H. Preparation and catalytic activity of titanium silicalite-1 zeolite membrane with TPABr as template // *Journal of Membrane Science*. — **2009**. — V. 330, № 1-2. — P. 369-378.
  56. Van Grieken, R., Sotelo, J. L., Menendez, J. M., & Melero, J. A. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5 // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2000**. — V. 39, № 1-2. P. 135-147.
  57. Mintova, S., Olson, N. H., Senker, J., Bein, T. Mechanism of the Transformation of Silica Precursor Solutions into Si- MFI Zeolite // *Angewandte Chemie*. — **2002**. — V. 114, № 14. — P. 2670-2673.

58. Villaescusa, L. A., Wheatley, P. S., Bull, I., Lightfoot, P., Morris, R. E. The location and ordering of fluoride ions in pure silica zeolites with framework types IFR and STF; implications for the mechanism of zeolite synthesis in fluoride media // *Journal of the American Chemical Society*. — **2002**. — V. 123, № 36. — P. 8797-8805.
59. Burkett, S. L., Davis, M. E. Mechanisms of structure direction in the synthesis of pure-silica zeolites. 1. Synthesis of TPA/Si-ZSM-5 // *Chemistry of materials*. — **1995**. — V. 7, № 5. — P. 920-928.
60. Kirschhock, C. E., Ravishankar, R., Verspeurt, F., Grobet, P. J., Jacobs, P. A., Martens, J. A. Identification of Precursor Species in the Formation of MFI Zeolite in the TPAOH– TEOS– H<sub>2</sub>O System // *The Journal of Physical Chemistry B*. — **1999**. — V. 103, № 24. — P. 4965-4971.
61. Serrano, D. P., Uguina, M. A., Ovejero, G., Van Grieken, R., Camacho, M. Crystallization of TS-1 and TS-2 zeolites with contribution of solid–solid transformations // *Chemical Communications*. — **1996**. — V. 10. — P. 1097-1098.
62. Matsukata, M., Nishiyama, N., & Ueyama, K. Crystallization of FER and MFI zeolites by a vapor-phase transport method // *Microporous materials*. — **1996**. — V. 7, № 2-3. — P. 109-117.
63. Gougeon, R., Delmotte, L., Le Nouen, D., Gabelica, Z. The early stages in the behaviour of tetrapropylammonium cations in the synthesis of gel precursor to pure siliceous MFI zeolite: an in situ multinuclear NMR study // *Microporous and mesoporous materials*. — **1998**. — V. 26, № 1-3. — P. 143-151.
64. Nishide, T., Hamatsu, T., Kiyozumi, Y., Mizukami, F. Synthesis of oriented zeolite MFI films by solid-state transformation // *Journal of Materials Chemistry*. — **2002**. — V. 12, № 5. — P. 1465-1468.
65. Grand, J., Awala, H., Mintova, S. Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions // *CrystEngComm*. — **2016**. — V. 18, № 5. — P. 650-664.
66. Fan, W., Duan, R. G., Yokoi, T., Wu, P., Kubota, Y., Tatsumi, T. Synthesis, crystallization mechanism, and catalytic properties of titanium-rich TS-1 free of

- extraframework titanium species // *Journal of the American Chemical Society*. — **2008**. — V. 130, № 31. — P. 10150-10164.
67. Grieneisen, J. L., Kessler, H., Fache, E., Le Govic, A. M. Synthesis of TS-1 in fluoride medium. A new way to a cheap and efficient catalyst for phenol hydroxylation // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2000**. — V. 37, № 3. — P. 379-386.
68. Thangaraj, A., Eapen, M. J., Sivasanker, S., & Ratnasamy, P. Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1 // *Zeolites*. — **1992**. — V. 12, № 8. — P. 943-950.
69. Fan, W., Fan, B., Shen, X., Li, J., Wu, P., Kubota, Y., Tatsumi, T. Effect of ammonium salts on the synthesis and catalytic properties of TS-1 // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2009**. — V. 122, № 1-3. — P. 301-308.
70. Uguina, M. A., Serrano, D. P., Ovejero, G., Van Grieken, R., Camacho, M. Preparation of TS-1 by wetness impregnation of amorphous SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> solids: influence of the synthesis variables // *Applied Catalysis A: General*. — **1995**. — V. 124, № 2. — P. 391-408.
71. Millini, R., Massara, E. P., Perego, G., Bellussi, G. Framework composition of titanium silicalite-1 // *Journal of Catalysis*. — **1992**. — V. 137, № 2. — P. 151-157.
72. Wang, Y., Lin, M., & Tuel, A. (2007). Hollow TS-1 crystals formed via a dissolution–recrystallization process // *Microporous and mesoporous materials*. — **2007**. — V. 102, № 1-3. — P. 80-85.
73. Zhang, J. H., Yue, M. B., Wang, X. N., Qin, D. Synthesis of nanosized TS-1 zeolites through solid transformation method with unprecedented low usage of tetrapropylammonium hydroxide // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2015**. — V. 217. — P. 96-101.
74. Ikuno, T., Chaikittisilp, W., Liu, Z., Iida, T., Yanaba, Y., Yoshikawa, T., Okubo, T. Structure-directing behaviors of tetraethylammonium cations toward zeolite beta revealed by the evolution of aluminosilicate species formed during the crystallization process // *Journal of the American Chemical Society*. — **2015**. — V. 137, № 45. — P. 14533-14544.

