

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Завідувач кафедри супрамолекулярної хімії

д.х.н. Комаров І.В.

Протокол №_____засідання кафедри

від “_____” _____2022_р.

**Кількісна характеристика кислотності ієрархічних
цеолітів методом потенціометричного титрування**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра

студентки спеціальності 102 «Хімія»

ОП «Хімія (високі технології)»

денної форми навчання

Лозовицької Ольги Ігорівни

Науковий керівник від кафедри

к.х.н. Гринь С. В.

Робота виконана у 4 відділі

Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

під керівництвом Ст.н.с., к.х.н. **Швеця О.В.**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2022 р.

АНОТАЦІЯ

У роботі оптимізовано методику потенціометричного титрування кислотність для визначення кислотності ієрархічних цеолітних матеріалів. Для ієрархічних Al-, Ga- та B- силікатних цеолітів структурних типів MOR, BEA, MFI та MTW з морфологією нанопластинок, наностержнів та наночастинок було визначено розподіл кислотних центрів за силою та концентрацією за методом Грана. Показано, що сила та концентрація кислотних центрів в таких матеріалах визначається природою ізоморфно заміщеного катіону та морфологією нанокристалів цеоліту.

Ключові слова: MOR, BEA, MFI, MTW, титрування, метод Грана.

ANNOTATION

In this work, the method of potentiometric titration of porous zeolite materials and determination of pKa of acid sites by the Gran method was optimized. The distribution of acid sites by strength was determined for hierarchical Al-, Ga- and B-silicate zeolites of MOR, BEA, MFI and MTW structural types with the morphology of aggregated nanosheets, nanorods. The dependence between acidity and the nature of the isomorphically substituted cation in zeolite structure or on the morphology of zeolite nanocrystals was demonstrated.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ПАР – поверхнево активна речовина

SDA – структуро-спрямовуючий агент (structure directing agent)

BEA – **B**eta structured zeolites (бета структуровані цеоліти)

MOR – **M**ordenite structure type (цеоліти типу морденіт)

MFI – Zeolite Socony **M**obil - **f**ive (цеоліти типу пентасил)

MTW – Zeolite Socony **M**obil - **t**welve

np - nanoparticles (наночастинки)

nsh - nanosheets (нанопластинки)

nr - nanorods (наностержні)

BAS – Brønsted acid sites (кислотні центри Бренстеда)

LAS – Lewis acid sites (кислотні центри Льюїса)

Зміст

ВСТУП	6
РОЗДІЛ І. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	8
1.1 Загальна характеристика ієрархічних цеолітів	8
1.2 Отримання ієрархічних цеолітів.....	9
1.3 Кислотність та методи її визначення в цеолітах.....	9
РОЗДІЛ ІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ	14
РОЗДІЛ ІІІ. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	22
ВИСНОВКИ.....	25
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	26

ВСТУП

Актуальність роботи. Кисотно-основний каталіз є одним із найважливіших напрямків в сучасній органічній хімії із значною сферою використання в індустрії. Наявність в структурі активних центрів Бренстеда (BAS) та Льюїса (LAS) пояснює таке широке застосування цеолітів. Наприклад, протонні форми цеолітів активно застосовуються в якості каталізаторів при крекінгу вуглеводнів [1,2], алкілуванні ароматичних вуглеводнів [3], гідроізомеризації алканів [4], перетворенні метанолу на вуглеводні [5], олефіни [6], або бензин [7]. Для оптимізації таких реакцій необхідно знати точне значення рKa кислотних центрів.

Завдяки структурі цеолітів, в якій алюміній з силіцієм з'єднуються через атом кисню, в результаті чого утворюються пори молекулярного розміру, вони широко використовуються як форм-селективні каталізатори в нафтохімічній промисловості та в органічній синтезі [8]. Однак через наявність лише мікропор можуть з'явитися проблеми з дифузією субстратів до активних центрів, що призводить до значного зниження продуктивності індустриальних каталітичних реакцій на цеолітах, таких як крекінг, окиснення, алкілування, етерифікація [9] та ізомеризація [10]. Ієрархічні цеоліти, що мають мікро- та мезопори, здатні вирішити проблеми з переносом маси безпосередньо в об'ємі цеоліту. Вони поєднують в собі каталітичні характеристики мікропор та здатні підвищити пропускну здатність речовини до активного центру.

Враховуючи ключову роль кислотності в каталітичній активності ієрархічних цеолітів, дослідження сили їх кислотних центрів є актуальним та необхідним завданням для подальшого синтезу та застосування таких матеріалів.

Метою даної роботи було визначити характеристики кислотності (рKa та концентрацію кислотних центрів) ієрархічних Al-, Ga- та B-силікатних

цеолітів структурних типів MOR, BEA, MFI та MTW різної топології та морфології методом потенціометричного кислотно-основного титрування.

Об'єкт дослідження: ієрархічні Al-, Ga- та B-силікатні цеоліти структурних типів MOR, BEA, MFI та MTW.

Предмет дослідження: вплив типу ієрархічних цеолітів на властивості кислотних центрів.

Методи дослідження: потенціометричне титрування.

Особистий внесок здобувача. Був проведений огляд літератури, синтезовано ряд зразків ієрархічних цеолітів, здійснено дослідження кислотних властивостей ієрархічних цеолітів методом потенціометричного титрування. Постановка завдання роботи та обговорення результатів і висновків проводилися разом з науковим керівником к.х.н. Швецем О.В..

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота складається з 29 сторінок і містить: анотацію, вступ, 3 розділи, висновок та перелік використаних джерел(45 посилань). Перший розділ вміщує в собі літературний огляд, який був здійснений при розгляді поставлених задач даної роботи. В другому розділі наведені результати виконаних завдань дипломної роботи. Третій розділ присвячений опису проведеної експериментальної частини даної роботи.

РОЗДІЛ I. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Загальна характеристика ієрархічних цеолітів

Цеоліти – це алюмосилікатні матеріали, що характеризуються тривимірною мікропористою кристалічною структурою. Цеоліти складаються з тетраєдрів TO_4 (Т зазвичай представлений Al та Si), які, з'єднуючись через атоми кисню, утворюють мікропористу структуру [11].

Синтетичні цеоліти широко використовують у каталізі, адсорбції та йонно-обмінних процесах, а природні цеоліти не мають настільки широкого застосування у промисловості переважно через наявність домішок або дефектів структури. Разом з тим природні цеоліти мають обмежене застосування: при очищенні води та стічних вод [12] (кліноптилоліт (clinoptilolite)), у сільському господарстві [13] та тваринництві [14]. Синтетичні цеоліти широко використовуються в миючих засобах, як йонообмінні реагенти для видалення йонів Ca^{2+} та Mg^{2+} із «жорсткої» води та як каталізатор в процесах каталітичного крекінгу та гідрокрекінгу в нафтопереробній промисловості.

