

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Новые многообещающие возможности получения селективных катализаторов предоставляет эффект "памяти" в катализе, который заключается в том, что твердое тело, синтезированное или состаренное в присутствии определенного вещества-модификатора при последующих адсорбционных или каталитических испытаниях, проявляет избирательность по отношению к модифицирующему веществу за счет присутствия его молекулярного отпечатка.

Эффект каталитической "памяти" для оксидных катализаторов исследован сравнительно мало. В основном работы были выполнены на специфических силикагелях.

Ранее показано, что модификация нанодисперсных оксидов кремния-титана органическими молекулами сопровождается изменением ряда их свойств [1, 2].

Целью настоящей работы являлось получение индивидуальных и смешанных оксидов в системах $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, их модификация органическими кислотами различного строения, в том числе с созданием их молекулярного отпечатка, а также изучение адсорбционных, кислотно основных свойств новых материалов.

Синтез индивидуальных и двойных оксидов

Золь оксида кремния получали из раствора гексафторкремниевой кислоты концентрацией 12–14 мас. % с отношением $\text{F:Si} = 5,1$ осаждением карбонатом кальция. Концентрация SiO_2 в получаемом золе составляла 2,5–3,3 мас. %, диаметр частиц до 10 нм. Золь TiO_2 получали пептизацией в присутствии азотной кислоты предварительно осажденного гидратированного оксида титана из раствора TiCl_4 в воде 20% водным раствором карбоната аммония. Диаметр частиц составлял 10–15 нм, концентрация TiO_2 – 3 мас.%. Золь ZrO_2 получали из смеси компонентов: $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2O , H_2O_2 , взятых при массовом соотношении 1:13:1,3, с выдержкой в автоклаве 24 ч при температуре 110°C (\cong 3 мас. % ZrO_2). Оксид циркония получали смешением золя ZrO_2 с раствором карбоната аммония или калия, далее продукт промывали и сушили при 110–120°C до постоянной массы.

Синтез соосажденных композитов в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ проводили с использованием спиртовых растворов тетраэтоксисилана (ТЕОС) и тетраизопропоксида титана (ТИИПТ), которые смешивали, выдерживали при перемешивании в течение 2–24 ч, фильтровали, отмывали от продуктов гидролиза и сушили. В ряде синтезов добавляли растворы модификаторов в этиловом спирте, ДМФА, Pr^iOH (ИПС). Далее производили отмывку, фильтрацию, сушку и прокачивание композитов.

Получение композитов в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ по методике золь-золь проводили смешением золь оксидов кремния, титана, предварительно полученных вышеописанными методами, с последующей сушкой. Получение композитов по методике золь-золь в системе $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ проводили смешением золь оксидов титана и циркония с последующим осаждением 20 % раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или додециламина до $\text{pH} \approx 3,5\text{--}8$. Образующийся гель промывали, добавляли раствор органического модификатора, усредняли полученную дисперсию, обрабатывали в ультразвуковой ванне 30 мин, затем часть продукта сушили при $T=110\text{--}150^\circ\text{C}$, остальную часть промывали водой или органическими растворителями для удаления модификатора. Таким образом, модификацию индивидуальных оксидов и композитов карбоновыми кислотами проводили либо на заключительной стадии синтеза, либо при смешении исходных компонентов. Соотношение между оксидами и модификатором варьировали в интервале 0,33–1,0.

С целью оценки влияния условий сушки на заключительной стадии синтеза температуру для некоторых образцов варьировали от 20 до 120°C .

Определение величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) образцов на границе раздела газ/твердое оценивали путем адсорбции фенола из раствора в *n*-гептане, концентрацию фенола определяли методом интерферометрии с помощью ЛИР-2. Измерения проводили только для образцов, высушенных при температуре 120°C . Это связано с необходимостью температурной тренировки образцов для адсорбционных измерений.

Исследование кислотно-основных свойств поверхности синтезированных образцов проводили индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных растворов. Поскольку протонодонорная способность ОН групп различных типов на поверхности одного и того же материала неодинакова, была использована серия из 10 индикаторов с различными значениями pK (1,3–12,8), каждый из которых позволяет фрагментарно оценить

содержание реакционных групп на поверхности в довольно узком интервале кислотности.

Изучение спектральных характеристик индикаторов, а также количественное определение красителя проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометрах «КФК-3» при толщине кюветы 1 см. Сорбцию проводили из 10^{-4} М растворов индикаторов. Точную навеску высушенного образца около 0,02 г (выбранную исходя из минимальной ошибки при количественных определениях и технических возможностей прибора) помещали в пробирку, приливали 5 мл раствора красителя и перемешивали в течение 2 ч. Значение оптической плотности измеряли при длине волны λ , соответствующей максимуму поглощения индикатора. Разделение образца и раствора красителя проводили на центрифуге. Концентрацию кислотно-основных центров рассчитывали в мкмоль/г.

