

УДК 661.183.6

О.Ю. Купецька, І.М. Іваненко

ГЕРМАНОСИЛІКАТНІ ЕКСТРАШИРОКОПОРИСТІ ЦЕОЛІТИ СТРУКТУРИ UTL

The review contains literature data and the authors own research on methods for the synthesis of element-containing germanium-silicate zeolites with extra large pores. In order to implement processes of form-selective catalysis with molecular size more than 7 Å, development of relevant scientific approaches to the synthesis of zeolites with extra large pores is actual problem since germanium-silicate structural type UTL is one of the few examples of thermally stable zeolites with extra large porous system formed by 12- and 14-membered intersecting channels, and obtaining on their basis of new catalysts. The aim of the study is to identify the optimal conditions of the synthesis of zeolite materials with UTL structure. The results and perspectives of such zeolites as catalysts for organic synthesis were discussed. Analysis of the literature suggests that the introduction of isomorphous replacement elements is an effective method for modifying acid, catalytic and, in some cases, the structural properties of silicate zeolites. Given this zeolites with structural type UTL may be promising for use in catalysis.

Keywords: structure UTL, acid sites, catalyst, adsorption, mesoporous zeolite materials, the template.

Вступ

Цеоліти є домінуючою групою мікропористих кристалічних алюмосилікатів, які широко використовуються як першокласні промислові каталізатори, адсорбенти, компоненти миючих засобів тощо [1]. В хімії цеолітів двома найбільш важливими сучасними напрямками розвитку є покращення доступності активних каталітичних центрів створенням мезопористості та створення ультратонких цеолітних шарів, які можуть бути модифіковані та трансформовані в мезопористі структури [2]. На сьогодні одним із перспективних для практичного застосування є германосилікатний екстраширокопористий цеоліт UTL, який характеризується високою термічною стабільністю і містить систему пор, сформовану 12- та 14-членними каналами, що перетинаються.

На цей час у літературі розглядаються результати досліджень про з'ясування можливості й умов включення у каркас германосилікатних екстраширокопористих цеолітів бору, алюмінію, галію, заліза [1–12]. Вибір саме цих елементів обумовлений:

- їх здатністю утворювати гідроксоаніони у лужних середовищах, вступати в реакцію гетерополіконденсації з силікатними аніонами з утворенням змішаних елементосилікатних аніонів, а отже, брати участь у формуванні каркасу цеолітів;
- здатністю цих елементів до ізоморфного заміщення кремнію в каркасі силікатних цеолітів з утворенням протонних кислотних центрів різної сили.

Цей огляд присвячений синтезу екстраширокопористих германосилікатних цеолітів з визначеними кислотними, а отже, і каталітичними властивостями через їх модифікування

іншими елементами, і є актуальним напрямом розвитку фізичної хімії цеолітів.

Постановка задачі

Метою роботи є огляд літературних даних та досліджень з розвитку наукових підходів до синтезу екстраширокопористих цеолітів, зокрема, з'ясування впливу таких параметрів, як природа темплату й ізоморфнозаміщувального елемента, співвідношення каркасоутворюючих елементів у реакційному середовищі, рН та тривалість гідротермальної обробки (ГТО) на фазову селективність цеолітоутворення у темплатовмісних системах $E_2O_3-SiO_2-GeO_2-H_2O$ ($E = B, Al, Ga, Fe$).

Для досягнення вказаної мети були поставлені такі завдання:

- встановлення оптимальних умов кристалізації екстраширокопористих елементгерманосилікатних цеолітів структурного типу UTL;
- визначення впливу природи і концентрації введених у цеолітну ґратку елементів на сорбційні, кислотні та каталітичні властивості елементовмісних германосилікатних екстраширокопористих цеолітів UTL.

Методи одержання синтетичних германосилікатних цеолітів

Останнім часом особлива увага дослідників приділяється розвитку нових експериментальних підходів для одержання екстраширокопористих цеолітів, що характеризуються наявністю мікропор, розмір яких перевищує 7 Å [3].

