

Винахід належить до хімічної технології одержання пористих, зокрема однорідномезопористих (мезопористих молекулярних сит) матеріалів з кислотними властивостями. Такі матеріали можуть застосовуватись як катализатори, селективні сорбенти, іонообмінники, носії катализаторів, матриці для одержання композитів різного функціонального призначення. Однорідномезопористі матеріали (молекулярні сита), завдяки значному (більше 2нм) розміру мезопор, можуть застосовуватись як катализатори в процесах з участю молекул значних розмірів, наприклад інгредієнтів фармацевтичних препаратів, для яких однорідномікропористі (мікропористі молекулярні сита), зокрема цеоліти, непридатні, наприклад [M.J. Climent, A. Corma et al. //Use of Mesoporous MCM-41 Aluminosilicates as Catalysts in the Preparations of Fine Chemicals. -1998. -175, N1. -P.70-79]. Розробка (молекулярний дизайн) таких катализаторів, зокрема для процесів тонкого органічного синтезу, потребує в кожному конкретному випадку підбору матеріалу з певною силою кислотних центрів, певною їх природою та регульованою пористою структурою (розміром та геометрією пор, складом та структурою і характером закріплених кислотних центрів, певною відстанню між ними).

На даний час відомі одномезопористі матеріали з кислотними властивостями, які одержують темплатним синтезом з використанням міцелуютьоруючих ПАР кількома методами. Шляхом хімічного модифікування вже синтезованих однорідномезопористих матеріалів, наприклад кремнеземних, неорганічними сполуками з кислотними властивостями, наприклад солями цирконію, титану, заліза, алюмінію, олова або вісмуту, з наступним їх сульфуванням, за яким можуть бути одержані мезопористі матеріали з діаметром пор 2,5-3,5нм, величинами питомої поверхні ($S_{\text{пит.}}$) 200-500м²/г, об'єму пор (V_s) 0,1-0,3см³/г та кислотними властивостями [G.D. Yadav, M.S. Krishnan et al. //Highly acidic mesoporous synergistic solid catalyst and its applications. US Pat. N6204424 від 20.03.2001, МКІ С07С002/02].

Шляхом включення в неорганічний однорідномезопористий каркас, наприклад кремнеземний, в процесі його синтезу атомів, які надають йому кислотних властивостей, наприклад атомів алюмінію [J.-L. Guth, I.G. Huve et al. //Process for the preparation of the mesoporous molecular sieves and porous crystalline materials. US Pat N6190639 від 20.02.2001, МКІ С01В033/26].

Недоліком таких матеріалів є те, що включені атоми, які надають їм кислотних властивостей, знаходяться в стінках, і лише частково - на поверхні матеріалу, що обмежує участь таких кислотних центрів в каталітичних перетвореннях субстратів.

Шляхом синтезу мезопористих молекулярних сит, каркас яких являє собою хімічну сполуку з кислотними властивостями, наприклад сілікоалюмофосфат (SAPO), зокрема [A.W. Chester, F.E. Daugherty, C.T. Kresge et al. //US Pat. N6447741 від 10.09.2002, МКІ С01В025/36]. Недоліком такого способу є одержання мезопористого матеріалу, який не має молекулярно-ситових властивостей і характеризується відносно невисокими величинами питомої поверхні (100-175м²/г). Такі ж недоліки мають і кобальтвмісні (CoAPO) алюмофосфатні мікропористі молекулярні сита [M. Hocht, A. Jentys, H. Vinek. Acidity of SAPO and CoAPO molecular sieves and their activity in the hydroisomerization of n-heptane. //Micropor. and. Mesopor. Mater. -1999. -31. -P.271-285] - величина питомої поверхні 184-339м²/г, концентрація кислотних центрів 0,14-0,24ммоль/г (за даними ТПДА), а також алюмофосфатні (ALPO) та титаноалюмофосфатні (TAPO) мікропористі молекулярні сита, зокрема [M.H. Zahedi-Niaki, S.M.J. Zaidi, S. Kaliagine. Acid properties of titanium aluminophosphate molecular sieves. //Micropor. and. Mesopor. Mater. -1999. -32. -P.251-255] - величини питомої поверхні 305-373м²/г та об'єму мікропор 0-11-0,15см³/г.

Найбільш близькими за складом та хімічними (також і каталітичними) властивостями, вибрані нами як прототип, можуть бути титанофосфатні пористі матеріали, зокрема [A. Moini. Synthetic porous crystalline MCM-51, its synthesis and use. US Pat. N5346685 від 13.09.1994, МКІ С01В015/16, В01J027/16].