Розмір та форма мікропор змінюється залежно від структури цеоліту. Цеоліти характеризуються однорідними за розмірами порами, які близькі або менші за розміром до молекул, що беруть участь у каталізі. Переважна більшість активних центрів цеоліту знаходиться на «внутрішній» поверхні: в порожнинах та каналах, дифузія до яких обмежена розміром пор цеоліту. Однак, якщо субстрат або продукти матимуть більший розмір щодо розміру мікропор, вони не зможуть дифундувати в середину пор у канали та порожнини до активних центрів. Таке явище називається форм-селективністю [15]. Форм-селективність цеолітів може проявлятися і тоді, коли певний продукт є енергетично та стерично бажанішим під час реакції через обмеженість місця в каналах та порожнинах цеолітів, а також у разі відносно великих молекул-продуктів, що матимуть обмежену дифузійну здатність, щоб вийти від активних центрів до зовнішнього середовища.

Використання об'ємних молекул в процесах суттєво знижує продуктивність цеолітних каталізаторів внаслідок дифузійних утруднень, спричинених розмірами мікропор у зв'язку з молекулярно-ситовим ефектом [16]. Одним з можливих способів подолання вказаних проблем є створення матеріалів з високою часткою доступних центрів, зокрема на зовнішній поверхні цеолітного матеріалу. Наприклад, перспективними каталізаторами, що поєднують мікропори та «транспортні» мезопори, є ієрархічні цеоліти.

1.2 Отримання ієрархічних цеолітів

Одним із перспективних методів отримання ієрархічних цеолітів вважається метод з застосуванням так званих «м'яких» темплатів, а саме Gemini-ПАР [17–19], які одночасно виконують функції цеолітоутворення та обмежувача росту за рахунок комбінування гідрофільних та гідрофобних фрагментів. Структуро-спрямовуючу функцію таких SDA виконують фрагменти, що складаються з 2 та більше амонійних груп, з'єднаних між собою вуглецевими ланцюжками, довжиною до 5-6 атомів карбону [20–22]. Алкільні ланцюги розміром більше 8 атомів карбону виконують функцію обмежувачів росту. За рахунок невеликого простору, в якому відбувається кристалізація цеоліту, спостерігається утворення різних за формою цеолітних наночастинок. Деякі зразки цеолітів, отриманих таким чином, мають площу зовнішньої поверхні, яка досягає 300 м²/г, а об'єм мезопор – 1,5 см³/г. [23]. Типова Gemini-ПАР може мати один, два, а рідше три гідрофобні фрагменти («хвости») [24]. Гідрофільна частина такого SDA, крім алкільного [25], може містити ряд інших фрагментів, наприклад фенільні, піперидинові чи діазобіциклооктанові фрагменти [26].

1.3 Кислотність та методи її визначення в цеолітах

Згідно з визначенням Бренстеда [27], кислота – це речовина, що може вступати донором протонів, а основа – акцептором протонів. Визначення Бренстеда перетинається з більш універсальним визначенням Льюїса [28], де кислота визначається як акцептор електронної пари. Таким чином протон є

надзвичайно сильною кислотою Льюїса. Однак, на даний момент часу існує лише загальноприйнята кількісна міра оцінки кислотності Бренстеда, тобто рН. В той же ж час кислотність Льюїса не можна кількісно визначити одним параметром, бо треба враховувати принцип твердих та м'яких кислот і основ.

Наявність в структурі активних центрів Бренстеда (BAS) та Льюїса (LAS) пояснює таке широке застосування цеолітів. Найтипівішим кислотним центром Бренстеда в ієрархічних цеолітах є місткова гідроксильна група $(-O)_3E-O(H)-Si-(O-)_3$, в якій E представлений ізоморфно введеним елементом. Дана група з'являється після заміни катіона, що компенсує заряд цеолітної решітки, на амоній, який пізніше піддається термічному розкладу. Інший кислотний центр Бренстеда утворюється внаслідок розриву зв'язку E-O в групі $(-O)_3E-O(H)-Si-(O-)_3$ [29]. Дефектна E-OH група, де E = Sn, Zr, Nb, Ta і ін., також проявляє кислотні властивості і вважається найслабшим типом BAS [30]. Кислотні центри Льюїса в цеолітах (електронно-акцепторні центри) можна розділити на три основні групи:

- Позакаркасні катіони, що компенсують заряд (charge-balancing extraframework cations)(H^+ , NH_4^+).
- Позакаркасні алюмінійвмісні частинки (extraframework aluminum species Al^{3+}). Вони зазвичай утворюються в процесах дегідроксилування та деалюмінації. При наявності принаймі однієї вільної орбіталі, позакаркасні алюмінійвмісні частинки можуть діяти як кислоти Льюїса. Вони зустрічаються в кількох формах: $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, AlO^+ , $[Al_2O_2OH]^+$, $[Al_2O]^{4+}$.
- Гетероатоми в кристалічній решітці цеоліту.

Регулювати кислотність цеолітних каталізаторів можна через зміну типу та концентрації елемента, який був ізоморфно включений в структуру цеоліту. Це можуть бути Al, B, Ga, Ge, Ti, Sn, Zr, P, рідше Fe, Nb, Zn, Be тощо [31]. Кислотність також можна регулювати через топологію цеолітних решіток, на формування якої впливають ряд факторів: будова органічних

структуроутворюючих сполук, рН, температура та в деяких випадках тиск [32].

Для визначення кислотності твердих матеріалів, у тому числі цеолітів, запропоновано значну кількість методів, кожен з яких має свої переваги та недоліки [33].