1.2 Результаты и их обсуждение

Для оценки влияния природы неорганического носителя на свойства синтезируемых органо-минеральных композитов, предполагаемая область использования – гетерогенные катализаторы, проведена серия синтезов ZrO_2 и неорганических двойных оксидов в системах TiO_2/ZrO_2 , SiO_2/TiO_2 при различных условиях сушки. Также выполнен ряд синтезов по модификации оксида циркония и двойных оксидов TiO_2/ZrO_2 и SiO_2/TiO_2 карбоновыми кислотами с варьированием условий сушки. Результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Из таблицы 1 видно, что повышение рН осаждения от 4 до 8 сопровождается заметным уменьшением удельной поверхности оксида циркония. В тоже время осуществляется более полное осаждение продукта, что подтверждается результатами балансовых опытов. Получение продукта в аналогичных условиях в присутствии органических молекул сопровождается аналогичной тенденцией, но влияние органических модификаторов не так существенно как повышение рН среды.

Для образцов TiO_2/ZrO_2 при изменении природы осадителя и состава дисперсионной среды заметного изменения удельной поверхности продукта не установлено. Однако видно (образцы 7,8, табл. 1) что введение модификатора сильно уменьшает удельную поверхность: в образце 7, табл. 1, в котором модификатор – малоновая кислота полностью удалена промывкой водой, удельная поверхность уменьшилась в 10 раз по сравнению с образцом 5, а в образце 8 после удаления 2-хлор-4-нитробензойной кислоты – в 31 раз, что может свидетельствовать о существенном влиянии присутствия

модификатора на процессы золь-гель перехода и трансформации геля в осажженный продукт.

Таблица 1 – Условия и некоторые результаты синтеза индивидуального оксида циркония и двойного оксида в системе TiO_2/ZrO_2 , модифицированных карбоновыми кислотами (сушка всех образцов осуществлялась при $110^\circ C$)

№ образца	Осадитель	pH	Модификатор, мас. соотношение оксид : модификатор	Условия отмывки	$S_{уд}$, м ² /г
Образцы – ZrO_2					
1	$(NH_4)_2CO_3$	4,22	–	Вода	120
2		8,30	–	Вода	27
3	K_2CO_3	8,40	L–пролин , (1:1)	Вода	21
4		8,04	2-хлор-4-нитробензойная кислота, (1:1)	C_2H_5OH , Pr^1OH	10
Образцы– $TiO_2/ZrO_2(1:0,67)$ мол), полученные из золь					
5	$(NH_4)_2CO_3$	–	–	Вода	101
6	додециламин	–	–	Вода, C_2H_5OH	93
7		–	Малоновая кислота, (1:1)	Вода, C_2H_5OH	9
8		–	2-хлор-4-нитробензойная кислота (1:1)	C_2H_5OH , Pr^1OH	3

Из таблицы 2 видно, что в обоих вариантах синтеза двойных TiO_2/SiO_2 оксидов влияние модификаторов проявилось не так существенно на удельную поверхность образцов, как это установлено для TiO_2/ZrO_2 оксидов и индивидуального оксида циркония. Для более детальной оценки изменения других текстурных характеристик необходимы дополнительные адсорбционные исследования.

В таблице 3 приведены результаты исследования кислотно-основных свойств ZrO_2 и двойных оксидов в системах TiO_2/ZrO_2 , SiO_2/TiO_2 до модификации и после удаления модификатора.

Таблица 2 – Условия и некоторые результаты синтеза двойных оксидов в системе TiO_2/SiO_2 , модифицированных карбоновыми кислотами

№	Условия	Модификатор,	мас.	Условия	$S_{уд}$,
---	---------	--------------	------	---------	------------

образца	сушки (°С)	соотношение оксид : модификатор	двойной	отмывки	м ² /г
Образцы – TiO ₂ /SiO ₂ (1:1 масс), полученные из золей					
9	120	–		–	156
10	60	–		–	–
11	120	2-хлор-4-нитробензойная кислота (1:0,3)		C ₂ H ₅ ОН, Pr ⁱ ОН	201
12	60				–
13	20				–
14	120	Терефталевая кислота (1:0,3)		ДМФА, вода	174
15	60				–
16	20				–
Образцы – TiO ₂ /SiO ₂ (1:1, мас.), полученные из алкоксидов титана и кремния					
17	120	–		–	68
18	60				–
19	120	2-хлор-4-нитробензойная кислота (1:0,3)		C ₂ H ₅ ОН, Pr ⁱ ОН	76
20	60				–