Донині розроблено кілька методів синтезу таких цеолітів.

Метод з використанням як структуроспрямовуючих агентів великих і конформаційно жорстких органічних сполук з оптимальною полярністю і основністю. Оскільки в ході гідротермального синтезу формування порожнин цеоліту відбувається навколо молекул темплату, було припущено, що як геометричні, так і хімічні властивості темплату – “гостя” – визначають архітектуру “господаря”. Очевидно, що загальний об’єм молекул “гостя” при цьому має бути меншим або рівним вільному об’єму “господаря”.

Було показано, що, варіюючи співвідношення розмір/заряд темплату, можна контролювати заряд цеолітного каркасу. Вперше цей підхід був використаний у [4], де виявили, що часткова заміна катіонів лужних металів на більш об’ємні іони тетраметиламонію при синтезі цеоліту А призводить до збільшення співвідношення Si/Al в каркасі. Варіюючи співвідношення заряду каркасу (зокрема, змінюючи співвідношення $\text{Si}^{4+}/\text{T}^{3+}$) і кількості темплату, можна змінювати об’єм вільного простору цеоліту (тобто контролювати фазову селективність цеолітоутворення). Так, у [5] було показано, що при використанні одного й того ж структуроспрямовуючого агента густина каркасу (визначається як число тетраедричних атомів у nm^3 цеоліту) зменшувалася (збільшувався об’єм пор) зі збільшенням ступеня входження в каркас атомів ТІІІ (рис. 1).

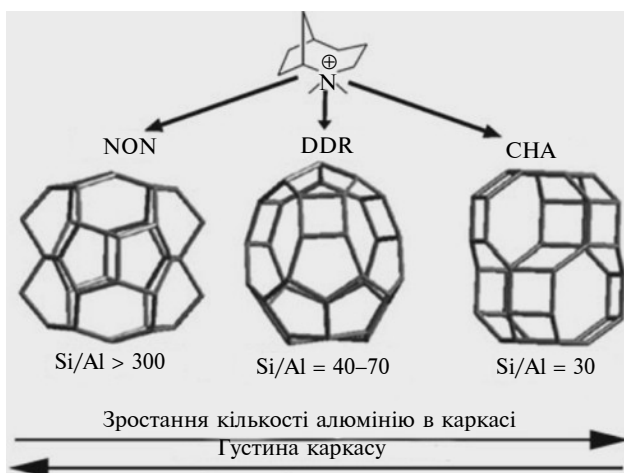


Рис. 1. Залежність фазової селективності цеолітоутворення від співвідношення Si/Al в РС [6]

Перший екстраширокопористий силікатний цеоліт UTD-1 (14R), що характеризується одновимірною системою еліптичних пор розміром $7,4 \times 9,5 \text{ \AA}$, був синтезований авторами [7] з використанням гідроксиду біс(пентаметилциклопентадієніл)кобальту (III) як структуроспрямовуючого агента.

Варіювання будови лігандів, складу реакційного середовища й умов ГТО веде до кристалізації цеолітів ZSM-48, ZSM-51 і структур типу AST та NON. З РС, які містять бензенциклопентадієніл Fe (III) та біс(1,4,7-триазаціклононан) Co (III), формується суміш цеолітів UTD-1 та LMU-2 типу CHA [8].

Екстраширокопористий силікатний цеоліт з 14-членними каналами CIT-5 [9] був отриманий у Li^+ -вмісних реакційних середовищах у присутності цис-N(16)-метилспартеїна як темплату. Автори [10] порівняли темплатуючу дію похідних спартеїну з різним розміщенням четвертинних атомів азоту та дійшли висновку, що цис-орієнтація N-метильної групи у складі катіона А сприяє більшому числу зв’язків Ван-дер-Ваальса між атомами водню метильної групи і бічними порожнинами цеоліту CIT-5, тому катіон А характеризується найбільшою стабілізуючою дією відносно цеоліту CIT-5. В присутності темплату С не було отримано жодного цеоліту, що можна пояснити його високою гідрофільністю та низькою термічною стабільністю.