Адсорбція спектральних зондів з ідентифікацією методом ІЧ-спектроскопії на цеолітах дозволяє визначати кількість і тип кислотних центрів. Природа молекули-зонду значно впливає на результати, які можна отримати при дослідженні. Для розрізнення кислотних центрів Бренстеда і Льюїса зазвичай використовують молекули, що характеризуються високими значеннями константи основності (піридин). Аналізуючи частоти валентних коливань молекули піридину, можна розрізнити смуги поглинання, що відносяться до координаційно зв'язаного піридину, адсорбованого на ЛКЦ (1455-1442 і 1620 cm^{-1}) та іону піридинію, що утворюється при взаємодії молекули-зонду з БКЦ (1544 і 1640 cm^{-1}). Вище значення хвильового числа відповідної смуги вказує на більш сильну взаємодію основи з ЛКЦ. Молярні коефіцієнти поглинання для піридину, адсорбованого на КЦ Бренстеда і Льюїса, були визначені в роботі [34] і складають 1,67 і 2,22 cm^2/mkmol , відповідно. Таким чином, концентрація BAS і LAS можна оцінити за допомогою інтегрування окремих смуг в ІЧ-спектрі, а розташування цих смуг дає інформацію про силу цих центрів. Коливання в діапазоні 3600 – 3800 cm^{-1} дає інформацію про групи -ОН зразку. Зокрема, в роботі [35] приведено віднесення смуг поглинання О-Н при різних хвильових числах.

Температурно-програмована десорбція летких основ (NH_3 , піридин) є однією із найбільш поширених методів для характеристики кислотності цеолітів [35]. Суть методу полягає в тому, що вказані молекули зв'язані з кислотними центрами Льюїса чи Бренстеда мають температурний бар'єр міцності зв'язування. Цей температурний бар'єр є різним для різних типів

центрів цеолітів. Температурно-програмована десорбція визначає цей бар'єр, відповідно концентрацію кислотних центрів та їх силу [36].

Поширеним методом є адсорбційна мікрокалориметрія. Цим методом можна визначати силу та кількість кислотних центрів через вимірювання тепла, яке виділяється під час адсорбції аміаку чи піридину на поверхні цеоліту [37,38]. Також метод дозволяє розділити сильні Льюїсівські центри та вроджені Бренстедові центри (рис.1).

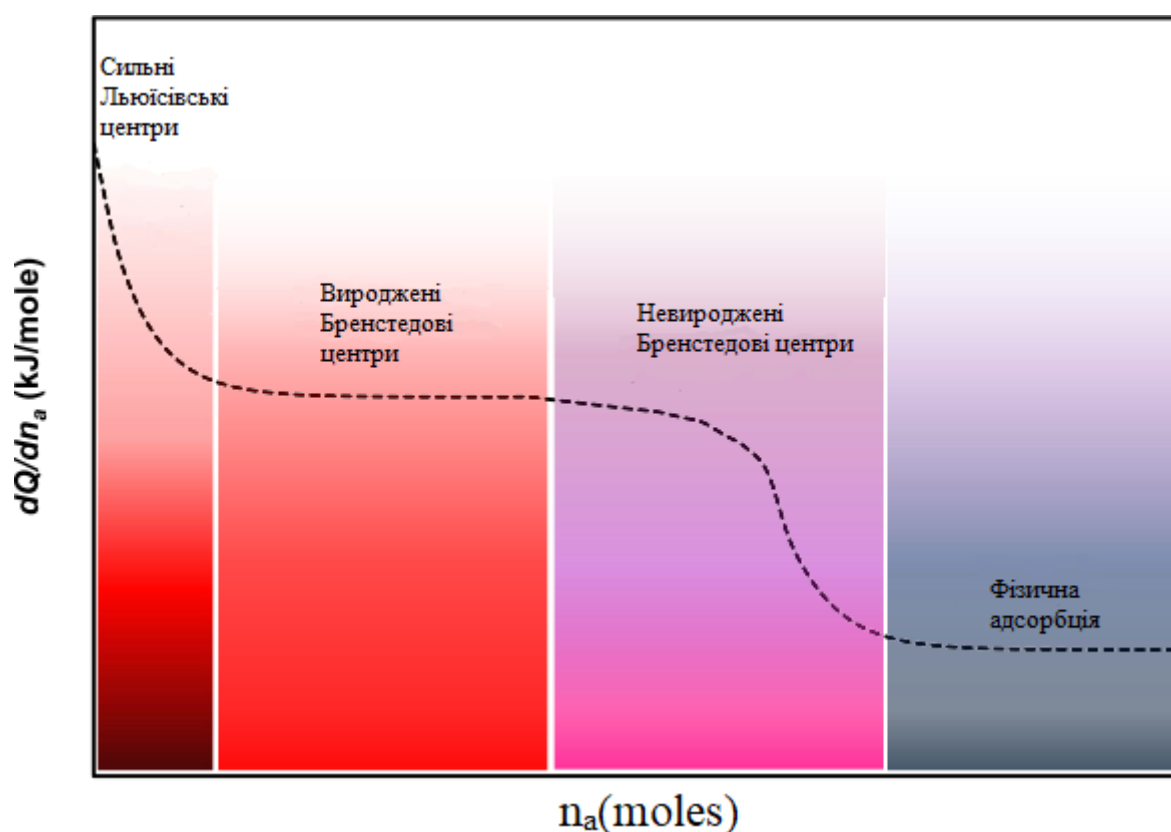


Рис.1. Типовий графік адсорбційної мікрокалориметрії цеоліту з аміаком. Чотири фрагменти зображають наявність чотирьох типів кислотних центрів. Похідна теплоти за графіком є мірою сили кислотних центрів.

Метод потенціометричного титрування дозволяє визначити силу та розподіл кислотних центрів за силою і не вимагає високих температур та спеціальних індикаторів порівняно з іншими методами. На сьогоднішній день існує обмежена кількість робіт щодо використання методу потенціометричного титрування для визначення параметрів кислотності

деяких комерційних зразків цеолітів [39] та мікрomezопористих цеолітоподібних матеріалів [40].

Разом з тим дані щодо цілеспрямованого вивчення кислотних властивостей ієрархічних цеолітів різної пористої структури та морфології за допомогою методу потенціометричного титрування в літературі відсутні.

РОЗДІЛ II. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Через брак літературних даних щодо дослідження ієрархічних цеолітів методом потенціометричного титрування з'явилася необхідність проведення оптимізації методу, враховуючи особливості таких цеолітних матеріалів. При наявності в структурі ієрархічних цеолітів не лише мікропор, але й пор більшого розміру (мезопор та макропор) дифузія титранту до кислотних центрів покращується, що, вірогідно, зменшує час проведення експерименту та досягнення рівноваги. В результаті з'являється необхідність в визначені потрібної кількості титранту для отримання чітких даних при титруванні ієрархічних цеолітів. На основі проведених попередніх дослідів було визначено оптимальну наважку цеоліту (0,2 г), кількість порції титранту (0,005 мл), час встановлення дифузійної рівноваги (1 година). Показано, що для визначення характеристик кислотності оптимальною кількістю точок на кривій титрування є 700-800.