75. Yue, M. B., Sun, M. N., Xie, F., Ren, D. D. Dry-gel synthesis of hierarchical TS-1 zeolite by using P123 and polyurethane foam as template // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2014**. — V. 183. — P. 177-184.
76. Liu, D., Li, G., Liu, J., Wei, Y., & Guo, H. Mesoporous titanium-silicalite zeolite containing organic templates as bifunctional catalyst for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> and epoxides // *ACS applied materials & interfaces*. — **2018**. — V. 10, № 26. — P. 22119-22129.
77. Tuel, A. Crystallization of TS-1 in the presence of alcohols: influence on Ti incorporation and catalytic activity // *Catalysis letters*. — **1998**. — V. 51, № 1-2. — P. 59-63.
78. Kumar, P. M., Badrinarayanan, S., Sastry, M. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states // *Thin solid films*. — **2000**. — V. 358, № 1-2. — P. 122-130.
79. Bengoa, J. F., Gallegos, N. G., Marchetti, S. G., Alvarez, A. M., Cagnoli, M. V., Yeramian, A. A. (1998). Influence of TS-1 structural properties and operation conditions on benzene catalytic oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Microporous and mesoporous Materials*. — **1998**. — V. 24, № 4-6. — P. 163-172.
80. Wang, X. S., Guo, X. W., Li, G. Synthesis of titanium silicalite (TS-1) from the TPABr system and its catalytic properties for epoxidation of propylene. *Catalysis Today*. — **2002**. — V. 74, № 1-2. — P. 65-75.
81. Fan, W., Wu, P., Namba, S., Tatsumi, T. A Titanosilicate That Is Structurally Analogous to an MWW- Type Lamellar Precursor // *Angewandte Chemie International Edition*. — **2004**. — V. 43, № 2. — P. 236-240.
82. Trong-On, D., Ungureanu, A., Kaliaguine, S. TS-1 coated mesocellular titanosilica foams as new catalysts for oxidation of bulky molecules // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — **2003**. — V. 5, №16 — P. 3534-3538.
83. Fang, Y., Hu, H. Mesoporous TS-1: Nanocasting synthesis with CMK-3 as template and its performance in catalytic oxidation of aromatic thiophene // *Catalysis Communications*. — **2007**. — V. 8, № 5 — P. 817-820.
84. Reddy, J. S., Kumar, R. Synthesis, characterization, and catalytic properties of a titanium silicate, TS-2, with MEL structure // *Journal of Catalysis*. — **1991**. — V.