Екстраширокопористі цеоліти SSZ-53 і SSZ-59 були одержані групою із Chevron Техасо [11] в боросилікатних реакційних середовищах. Ці матеріали характеризувалися наявністю одновимірної системи 14-членних еліптичних каналів з розмірами $8,7 \times 6,4$ (SSZ-53) та $8,5 \times 6,2 \text{ \AA}$ (SSZ-59). Для їх синтезу в ролі темплатів використовували похідні фенілциклопентилметил амонію і пипіридину відповідно.

Метод концентрування РС. Вплив співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ на фазову селективність цеолітоутворення було проаналізовано багатьма авторами [12–15]. Було встановлено, що при інших рівних умовах (природа структуроспрямовуючого агента, природа і концентрація кар-

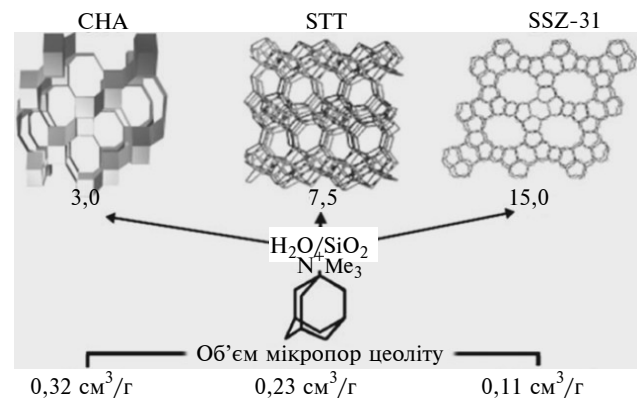


Рис. 2. Вплив співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в силікатних РС на фазову селективність цеолітоутворення [16]

касоутворюючих елементів у РС) саме співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ визначає селективність целітоутворення. Як правило, із зменшенням співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ в РС густина каркасу утворюваних цеолітів зменшується (рис. 2).

Метод введення в РС каркасоутворюючих елементів, що характеризуються відмінними від кремнію структурспрямовувачими властивостями. Аналіз залежності густини каркасу для всіх відомих цеолітів (близько 200 структурних типів [17]) від розміру найменшого кільця, що міститься в каркасі [18], дав змогу стверджувати, що екстраширокопористі цеоліти з багатовимірною системою каналів містять велику кількість малорозмірних кілець у каркасі.

На підставі результатів досліджень, проведених у [19], розроблено альтернативний метод одержання екстраширокопористих цеолітів з низькою густиною каркасу – введення в реакційне середовище елементів, що сприяють формуванню малорозмірних елементосилікатних кілець. Серед таких елементів – В, Ве, Zn, Ga, Ge. Так, автори [20] повідомили про одержання галосилікатного цеоліту ECR-34 з гексагональною симетрією і одновимірною системою пор, обмежених 18-членними кільцями розміром ≈ 1 нм. Потрібно зазначити, що в ролі структурспрямовуючого агента в цьому випадку можуть виступати іони Na^+ , K^+ і TEA^+ . Формування цеоліту ECR-34 в присутності катіонів різної природи вказує на відсутність темплатної специфічності у процесі кристалізації. Разом із цим фаза ECR-34 кристалізується лише у реакційних середовищах, збагачених галієм ($\text{Si}/\text{Ga} = 3\text{--}6$), що є опосередкованим свідченням структурспрямовуючої ролі, яку відіграє галій у процесі формування ECR-34.