Диференціюючи криву потенціометричного титрування можна визначити концентрацію кислотних центрів різної сили. Максимуми на диференціальній кривій відповідають різним типам центрів.

Типова крива потенціометричного титрування суспензії ієрархічного алюмосилікатного цеоліту MOR (в H-формі) представлена на рис.2. На диференціальній кривій (рис. 2а) чітко виділяються чотири максимуми, що вказують на наявність кислотних центрів різної сили.

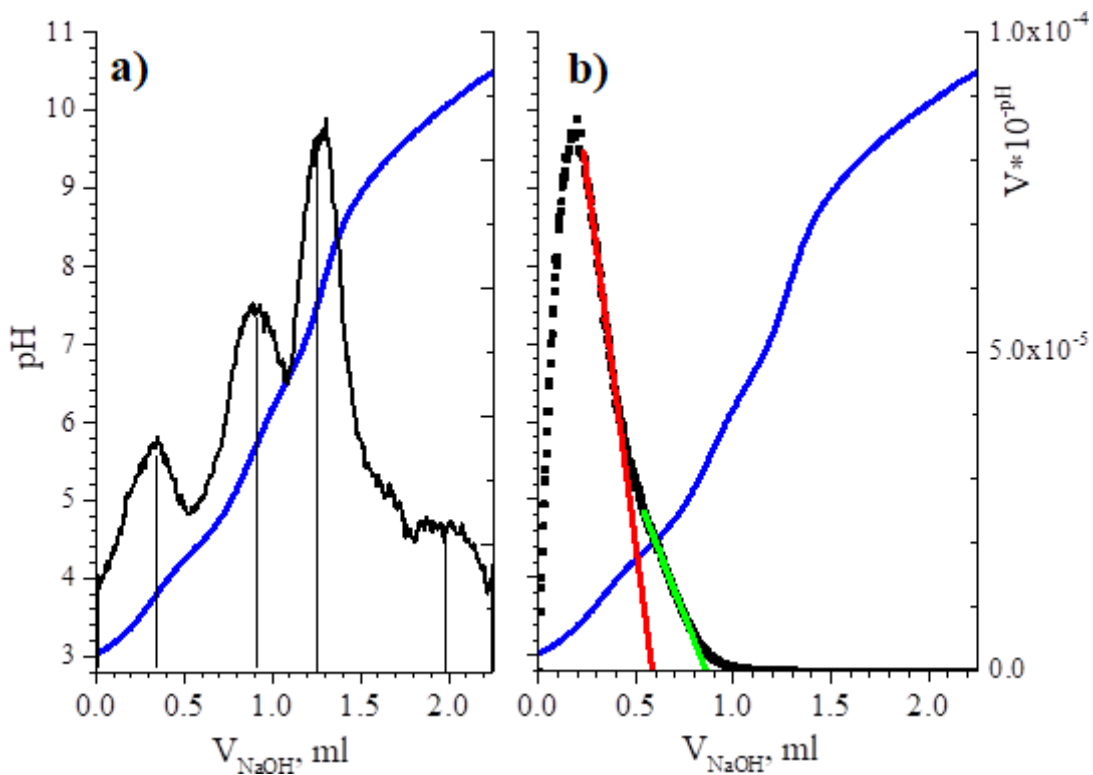


Рис.2. Типова крива потенціометричного титрування (синя крива) Н-форми ієрархічного цеоліту структурного типу MOR Н-форми 0,1 М розчином NaOH та її перша похідна (чорна крива) (а); графічне визначення концентрації та сили (рKa) кислотних центрів за методом Грана шляхом відокремлення лінійних ділянок (червона та зелена лінії) кривої потенціометричного титрування (чорна крива) у координатах $V \times 10^{-pH} - V_{NaOH}$ (б).

Обробка потенціометричної кривої за методом Грана дозволяє не тільки оцінити кількість типів кислотних центрів, але й кількісно визначити концентрацію кожного типу. Ми розділяли лінійні ділянки кривої потенціометричного титрування в координатах $V \times 10^{-pH} - V$, послідовно змінюючи масштаб осі ординат і значень по осі абсцис, які були близькі до максимальних значень на диференціальній кривій. Крім того, за нахилом ліній, що описують лінійні ділянки кривої титрування, можна оцінити логарифм константи протонування (рKa) для кожного типу кислотних центрів.

Такий метод обрахунку дозволяє із високою точністю встановлювати pK_a та концентрацію передусім найбільш сильних центрів, котрі в більшості випадків і є найбільш активними центрами в кислотно-основних каталітичних реакціях. Разом з тим метод дозволяє проводити оцінку сили та концентрації слабких та кислотних центрів середньої сили.

Відмінності, які ми спостерігали досліджуючи криві потенціометричного титрування ієрархічних цеолітів (форм водню) різного хімічного складу, топології та морфології, можна розглянути на рис.3 і в табл.1. Основні відмінності пов'язані з положенням і кількістю перегинів, початковим значенням рН розчину суспензії цеоліту, загальним об'ємом розчину NaOH, який був витрачений на титрування суспензії цеоліту, тощо. Серед ієрархічних цеолітів, які ми досліджували у цій роботі, алюмосилікатні цеоліти типу MOR характеризуються наявністю найсильніших кислотних центрів (перегин знаходиться при найнижчих значеннях рН), тоді як боросилікатні цеоліти BEA мають найслабші центри.

Детальний аналіз отриманих кривих потенціометричного титрування за методом Грана, виміряних у діапазоні рН до 10,5 (для уникнення розчинення цеоліту), дозволяє виділити до 4 типів кислотних центрів. При послідовному збільшенні сили кислотних центрів (зменшення pK_a) їх можна віднести до кінцевих груп Si-OH, кислотних центрів Льюїса і, як правило, до двох типів кислотних центрів Бренстеда відповідно. Розрахована концентрація кислотних центрів різної сили та їх значення pK_a представлені в табл.1.

Табл.1. Параметри кислотності, розраховані за методом Грана, використовуючи криві потенціометричного титрування для H-форм одержаних цеолітів.