- 130, № 2. — P. 440-446.
85. Boccuti, M. R., Rao, K. M., Zecchina, A., Leofanti, G., Petrini, G. Spectroscopic characterization of silicalite and titanium-silicalite // *In Studies in surface science and catalysis*. — **1989**. — V. 48. — P. 133-144).
86. Zhdanov, S. P., Kosheleva, L. S., Titova, T. I. (1987). IR study of hydroxylated silica // *Langmuir*. — **1987**. — V. 3, № 6. — P. 960-967.
87. Camblor, M. A., Corma, A., Perez-Pariente, J. Infrared spectroscopic investigation of titanium in zeolites. A new assignment of the  $960\text{ cm}^{-1}$  band // *Chemical Communications*. — **1993**. — V. 6. — P. 557-559.
88. Bonino, F., Damin, A., Bordiga, S., Lamberti, C., Zecchina, A. Interaction of  $\text{CD}_3\text{CN}$  and pyridine with the Ti (IV) centers of TS-1 catalysts: a spectroscopic and computational study // *Langmuir*. — **2003**. — V. 19, № 6. — P. 2155-2161.
89. Bezrodna, T., Puchkovska, G., Shimanovska, V., Chashechnikova, I., Khalyavka, T., Baran, J. Pyridine- $\text{TiO}_2$  surface interaction as a probe for surface active centers analysis. *Applied surface science*. — **2003**. — V. 214, № 1-4. — P. 222-231.
90. Trukhan, N. N., Panchenko, A. A., Roduner, E., Mel'guno, M. S., Kholdeeva, O. A., Mrowiec-Białoń, J., Jarzebski, A. B. FTIR spectroscopic study of titanium-containing mesoporous silicate materials // *Langmuir*. — **2005**. — V. 21, № 23. — P. 10545-10554.
91. Zaki, M. I., Knözlngem, H. Characterization of oxide surfaces by adsorption of carbon monoxide—a low temperature infrared spectroscopy study // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. — **1987**. — V. 43, № 12. —P. 1455-1459.
92. Clerici, M. G., Ingallina, P. Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite // *Journal of Catalysis*. — **1993**. — V. 140, № 1. — P. 71-83.
93. Clerici, M. Zeolites for fine chemical production // *Topics in Catalysis*. — **2003**. —V.13. — P.373-386.
94. Laha S. C., Kumar R. Highly selective epoxidation of olefinic compounds over TS-1 and TS-2 redox molecular sieves using anhydrous urea–hydrogen peroxide as oxidizing agent // *Journal of Catalysis*. — **2002**. — V.208. — P. 339-344.

95. Cambor M.A., Costantini M., Corma A., Esteve P. Large pore ti-beta zeolite with very low aluminium content: An active and selective catalyst for oxidations using hydrogen peroxide// *Industrial Chemistry Library*. — **1996**. — V. 8. — P. 391-404
96. Waal J.C., Lin P., Rigutto M.S., Bekkum H. Synthesis of aluminium free titanium silicate with the BEA structure using a new and selective template and its use as a catalyst in epoxidations // *In Studies in Surface Science and Catalysis*. — **1997**. — V. 105. — P. 1093-1100.
97. Chen L.Y., Chuan G.K., Jaenicke S. Propylene epoxidation with hydrogen peroxide catalyzed by molecular sieves containing framework titanium // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — **1998**. — V. 132. — P. 281-292.
98. Toba M., Niwa S., Shimada H., Mizukami F. Effect of preparation methods of titania/silicas on their catalytic activities in the oxidation of olefins // *In Studies in Surface Science and Catalysis*. — **1997**. — V.108. — P.345-352.
99. Bal, R., Chaudhari, K., Srinivas, D., Sivasanker, S., & Ratnasamy, P. Redox and catalytic chemistry of Ti in titanosilicate molecular sieves: an EPR investigation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — **2000**. — V. 162, № 1-2. P. 199-207.
100. Sasidharan, M., Bhaumik, A. Catalytic oxidation of cyclic ethers to lactones over various titanosilicates // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — **2011**. — V. 338, № 1-2. — P. 105-110.
101. Wu, P., Komatsu, T., Yashima, T. Hydroxylation of aromatics with hydrogen peroxide over titanosilicates with MOR and MFI structures: effect of Ti peroxo species on the diffusion and hydroxylation activity // *The Journal of Physical Chemistry B*. — **1998**. — V. 102, № 46. P. 9297-9303.
102. Bellussi, G., Carati, A., Clerici, M. G., Maddinelli, G., & Millini, R. Reactions of titanium silicalite with protic molecules and hydrogen peroxide // *Journal of catalysis*. — **1992**. — V. 133, № 1. — P. 220-230.
103. Notari B. Titanium silicalites // *Catalysis Today*. — **1993**. — V. 18. — P.163-172.
104. Ramachandran C., Du H., Kim Y. Solvent effects in the epoxidation reaction of 1-hexene with titanium silicalite-1 catalyst // *Journal of Catalysis*. — **2008**. —