Структурспрямовуючі властивості германію, очевидно, обумовлені сукупністю причин. Германій є елементом найбільш близьким до кремнію за хімічними властивостями (поліморфізм, структурні типи, природа хімічного зв'язку). GeO_2 , як і SiO_2 , може кристалізуватися з утворенням структур типу кварцу та рутилу. Однак за деякими властивостями германій суттєво відрізняється від кремнію. Так, довжина зв'язку $\text{Si}\text{--}\text{O}$ для 4-координованого кремнію, як правило, перебуває в межах 1,60–1,63 Å, довжина зв'язку $\text{Ge}\text{--}\text{O}$ може становити від 1,70 до 1,80 Å [21]. Характерні $\text{T}\text{--}\text{O}\text{--}\text{T}$ кути в германатах значно менші (120–130°), ніж в силікатах (140–145°) [22]. Завдяки цьому ізоморфне заміщення кремнію на германій полегшує формування

малих каркасних кілець, що складаються, наприклад, з чотирьох тетраедрів SiO_4 та GeO_4 . Крім того, германій, на відміну від кремнію, має тенденцію до формування п'яти- та шестикоординатних поліедрів при сполученні з киснем [23].

Тривимірний каркас UTL утворений шарами, паралельними площині I, з'єднаними між собою парами чотиричленних кілець, що формують D4R BCO (рис. 3, а, б). У складі каркасу UTL можна виділити 12 нееквівалентних позицій Т-атомів (рис. 4). На підставі даних рентгено-структурного аналізу з використанням уточнення Рітвельда було знайдено, що атоми германію переважно локалізовані в позиціях T11 і T12 (Ge 1 та Ge 2 на рис. 4) і входять до складу D4R BCO каркасу UTL [21].

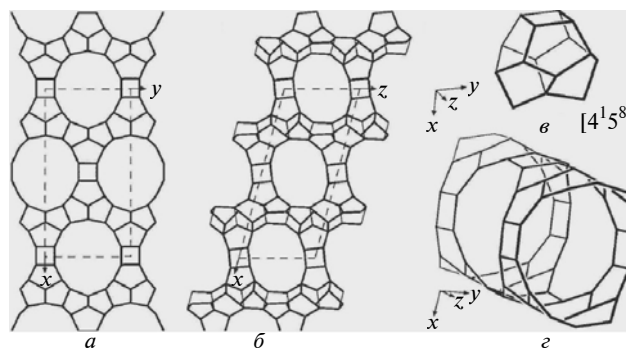


Рис. 3. Будова каркасу цеоліту UTL: проєкції вздовж осі z (а) і осі y (б), порожнини $[4^1 5^8]$ в силікатних шарах (в), перетин 14- та 12-членних каналів (г) [21]

Цеоліт UTL, на відміну від більшості екстраширокопористих цеолітів, є термічно стабільним – детемплатований при 550 °С зразок може бути повторно прожарений при 600 °С зі збереженням кристалічності. Об'єм мікропор германосилікатного цеоліту UTL може досягати 0,26 $\text{см}^3/\text{г}$ і є близьким до аналогічної величини, характерної для таких широкопористих цеолітів, як FAU або EMT [21], що характеризуються тривимірною пористою системою.

Автори [24] з використанням квантово-хімічних методів DFT-LDA та DFT-GGA розраховали енергію заміщення атомів кремнію або германію на алюміній кожної з 12-ти нееквівалентних кристалографічних позицій (Т-позицій), присутніх у каркасі UTL. Розраховані значення енергії заміщення кремнію/германію на алюміній збільшувалися в ряду $\text{T4} < \text{T6} < \text{T9} \approx \text{T5} \approx \text{T1} \ll \text{T2} \approx \text{T7} < \text{T8} \ll \text{T11} \approx \text{T12}$. Таким чином, було показано, що позиції T4 і T6 є пе-

реважними для ізоморфного заміщення. Авторами також була розрахована енергія депротонування місткових гідроксильних груп у складі ізоморфнозаміщених цеолітів UTL, на підставі чого було зроблено висновок про збільшення сили Бренстедівських кислотних центрів у ряду, аналогічному раніше знайденому для вузь-