Зразки цеолітів	C_E^* , $\mu\text{mol/g}$	XD	Сила кислотних центрів	Концентрація кислотних центрів, $\mu\text{mol/g}$
-----------------	--------------------------------	----	------------------------	---

			pK_a^{B1}	pK_a^{B2}	pK_a^L	pK_a^{OH}	C_{B1}	C_{B2}	C_L	C_{OH}
AlMOR(17)_S2_nr	710	1D	3.6	4.1	6.0	8.6	290	130	220	310
AlMOR(20)_S3_nsh	675	2D	3.7	4.3	6.3	9.0	280	120	240	520
AlBEA(20)_S7_np	582	0D	4.6	5.1	6.0	8.6	250	110	170	370
AlBEA(20)_S4_np	638	0D	4.5	4.9	6.5	9.0	370	90	370	600
NaAlBEA(16)_S7_np	681	0D	4.8	5.4	6.6	8.6	260	130	260	300
AlBEA(13)_S7_np	998	0D	4.5	4.9	6.6	9.1	360	120	480	480
AlBEA(20)_S3_nsh	395	2D	5.4	5.7	6.7	9.2	85	75	140	500
AlMFI(24)_S3_nsh	489	2D	4.0	4.8	6.6	8.7	120	110	190	450
AlMTW(60)_S5_nr	598	1D	3.8	4.4	6.6	8.9	360	50	170	930
NaGaMOR(24)_S3_nsh	242	2D	4.9	6.2	6.7	9.1	90	90	25	300
GaBEA(16)_S7_np	898	0D	4.6	5.0	6.7	9.0	410	220	240	540
GaBEA(24)_S4_np	568	0D	4.6	5.0	6.6	9.1	330	40	160	750
GaBEA(24)_S3_nsh	695	2D	5.5	5.8	6.9	9.2	210	120	320	240
GaMTW(35)_S5_nr	538	1D	4.5	5.0	6.7	9.2	280	85	130	260
BBEA(8)_S4_np	271	0D	5.2	5.9	6.8	9.1	50	60	20	300
BBEA(8)_S3_nsh	238	2D	5.6	6.3	6.9	9.1	40	60	120	350
BMTW(23)_S5_nr	132	1D	5.1	6.2	6.8	9.1	25	30	60	240

*Елемент (Al, Ga or B) концентрація; XD –структурні типи цеолітів за визначенням Міжнародної цеолітної асоціації.

pK_a^{B1} , pK_a^{B2} – pK_a кислотних центрів Бренстеда;

pK_a^L – pK_a кислотних центрів Льюїса;

pK_a^{OH} – pK_a термінальних груп Si-OH;

C_{B1} , C_{B2} – концентрація кислотних центрів Бренстеда;

C_L – концентрація кислотних центрів Льюїса;

C_{OH} – концентрація слабокислотних термінальних груп Si-OH.

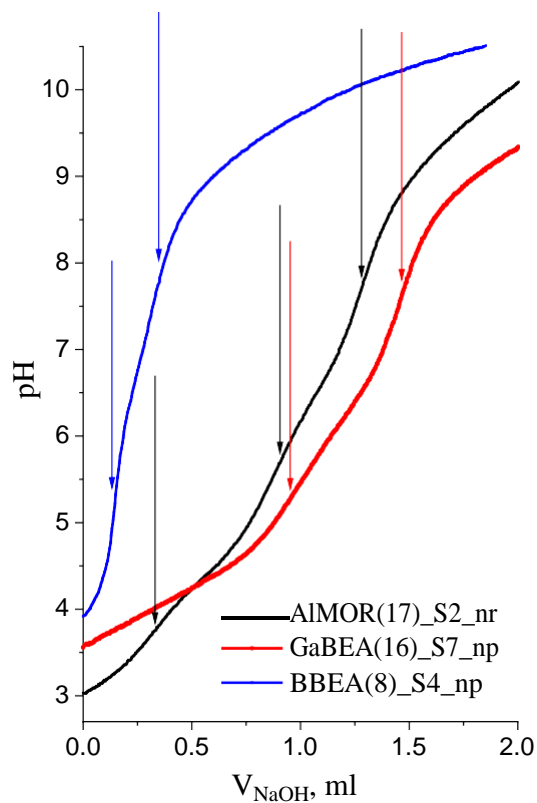


Рис.3. Потенціометричні криві титрування суспензій цеолітів різної топології та морфології з ізоморфно введеними катіонами алюмінію, галію та бору.

Як видно з табл.1, для алюмо- та галосилікатних цеолітів MOR та BEA можна визначити два типи центрів з $pK_a < 6.0$, що можуть бути віднесені, на нашу думку, до двох різних за силою кислотних центрів Бренстеда. На основі детального аналізу даних потенціометричного титрування отриманих ієрархічних цеолітів можна зробити наступні висновки:

- Сила кислотних центрів Бренстеда в межах однієї цеолітної структури (BEA, MTW, MFI) зменшується в діапазоні $Al > Ga \gg B$. Однак, було помічено, що сила в алюмосилікатних та галосилікатних кислотних центрах відрізняється незначно.
- Для алюмосилікатних цеолітів сила кислотних центрів Бренстеда найбільша у морденіту (до $pK_a = 3,6$), для решти – збільшується в діапазоні $BEA < MFI < MTW$ і корелює із середнім значенням співвідношенням Si/Al .

- Для ізоструктурних цеолітів з ізоморфним введенням різних гетероелементів розрахована сумарна концентрація кислотних центрів (LAS + BAS) загалом корелює з вмістом елементів (відповідно до хімічного аналізу), але є дещо меншою.
- Для ізоструктурних цеолітів з ізоморфно введеними гетероелементами концентрації кислотних центрів знижується в наступній послідовності Al > Ga >> B.
- Морфологія нанокристалітів впливає на силу кислотних центрів (рис.4). Якщо для цеолітів типу MOR зменшенне сили активного центру є несуттєвим при переході від наностержнів до нанопластинок, то у випадку цеолітів типу BEA при переході від наночастинок до нанопластинок відбувається збільшення рKa на 0,4 – 0,9.
- Морфологія нанокристалітів впливає на співвідношення кислотних центрів Бренстеда до Льюїса, що, очевидно, пов'язано з меншою стабільністю перших на зовнішній поверхні.
- Загальна концентрація найслабших кислотних центрів з рKa = 8,6 – 9,3, які були віднесені до кінцевих груп Si–OH, є мірою дефектності кристалітів, що опосередковано характеризує зовнішню поверхню цеолітів.