- V.253. — P.148–158.
105. Liang, X., Mi, Z., Wu, Y., Wang, L., Xing, E. Kinetics of epoxidation of propylene over TS-1 in isopropanol // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. — **2003**. — V. 80, № 2. — P. 207-215.
  106. Wu, G., Wang, Y., Wang, L., Feng, W., Shi, H., Lin, Y., Yao, P. Epoxidation of propylene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by supported TS-1 catalyst in a fixed-bed reactor: experiments and kinetics // *Chemical engineering journal*. — **2013**. — V. 215. — P. 306-314.
  107. Shin, S. B., Chadwick, D. Kinetics of heterogeneous catalytic epoxidation of propene with hydrogen peroxide over titanium silicalite (TS-1) // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — **2010**. — V. 49, № 17. — P. 8125-8134.
  108. Boccuti M.R., Rao K.M., Zecchina A., Leofanti G., Petrini G. Spectroscopic characterization of silicalite and titanium-silicalite // *In Studies in Surface Science and Catalysis*. — **1989**. — V.48. — P.133-144.
  109. Huybrechts D.R.C., Vasen I., Li H.X., Jacobs P.A. Factors influencing the catalytic activity of titanium silicalites in selective oxidations // *Catalysis letters*. — **1991**. — V. 8. — P.237-244.
  110. Ramachandran C., Du H., Kim Y. Solvent effects in the epoxidation reaction of 1-hexene with titanium silicalite-1 catalyst // *Journal of Catalysis*. — **2008**. — V. 253. — P. 148–158
  111. Datta, R. and Leung, S. W. Shape generalized isothermal effectiveness factor for first-order kinetics // *Chemical Engineering Communications*. — **1985**. — V. 39, № 1-6. — P. 155-173.
  112. Крылов, О. В. Гетерогенный катализ. Академкнига. — 2004.
  113. Hereijgers, B. P., Bleken, F., Nilsen, M. H., Svelle, S., Lillerud, K. P., Bjørgen, M., Olsbye, U. Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts // *Journal of Catalysis*. — **2009**. — V. 264, № 1. — P. 77-87.
  114. Boronat, M., Martínez-Sánchez, C., Law, D., Corma, A. Enzyme-like specificity in zeolites: a unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO // *Journal of the American Chemical*

- Society*. — **2008**. — V. 130, № 48. — P. 16316-16323.
115. Sarazen, M. L., Duskocil, E., Iglesia, E. Effects of void environment and acid strength on alkene oligomerization selectivity // *ACS Catalysis*. — **2016**. — V. 6, № 10. — P. 7059-7070.
116. Pirngruber, G. D., Zinck-Stagno, O. P. E., Seshan, K., Lercher, J. A. The Effect of the Pore Structure of Medium-Pore Zeolites on the Dehydroisomerization of n-Butane: A Comparison of Pt-FER, Pt-TON, and Pt-ZSM5 // *Journal of catalysis*. — **2000**. — V. 190, № 2. — P. 374-386.
117. Simon-Masseron, A., Marques, J. P., Lopes, J. M., Ribeiro, F. R., Gener, I., Guisnet, M. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites // *Applied Catalysis A: General*. — **2007**. — V. 316, № 1. — P. 75-82.
118. Xu, B., Sievers, C., Hong, S. B., Prins, R., & van Bokhoven, J. A. Catalytic activity of Brønsted acid sites in zeolites: Intrinsic activity, rate-limiting step, and influence of the local structure of the acid sites // *Journal of Catalysis*. — **2006**. — V. 244, № 2. — P. 163-168.
119. Popov, A. G., Pavlov, V. S., Ivanova, I. I. Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts // *Journal of Catalysis*. — **2016**. — V. 335. — P. 155-164.
120. Al-Khattaf, S., De Lasa, H. The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking // *Applied Catalysis A: General*. — **2002**. — V. 226, № 1-2. P. 139-153.
121. Vogel, B., Schneider, C., & Klemm, E. The synthesis of cresol from toluene and N<sub>2</sub>O on H [Al] ZSM-5: Minimizing the product diffusion limitation by the use of small crystals // *Catalysis letters*. — **2002**. — V. 79, № 1-4. — P. 107-112.
122. Di Renzo, F., Fajula, F., Schulz, P. Origin of the optimum in catalytic activity of zeolite beta // *Faraday Transactions*. — **1998**. — V. 94, № 4. — P. 617-621.
123. Wilde, N., Worch, C., Suprun, W., Gläser, R. Epoxidation of biodiesel with hydrogen peroxide over Ti-containing silicate catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. — **2012**. — V. 164. — P. 182-189.
124. Na, K., Jo, C., Kim, J., Ahn, W. S., Ryoo, R. MFI titanosilicate nanosheets with single-unit-cell thickness as an oxidation catalyst using peroxides. *ACS Catalysis*.