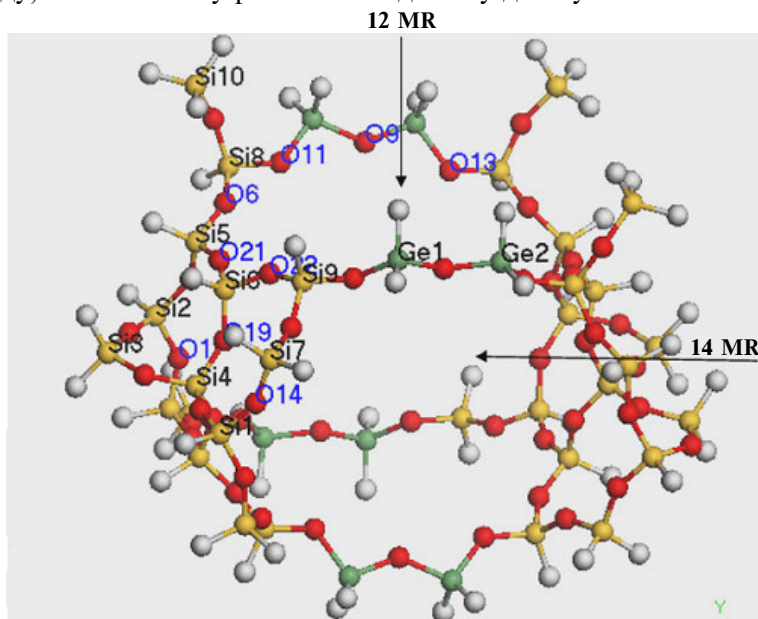


Рис. 4. Фрагмент каркасу цеоліту UTL [23]

копористих цеолітів: $B < Ga < Al$. На підставі розрахованих енергій адсорбції NH_3 для Al-UTL (36,8 ккал/моль) і Al-MOR (35,4 ккал/моль) авторами був зроблений висновок про близьку силу Бренстедівських кислотних центрів для обох цеолітів.

У [25] було показано, що чиста фаза екстраширокопористого германосилікатного цеоліту UTL може кристалізуватись у широкому діапазоні співвідношень Si/Ge в PC (Si/Ge = 1–5) у присутності 13-ти різних спіроазосполук, використаних як структуроспрямовуючі агенти. За результатами цих досліджень були сформульовані критерії вибору оптимального структуроспрямовуючого агента для синтезу широко- й екстраширокопористих цеолітів:

- органічна молекула має містити один чи два четвертинні атоми азоту, співвідношення атомів вуглецю та азоту при цьому має перебувати у межах $C/N = 10–16$. Присутність одного чи двох ароматичних ядер у складі молекули темплату припустима. В останньому випадку співвідношення C/N може сягати значення 18;

- молекула структуроспрямовуючого агента має бути конформаційно жорсткою. Особливо перспективними в цьому сенсі є спіроазосполуки, що містять п'яти- та шестичленні кільця, а також ароматичні ядра. Присутність атомів кисню, а також інших гетероелементів (O, P, S) у складі молекули темплату, є небажаною через різке зростання її гідрофобності (за наявності O, S) і зменшення термічної стабільності;

- молекула темплату має характеризуватись оптимальним співвідношенням гідрофільності та гідрофобності. Оптимальне значення коефіцієнта розподілу темплату в суміші н-октанол/вода перебуває у межах $\log P = [(-1,8)–(0,6)]$;

- стабільність органічної молекули у гідротермальних умовах синтезу є необхідною умовою вибору темплату. Присутність місткової метиленової групи, що з'єднує два заряджені центри N^+ , а також четвертинних атомів азоту у складі ароматичного ядра, є небажаною через термічну нестійкість сполук, які містять названі структурні фрагменти.