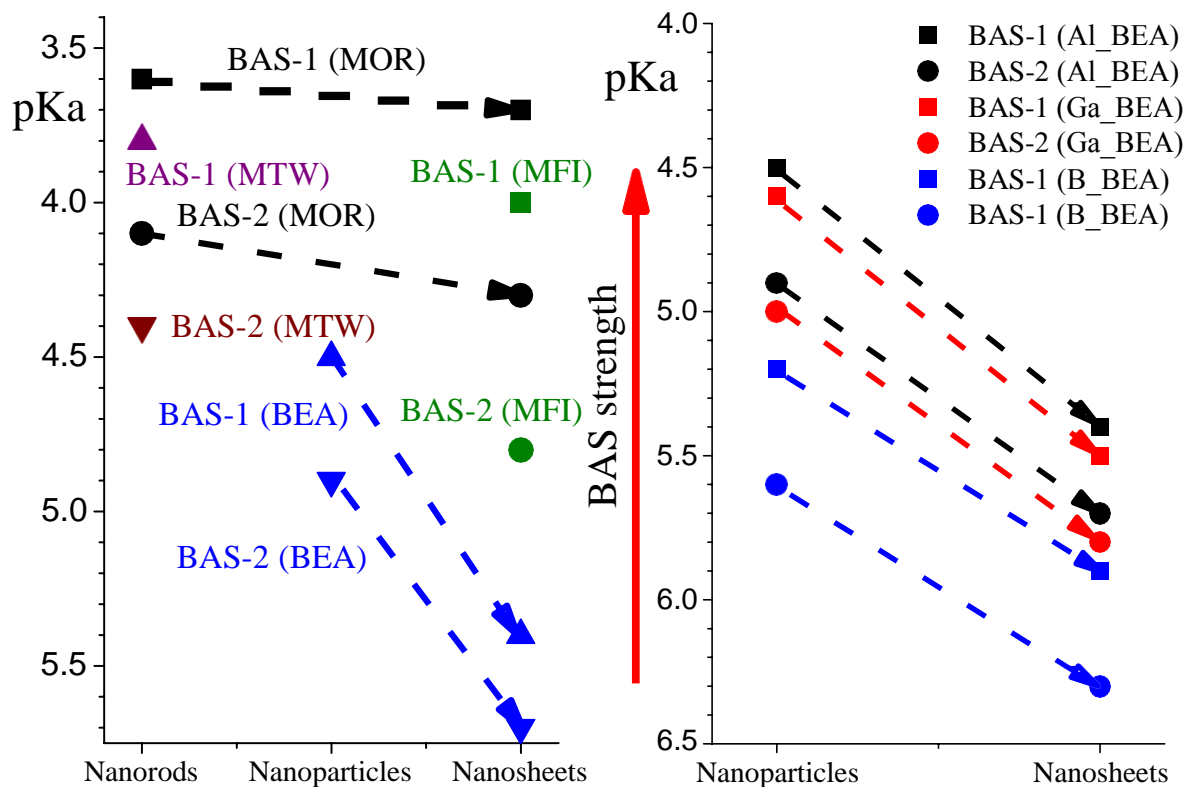


Рис.4. Залежність сили кислотних центрів Бренстеда від морфології нанокристалів ієрархічних цеолітів MOR, BEA, MFI та MTW.

Виявлений вплив морфології нанокристалітів на силу кислотних центрів (рис.4), а саме більш слабких кислотних центрів Бренстеда для нанопластинок цеоліту порівняно з наностержнями або наночастинками (ізоструктурними аналогами), скоріше за все пов'язаний зі зміною їх розтошування. Зокрема, менш жорсткий каркас приповерхневої зони нанопластинок призводить до зменшення валентних кутів місткових $\equiv\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}\equiv$ груп і відповідно відбувається зменшення сили кислотних центрів Бренстеда.

Наявність двох типів сильних кислотних центрів, які, ймовірно, можна віднести до місткових груп $\equiv\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}\equiv$, зв'язаних з іонами алюмінію в різних Т-положеннях цеолітної решітки, раніше було продемонстровано іншими методами, зокрема ^1H MAS ЯМР спектроскопія [41] та FTIR [42]. Виявлені особливості зміни кислотності, а саме типу, сили та концентрації кислотних центрів, ієрархічних цеолітів різного складу, топології та

морфології сприятимуть створенню високоефективних цеолітних каталізаторів для кислотно-основних реакцій.

РОЗДІЛ ІІІ. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Було використано у роботі ізопропоксид алюмінію (Fluka, 98%), гідроксид натрію (Lach-Ner, 99%), тетраетилортосилікат (Aldrich, 98%). З обладнання було використано пляшечки Nalgen® 30 мл, сталеві автоклави, що оснащені тефлоною вставкою, об'ємом 30 мл, сушильна шафа з перемішуванням автоклавів шляхом їх перекидання, муфель СНОЛ 1100/7,2 та титратор Easy pH (Metler-Toledo, Switzerland).

Ієрархічні цеоліти з різною топологією (MOR, BEA, MFI, MTW) та морфологією (наностержні, наночастинки, нанопластинки) були отримані за методикою, запропонованою в [17], із використанням поверхнево-активних речовин типу Gemini (рис.5) в якості структуро-спрямовуючих агентів.

В роботі були використані вже синтезовані SDA1 – SDA7, синтез яких проводився за методикою, що детально описана в роботах [43,44].