- **2011.** — V. 1, № 8. — P. 901-907.
125. Тябликов, И. А., Родионова, Л. И., Соболев, П. Д., Иванова, И. И. Формирование активных центров титансодержащих цеолитов со структурой MFI в эпоксидировании пропилена пероксидом водорода // *Нефтехимия.* — **2016.** — Т. 56, № 3. — С. 286-286.
126. Balmer, M. L., Bunker, B. C., Wang, L. Q., Peden, C. H. F., Su, Y. Solid-state <sup>29</sup>Si MAS NMR study of titanosilicates // *The Journal of Physical Chemistry B.* — **1997.** — V. 101, № 45. — P. 9170-9179.
127. Тябликов, И. А., Родионова, Л. И., Соболев, П. Д., Иванова, И. И. Формирование активного центра титан- содержащего цеолита со структурой MFI для процесса эпоксидирования пропилена пероксидом водорода // *Сборник тезисов 7-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы».* — Звенигород, Россия. — 16-18 июня 2015 г. — С. 238 – 239.
128. Orekhov, A. S., Savilov, S. V., Zakharov, V. N., Yatsenko, A. V., Aslanov, L. A. The isolated flat silicon nanocrystals (2D structures) stabilized with perfluorophenyl ligands // *Journal of nanoparticle research,* — **2014.** — V. 16, № 1. — P. 2190.
129. Aslanov, L. A., Zakharov, V. N., Paseshnichenko, K. A., Tyablikov, I. A., Yatsenko A. V. A Universal Method for Self-Assembly of 2D Nanomaterials for Photovoltaic Structures // *Crystallography Reports.* — **2019.** — V. 64, № 1. — P. 134-140.
130. Tavolaro, A., Mostowicz, R., Crea, F., Nastro, A., Aiello, R., Nagy, J. B. Formation of MFI crystalline zeosilites from fluoride-containing silicate gels // *Zeolites.* — **1992.** — V. 12, № 6. — P. 756-761.
131. Thünemann, A. F., Schnablegger, H. Monodisperse disk-shaped micelles of perfluorooctadecanoic acid // *Langmuir.* — **1999.** — V. 15, № 16. — P. 5426-5428.
132. Wilkenhöner, U., Langhendries, G., van Laar, F., Baron, G. V., Gammon, D. W., Jacobs, P. A., van Steen, E. Influence of pore and crystal size of crystalline titanosilicates on phenol hydroxylation in different solvents // *Journal of*

- Catalysis*. — **2001**. — V. 203, № 1. — P. 201-212.
133. Tyablikov, I. A., Romanovsky, B. V. Mass Transfer Effect on the Oxidation of Alkenes and Phenol with Hydrogen Peroxide Using TS-1 Titanosilicate as a Catalyst // *Catalysis Letters*. — **2017**. — V. 147. — P. 2434-2439.
134. Tyablikov, I. A., Romanovsky, B. V. Liquid phase oxidation of alkenes and phenols with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> upon TS-1 titanium silicate: diffusional kinetics // *13th European Congress on Catalysis (Europacat 2017) Book of Abstracts*. — Florence, Italy. — 27-31 August 2017. — P. 335-336.
135. Tyablikov, I. A., Romanovsky, B. V., Diffusion effects in liquid-phase epoxidation of alkenes by hydrogen peroxide using titanosilicates as catalysts // *1 International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis Book of Abstracts*. — Budapest, Hungary. — 6-9 June 2018. — P. 153-154.
136. Kolokolov, D. I., Diestel, L., Caro, J., Freude, D., Stepanov, A. G. Rotational and translational motion of benzene in ZIF-8 studied by 2H NMR: estimation of microscopic self-diffusivity and its comparison with macroscopic measurements // *The Journal of Physical Chemistry C*. — **2014**. — V. 118, № 24. — P. 12873-12879.
137. Ciavarella, P., Moueddeb, H., Miachon, S., Fiaty, K., Dalmon, J. A. Experimental study and numerical simulation of hydrogen/isobutane permeation and separation using MFI-zeolite membrane reactor // *Catalysis Today*. — **2000**. — V. 56, № 1-3. — P. 253-264.
138. Jobic, H. (2000). Diffusion of linear and branched alkanes in ZSM-5. A quasi-elastic neutron scattering study // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — **2000**. — V. 158, № 1. — P. 135-142.
139. Jobic, H., Bée, M., Pouget, S. Diffusion of benzene in ZSM-5 measured by the neutron spin-echo technique // *The Journal of Physical Chemistry B* — **2000**. — V. 104, № 30. — P. 7130-7133.

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю проф. д.х.н. Б.В. Романовскому и коллегам, активно помогавшим в работе над диссертацией: проф. д.х.н. Л.А. Асланову и к.х.н. В.Н. Захарову. Автор благодарит коллектив лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ за дружескую поддержку при выполнении работы.*

*Диссертационная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-23-00094).*