Как видно в табл. 3, для индивидуального диоксида циркония наиболее существенное изменение кислотно-основных центров произошло после модификации 2-хлор-4-нитробензойной кислотой: не только вдвое увеличилась общая концентрация центров в исследованном интервале рК, но и произошло перераспределение природы центров в сторону заметного увеличения основных центров Бренстеда с рК>5. На поверхности оксидов TiO₂/ZrO₂ установлена более высокая концентрация кислотно-основных центров по сравнению с оксидом циркония, однако, в образцах 7,8 после удаления модификаторов изменение строения гидратно-гидроксильного покрова произошло в сторону заметного уменьшения общей концентрации кислотно-основных центров почти вдвое, что может быть связано с существенным уменьшением удельной поверхности. Произошло и перераспределение природы центров с заметным

Таблица 3 – Кислотно-основные свойства ZrO_2 и двойных оксидов в системах ZrO_2/TiO_2 , SiO_2/TiO_2

Образец	№	pK 1,3	2,1	3,46	4,1	5	6,4	7,3	8	9,6	12,8	Σ
ZrO_2 , № табл.1	2	3,84	–	–	17,94	4,31	11,78	5,48	5,76	0,99	1,98	52,08
	3	–	–	–	17,43	3,71	12,29	4,41	2,82	3,28	1,06	44,99
	4	–	–	11,58	18,27	17,13	7,75	6,48	6,79	8,2	7,09	83,29
ZrO_2/TiO_2 № табл.1	5	10,76	–	–	19,5	–	15,69	11,99	7,9	4,79	–	70,63
	6	17,76	–	18,1	6,5	24,01	6,37	5,23	10,7	8,8	1,34	98,8
	7	2,88	–	–	12,66	18,59	–	2,17	–	2,75	6,86	45,91
	8	10,77	–	–	13,95	20,84	–	2,73	–	5,27	–	53,56
SiO_2/TiO_2 (из золь) № табл.2	10	19,94	–	–	–	23,53	1,1	6,1	1,1	4,6	8,43	64,8
	11	17,9	–	–	4,2	23,7	1,7	5,4	16,9	4,7	8,6	83,1
	12	21,04	–	–	2,87	21,69	8,36	10,46	5,39	6,78	8,99	85,58
	13	22,53	–	–	–	21,75	5,8	5,46	4,14	10,3	11,04	81,05
	14	11,57	–	–	6,5	21,79	–	1,64	–	8,1	–	49,6
	15	12,05	–	–	7,3	21,08	–	2,14	–	8,8	1,29	52,66
	16	22,38	1,63	–	2,63	23,65	2,77	7,78	1,86	–	17,68	80,38
SiO_2/TiO_2 , (из алко- ксидов) № табл.2	17	–	–	–	9,24	8,83	9,17	3,2	–	5,46	1,04	36,94
	18	10,99	2,49	–	9,26	21,22	4,59	2,48	–	6,79	1,64	59,46
	19	14,5	–	–	–	23,66	–	1,54	–	10,87	3,11	53,68
	20	13,43	–	–	1,54	19,99	–	2,2	–	9,98	2,79	49,93

уменьшением количества слабо-кислотных центров при сохранении центров, соответствующих $pK=1,3$. Тенденция существенного изменения кислотно-основных свойств после модификации 2-хлор-4-нитробензойной кислотой характерна и для оксидов SiO_2/TiO_2 . Причем изменение температуры сушки в исследованном интервале также более существенно сказалось для образцов, модифицированных этой кислотой. Сравнение характеристик образцов оксидов SiO_2/TiO_2 , полученных из золь и соответствующих алкоксидов, как по величине удельной поверхности, так и по кислотно-основным центрам позволяет на данном этапе отдать предпочтение первым, хотя последнее слово остается за исследованием данных образцов в катализе. Как показано ранее [2], оба варианта образцов позволили увеличить не только стереоселективность реакции Биджинелли, но и выход целевого продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова О.В., Мурашкевич А.Н., Корякова О.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. Структурно управляемое модифицирование поверхности индивидуальных и двойных оксидов Si, Ti, Al и Zr органическими молекулами. Новые подходы и возможности Тезисы пятой Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018». – СПб.: Издательство «Лема», 2018 г, С. 108–109.
2. Мурашкевич А.Н., Федорова, О.В., Алисиенок О.А., Титова Ю.А. Влияние модификации нанодисперсных оксидов кремния-титана органическими молекулами на их структурно-адсорбционные, кислотно-основные и каталитические свойства Химия и химическая технология: VI международная конференция : Сборник материалов. – Ереван: Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, 2019. С. 227–230.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (Проект № X18P-032).