Таким чином, найбільш перспективними з точки зору практичного застосування видаються екстраширокопористі цеоліти, що характеризуються дво- та тривимірною пористими системами. Синтез таких матеріалів може відкрити нові можливості для каталізу, особливо в галузі нафтопереробки і тонкого органічного синтезу.

Висновки

Аналіз літературних даних свідчить про те, що введення ізоморфнозаміщуючих елементів є ефективним методом модифікування кислотних, каталітичних і, в окремих випадках, структурних властивостей силікатних цеолітів. До елементів, що значною мірою ізоморфно заміщують атоми кремнію в силікатних цеолітах, належать алюміній та германій, які характеризуються прийнятними значеннями іонних радіусів, електронегативності і координаційною здатністю за киснем. В той же час відомі приклади ізоморфного включення бору та галію в каркас деяких силікатних цеолітів. Природа і відносна концентрація ізоморфнозаміщуючого елемента (а також природа структуроспрямовуючого агента, рН

реакційного середовища) впливає на будову елементосилікатних і силікатних аніонів, які утворюються протягом донуклеаційного періоду, що зумовлює формування цеолітів різних структурних типів. На сьогодні варіювання хімічного складу каркасу елементосилікатних цеолітів є традиційним способом зміни їх кислотних характеристик (зокрема, сили кислотних центрів), який лежить в основі синтезу високоефективних каталізаторів, що знайшли застосування в нафтохімічній промисловості.

Встановлено, що порівняно з германосилікатними реакційними середовищами процес цеолітоутворення у В-, Fe-, Ga- та Al-вмісних системах характеризується більшими тривалістю індукційного періоду та часом існування фази UTL, які підвищуються в ряду $UTL < B-UTL \approx Fe-UTL < Ga-UTL \ll Al-UTL$. Зазначені особливості зумовлені зменшенням швидкостей зародкоутворення та росту кристалів елементогерманосилікатних цеолітів UTL і, найбільш імовірно, пов'язані з різним ступенем включення зазначених гетероелементів до складу первинних наночастинок, які фор-

муються на початкових стадіях кристалізації, зміною їх ефективного заряду, що супроводжується підвищенням енергетичного бар'єра їх агрегації.

Доведено ізоморфний характер включення атомів В та Al до каркасу темплатовмісних цеолітів UTL. Показано, що розподіл атомів В у каркасі UTL (кристалографічно незалежні позиції T4, T6 та T9) визначається часткою атомів Ge у чотирикутних призмах каркасу – при зменшенні вмісту Ge збільшується заселеність позицій T9 атомами В. Розподіл атомів Al у каркасі UTL (кристалографічно незалежні позиції T4, T6) визначається будовою темплату, зокрема, положенням алкільних замісників у його складі. Для цеолітів типу UTL підтверджено існування германієвих кислотних центрів Льюїса та показано, що введення В, Al, Ga, Fe в каркас веде до утворення додаткових льюїсівських кислотних центрів і виникнення кислотних центрів Бренстеда, сила яких підвищується в ряду $B < Fe < Ga \ll Al$.

Подальші дослідження перспективні в напрямі розроблення нових методів синтезу екстраширокопористих матеріалів.