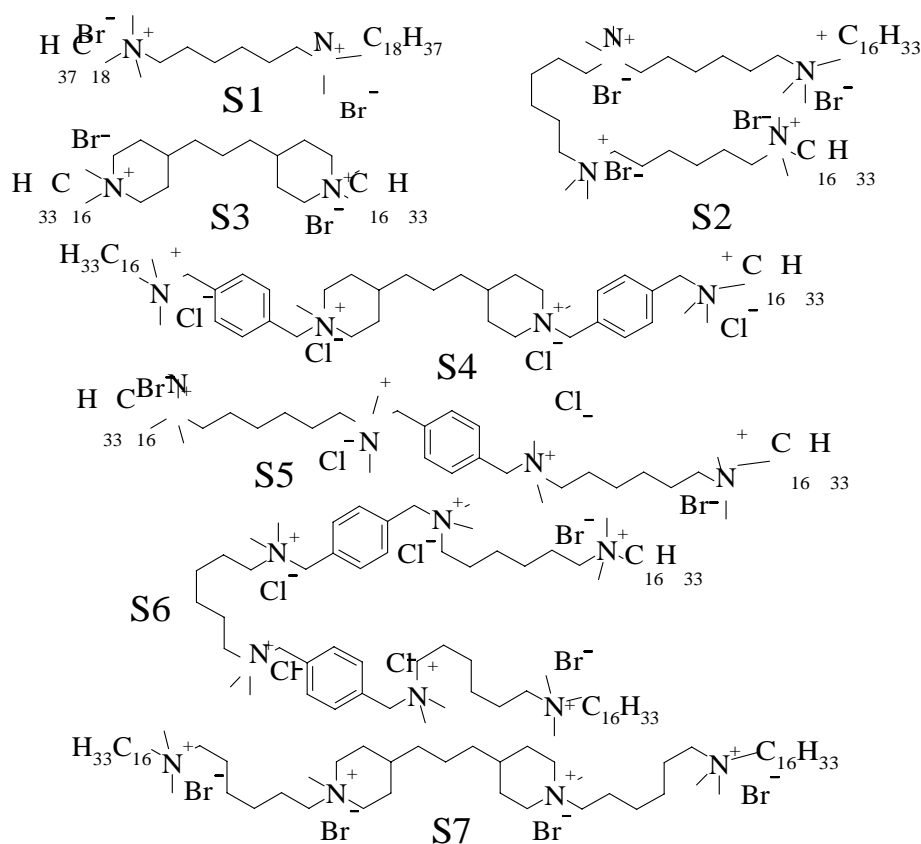


Рис.5. ПАР типу Gemini, що використовуються як SDA для синтезу ієрархічних цеолітів.

Молярний склад реакційної суміші $24\text{SiO}_2:0.5\text{--}2.0\text{AlO}_{1.5}:4.75\text{--}5.90\text{Na}_2\text{O}:0.9\text{--}2.0\text{SDABr}_x:1706\text{H}_2\text{O}:192\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (табл.2). Джерело алюмінію (ізопропоксид алюмінію чи сульфат алюмінію (Fluka, 98%)) розчинявся у водному розчині зі змінною концентрацією SDABr_x і гідроксиду натрію (Lach-Ner, 99%) у пляшці Nalgen® 30 мл з подальшим додаванням тетраетилортосилікату (Aldrich, 98%) та наступним перемішуванням при кімнатній температурі протягом 20 хв.. До отриманої суміші додавався етанол і утворену реакційну суміш перемішували при $65\text{ }^\circ\text{C}$ протягом ночі. Отриманий гель завантажувався в автоклав з тефлоновою прокладкою і нагрівався при $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 – 17 днів при перемішуванні (~ 60 об/хв). Утворенні осади фільтрувалися та ретельно промивалися дистильованою водою та етанолом, а потім сушилися протягом ночі при $95\text{ }^\circ\text{C}$. Для видалення SDA синтезовані цеоліти прокалювалися при $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 годин ($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$). Для одержання бор- та галійсилікатних ієрархічних цеолітів було використано борну кислоту та галієву як джерела відповідних елементів.

Таб.2. Умови синтезу досліджуваних ієрархічних цеолітів

Зразки цеоліту	Молярний склад реагентів					
	SiO_2	E^*_2O_3	Na_2O	SDA	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
AlMOR(17)_S2_nr	24	1.4	5.63	0.9	1706	192
AlMOR(20)_S3_nsh	24	1.2	5.43	1.8	1706	192
AlBEA(20)_S7_np	24	1.2	5.43	0.9	1706	192
AlBEA(20)_S4_np	24	1.2	5.6	0.9	1706	192
NaAlBEA(16)_S7_np	24	1.3	5.6	0.9	1706	192
AlBEA(13)_S7_np	24	1.3	5.6	0.9	1706	192
AlBEA(20)_S3_nsh	30	1.5	7.5	1.5	2132	240
AlMFI(24)_S3_nsh	30	1.5	6.57	1.5	2132	240
AlMTW(60)_S5_nr	24	0.4	5.7	1.2	1706	192
NaGaMOR(24)_S3_nsh	24	1.4	5.6	1.5	1706	192

GaBEA(16)_S7_nr	24	1.2	5.7	1.2	1706	192
GaBEA(24)_S4_nr	24	1	5	1.2	1706	192
GaBEA(24)_S3_nsh	24	1.4	5.6	1.5	1706	192
GaMTW(35)_S5_nr	24	0.7	5	1.2	1706	192
BBEA(8)_S4_nr	24	3	5.4	1.2	1706	192
BBEA(8)_S3_nsh	24	3	7.5	1.5	2132	240
BMTW(23)_S5_nr	23	1	5.7	0.9	1706	192

* Al, Ga або B, відповідно.

Для отримання H-форм детемплантовані ієрархічні цеоліти з топологією BEA, MFI, MOR або MTW (0,5 г) двічі були оброблені 1М NH₄NO₃ (30 мл) при 40°C протягом ночі та при перемішуванні. Пізніше зразки промивалися деіонізованою водою та сушилися при 90 °C і прокалювалися при 450 °C. Отримані зразки позначені в табл.2 як Елемент(B, Ga, Al) тип цеоліту(MTW, BEA, MFI, MOR) (відношення Si/Елемент)_SDA(позначення зазначено на Рис.5)_морфологія(nsh – нанопластинки, nr – наностержні, nr – наночастинки). Наприклад, AlBEA(20)_S3_nsh – це алюмосилікат типу BEA (Si/Al=20 відносно молярного складу реагентів), який був синтезований з SDA S3 та отримав морфологію нанопластинки.

Визначення сили та концентрації кислотних центрів проводилися шляхом потенціометричного титрування за допомогою титратора Easy pH (Metler-Toledo, Switzerland). За оптимізованим методом 0,2 г зразка цеоліту були активовані при 450 °C протягом 2 год, пізніше було проведене охолодження до кімнатної температури в ексікаторі та диспергування в 25 мл 0,1 М розчину NaNO₃ з наступним продуванням аргонном протягом 15 хв для видалення CO₂. Титрування проводилися 0,1 М розчином NaOH (порошок знаходився в розчині 0,1 М NaNO₃) за автоматичного режиму в атмосфері аргону з мінімальною порцією титранта 50 мкл. Розрахунок концентрації та сили кислотних центрів проводився за методом Грана [45].

ВИСНОВКИ

Був оптимізований метод потенціометричного титрування водневих форм ієрархічних цеолітів різної топології та морфології та визначені відповідні pK_a кислотних центрів за методом Грана. Для ієрархічних Al, Ga та B-силікатних цеолітів типу MOR, BEA, MFI та MTW з різною морфологією був визначений розподіл кислотних центрів за силою. Було визначено залежність кислотності від структури цеоліту та природи ізоморфно введеного катіону.

На основі досліджених кислотних характеристик цеолітів ієрархічного типу (MOR, BEA, MFI та MTW) методом потенціометричного титрування встановлено, що для H-форм алюмосилікатних цеолітів сила кислотних центрів Бренстеда збільшується в діапазоні $BEA < MFI < MTW$ разом з відношенням Si/Al та середньою електронегативністю решітки цеоліту. Для цеоліту типу MOR виявлено, що сила кислотних центрів значно вища (до $pK_a = 3,6$), що може бути пов'язане зі збільшенням середнього значення валентного кута $\equiv Al-O(H)-Si \equiv$.