Список літератури

1. *Баррер Р.* Гидротермальная химия цеолитов. – М.: Мир, 1985. – 424 с.
2. *Брек Д.* Цеолитовые и молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 782 с.
3. *C.H. Christensen*, “Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 13370–13371, 2003.
4. *R.M. Barrer*, “Hydrothermal chemistry of the silicates. Part X. A the field $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$,” *J. Chem. Soc.*, pp. 983–1000, 1961.
5. *A.W. Burton and S.I. Zones*, “Phase selectivity in the syntheses of cage-based zeolite structures: An investigation of thermodynamic interactions between zeolite hosts and structure directing agents by molecular modeling,” *Micropor. Mesopor. Mat.*, pp. 129–144, 2006.
6. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
7. *R.F. Lobo and M. Tsapatsis*, “Characterization of the Extra-Large-Pore Zeolite UTD-1,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, pp. 8474–8484, 1997.
8. *E.W. Valyocsik*, “Zeolite ZSM-51 composition,” US Patent 4 568 654, 1986.
9. *P. Wagner and M. Yoshikawa*, “CIT-5: a high-silica zeolite with 14-ring pores,” *Chem. Commun.*, pp. 2179–2180, 1997.
10. *K. Tsuji and P. Wagner*, “High-silica molecular sieve syntheses using the sparteine related compounds as structure-directing agents,” *Micropor. Mater.*, vol. 28, pp. 461–469, 1999.
11. *S. Elomari and S.I. Zones*, “Synthesis of novel zeolites SSZ-53 and SSZ-55 using organic templating agents derived from nitriles,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 135, pp. 167, 2001.
12. *M. Matsukata and N. Nishiyama*, “Synthesis of zeolites under vapor atmosphere: Effect of synthetic conditions on zeolite structure,” *Micropor. Mater.*, vol. 1, pp. 219–222, 1993.
13. *M.H. Kim and H.X. Li*, “Synthesis of zeolites by water–organic vapor-phase transport,” *Micropor. Mater.*, vol. 1, pp. 191–200, 1993.
14. *M. Matsukata and M. Ogura*, “Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase,” *Top. Catal.*, vol. 9, pp. 77–92, 1999.
15. *S.I. Zones and R.J. Darton*, “Studies on the Role of Fluoride Ion vs Reaction Concentration in Zeolite Synthesis,” *J. Phys. Chem. B.*, vol. 109, pp. 652–661, 2005.

16. *P. Fejes and K. Lázár*, "Isomorphously substituted Fe-ZSM-5 zeolites as catalysts: Causes of catalyst ageing as revealed by X-band EPR, Mössbauer and ^{29}Si MAS NMR spectra," *App.Catal. A.*, vol. 252, pp. 75–90, 2003.
17. *Ch. Baerlocher and L.B. McCusker*, Eds., *Atlas of Zeolite, Framework Types*, 6th edition. Amsterdam: Elsevier, 2007, pp. 404.
18. *M.A. Zwiijnenburg and R.G. Bell*, "Absence of Limitations on the Framework Density and Pore Size of High-Silica Zeolites," *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 3008–3014.
19. *L. Čapek and V. Kreibich*, "Analysis of Fe species in zeolites by UV–VIS–NIR, IR spectra and voltammetry. Effect of preparation, Fe loading and zeolite type," *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 80, pp. 279–289, 2005.
20. *K.G. Strohmaier and D.E.W. Vaughan*, "Structure of the First Silicate Molecular Sieve with 18-Ring Pore Openings, ECR-34," *Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 16035–16039, 2003.
21. *J.B. Taboada and A.R. Overweg*, "Systematic variation of ^{57}Fe and Al content in isomorphously substituted ^{57}Fe ZSM-5 zeolites: preparation and characterization," *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, vol. 75, pp. 237–246.
22. *T. Blasco and A. Corma*, "Preferential Location of Ge in the Double Four-Membered Ring Units of ITQ-7 Zeolite," *J. Phys. Chem. B.*, vol. 106, pp. 2634–2642, 2002.
23. *M.-Y. Song and W.-Zh. Zhou*, "Preparation and Characterization of Fibrous Crystals of Boron-containing MTW-type Zeolite," *Chin J. Chem.*, vol. 22, pp. 119–121, 2004.
24. *L. Kang and W. Deng*, "Theoretical studies of IM-12 zeolite for acidic catalysts," *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 115, pp. 261–266, 2008.
25. *O.V. Shvets and N. Kasian*, "The Role of Template Structure and Synergism between Inorganic and Organic Structure Directing Agents in the Synthesis of UTL Zeolite," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 3482–3495, 2010.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
22 січня 2014 року