Показано зниження середнього значення сили кислотних центрів Бренстеда (збільшення pK_a на 0,4 – 0,9) для цеолітів з морфологією нанопластинок порівняно з ізоструктурними аналогами з морфологією наностержнів (MOR) або наночастинок (BEA). Це може бути зумовлено зміною локального середовища кислотних центрів, насамперед зменшенням валентних кутів місткових $\equiv Al-O(H)-Si \equiv$ груп, а також за рахунок зменшення жорсткості каркаса в приповерхневій зоні нанопластинок.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] A. Corma, A. Martinez, *Advanced Materials* 7 (1995).
- [2] A. Corma, V. Fornés, J.B. Montón, A. v. Orchillés, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 26 (1987).
- [3] G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, G. Girotti, G. Terzoni, *Journal of Catalysis* 157 (1995).
- [4] S. Gopal, P.G. Smirniotis, *Journal of Catalysis* 225 (2004).
- [5] F. Schmidt, C. Hoffmann, F. Giordanino, S. Bordiga, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, S. Kaskel, *Journal of Catalysis* 307 (2013).
- [6] F. Bleken, M. Bjørgen, L. Palumbo, S. Bordiga, S. Svelle, K.P. Lillerud, U. Olsbye, *Topics in Catalysis* 52 (2009).
- [7] M. Bjørgen, F. Joensen, M. Spangsberg Holm, U. Olsbye, K.P. Lillerud, S. Svelle, *Applied Catalysis A: General* 345 (2008).
- [8] N.Y. Chen, W.E. Garwood, *Catalysis Reviews* 28 (1986).
- [9] S.Y. Kim, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 44 (2002).
- [10] M. Stöcker, in: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005.
- [11] D. Barthomeuf, *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003).
- [12] P. Misaelides, *Microporous and Mesoporous Materials* 144 (2011).
- [13] A.C. de Campos Bernardi, P.P. Anchão Oliviera, M.B. de Melo Monte, F. Souza-Barros, *Microporous and Mesoporous Materials* 167 (2013).
- [14] D. Papaioannou, P.D. Katsoulos, N. Panousis, H. Karatzias, *Microporous and Mesoporous Materials* 84 (2005).
- [15] S.M. Csicsery, *Zeolites* 4 (1984).
- [16] B. Smit, T.L.M. Maesen, *Nature* 451 (2008).

- [17] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* 461 (2009).
- [18] R. Kore, R. Srivastava, B. Satpati, *Applied Catalysis A: General* 493 (2015).
- [19] B.T.L. Bleken, D.S. Wragg, B. Arstad, A.E. Gunnæs, J. Mouzon, S. Helveg, L.F. Lundegaard, P. Beato, S. Bordiga, U. Olsbye, S. Svelle, K.P. Lillerud, in: *Topics in Catalysis*, 2013.
- [20] K. Na, M. Choi, R. Ryoo, in: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013.
- [21] K. Na, W. Park, Y. Seo, R. Ryoo, *Chemistry of Materials* 23 (2011).
- [22] J. Kim, W. Park, R. Ryoo, *ACS Catalysis* 1 (2011).
- [23] B. Liu, L. Zheng, Z. Zhu, C. Li, H. Xi, Y. Qian, *Applied Catalysis A: General* 470 (2014).
- [24] B.K. Singh, D. Xu, L. Han, J. Ding, Y. Wang, S. Che, *Chemistry of Materials* 26 (2014).
- [25] W. Park, D. Yu, K. Na, K.E. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto, R. Ryoo, *Chemistry of Materials* 23 (2011).
- [26] R. Kore, R. Srivastava, B. Satpati, *Chemistry - A European Journal* 20 (2014).
- [27] J.N. Brønsted, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays- Bas* 42(1923).
- [28] T.M. Lowry, *Journal of the Society of Chemical Industry* 42 (1923).
- [29] A. Abraham, S.H. Lee, C.H. Shin, S.B. Hong, R. Prins, J.A. van Bokhoven, *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004).

- [30] P.I. Kyriienko, O. v. Larina, N.O. Popovych, S.O. Soloviev, Y. Millot, S. Dzwigaj, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 424 (2016).
- [31] F. Schüth, *Nachrichten Aus Der Chemie* 48 (2000).
- [32] K.M. Konyshева, P.S. Yaremov, Z. v. Chernenko, S.M. Filonenko, O. v. Shvets, *Theoretical and Experimental Chemistry* 53 (2018).
- [33] W.E. Farneth, R.J. Gorte, *Chemical Reviews* 95 (1995).
- [34] C.A. Emeis, *Journal of Catalysis* 141 (1993).
- [35] L.E. Sandoval-Díaz, J.A. González-Amaya, C.A. Trujillo, *Microporous and Mesoporous Materials* 215 (2015).
- [36] J.R. Anderson, K. Foger, T. Mole, R.A. Rajadhyaksha, J. v. Sanders, *Journal of Catalysis* 58 (1979).
- [37] C. Busco, A. Barbaglia, M. Broyer, V. Bolis, G.M. Foddanu, P. Ugliengo, in: *Thermochimica Acta*, 2004.
- [38] N. Cardona-Martínez, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 125 (1990).
- [39] K. Yu, N. Kumar, A. Aho, J. Roine, I. Heinmaa, D.Y. Murzin, A. Ivaska, *Journal of Catalysis* 335 (2016).
- [40] N.D. Shcherban, S.M. Filonenko, R.Y. Barakov, S.A. Sergiienko, K. Yu, I. Heinmaa, A. Ivaska, D.Y. Murzin, *Applied Catalysis A: General* 543 (2017).
- [41] T. He, X. Liu, S. Xu, X. Han, X. Pan, G. Hou, X. Bao, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016).
- [42] R. Hajjar, Y. Millot, P.P. Man, M. Che, S. Dzwigaj, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008).
- [43] K.M. Konyshева, T.M. Boichuk, O. v. Shvets, *Theoretical and Experimental Chemistry* 52 (2016).

- [44] O. v. Shvets, K.M. Konyshva, M. v. Shamzhy, M. v. Opanasenko, P.S. Yaremov, C. Xiao, X. Zou, J. Čejka, *Catalysis Today* 324 (2019).
- [45] G. Gran, *Analyst* 77 (1952).