Одержання пористого титанофосфатного матеріалу за прототипом включає одержання золю, а потім гелю шляхом змішування з водою органічного ефіру титану, наприклад ди-ізопропоксида ацетилацетонату розчиненого в спирті, обробку одержаного гелю 85%-ною фосфорною кислотою та водним розчином гідроксиду тетрапропіламонію, гідротермальну обробку (48год. при 200°С), фільтрування, промивання та висушування осаду. Таким чином одержують мікропористі матеріали, які не мають молекулярно-ситових властивостей і характеризуються відносно невисокими величинами питомої поверхні - близько 50м²/г, величиною сорбції н-гексану в межах 3,5мас. % та складом TiO₂·(0,5±0,1)P₂O₅.

Крім перерахованих недоліків загальним недоліком титанофосфатних матеріалів, а також ALPO і TAPO, при застосуванні їх як катализаторів є те, що вони являють собою суцільний матеріал, в якому не можна регулювати структуру каталітичних (в даному випадку кислотних) центрів, відстань між ними, а властивості самого матеріалу (титанофосфату) у випадку молекулярних сит є таким ж як і у випадку непористого матеріалу. Перераховані недоліки та особливості відомих пористих матеріалів з кислотними властивостями обмежують їх використання як катализаторів, особливо в процесах тонкого органічного синтезу, які потребують оптимізації значного числа властивостей катализатора.

Усунути перераховані недоліки прототипу можна шляхом закріплення ковалентними зв'язками молекул фосфорної кислоти на поверхні однорідномезопористого титанокремнеземного матеріалу, який містить регульовану поверхневу концентрацію атомів титану. Застосування способу їх фосфорилювання, зокрема з використанням трихлороксиду фосфору, дозволяє одержати ковалентно закріплені гідролітично стійкими зв'язками $\equiv \text{Ti}-\text{O}-\text{P}$ молекули фосфорної кислоти, які характеризуються протонною (Бренстедівською) кислотністю, заданою щільністю на поверхні (середніми відстанями між групами) та відмінними від об'ємного фосфату титану кислотним властивостями - завдяки вільним (не зв'язаним з атомами титану) гідроксильним групам ковалентно закріпленої одним або двома зв'язками Si-O-P фосфорної кислоти, та завдяки певній рухливості (можливості обертатись) такого кислотного (каталітичного) центру - у випадку закріплення фосфорної кислоти однією гідроксильною групою, що може мати значний вплив на механізм перебігу каталітичного процесу та склад продуктів реакції.

Одержання перерахованих характеристик матеріалу підтверджується наступними його властивостями: однорідномезопористою структурою - за даними рентгенофазового аналізу (РФА), просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та адсорбційних вимірювань, кислотними властивостями - за даними термопрограмованої десорбції аміаку (ТПДА), вмісту фосфатних груп - за даними хімічного аналізу на фосфор та даними ТПДА, складу та конформаційної рухливості закріплених фосфатних груп - за даними твердотілого протонного ядерного магнітного резонансу з обертанням під магнічним кутом (¹H ЯМР ОМК) та каталітичною активністю (в

модельній для кислотного каталізу реакції етерифікації оцтової кислоти етиловим спиртом).

Запропонований спосіб одержання однорідномезопористого фосфатвмісного кремнеземного матеріалу з регульованими кислотними властивостями включає одержання титанокремнеземного однорідномезопористого матеріалу з регульованим покриттям поверхні атомами титану та ковалентне закріплення залишків фосфорної кислоти на поверхні матеріалу шляхом його фосфорилування з використанням трихлороксиду фосфору. Для фосфорилування використовують розчин трихлороксиду фосфору в органічному розчиннику з наступним промиванням матеріалу органічним розчинником, гідролізом водяною парою закріпленого на поверхні титанокремнеземного матеріалу трихлороксиду фосфору з утворенням закріпленої фосфорної кислоти та висушуванням одержаного матеріалу.

Просторову структуру ММС досліджували методами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (JEOL JEM 100CXII) та рентгенофазового аналізу (РФА, ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$).

Ізотерми адсорбції азоту (при температурі 77К) одержані на установці ASAP 2010 (Micromeritics) після попереднього вакуумування зразків протягом 15 год при 150°C. Величину $S_{\text{пит}}$ визначали методом БЕТ, розподіл пор за розмірами - за рівнянням Кельвіна (з урахуванням товщини двох моношарів адсорбованих молекул азоту -

близько 8 \AA). За різницею параметра гексагональної комірки одержаних пористих титанокремнеземних матриць та середнього діаметру їх мезопор розраховували середню товщину стінок мезопор.

Кислотні характеристики ММС визначали методом термопрограмованої десорбції аміаку (ТПДА). Для цього зразки попередньо прогрівали при температурі 200 або 450°C в тоці гелію протягом 1 год, охолоджували до 100°C і адсорбували аміак. Потім пропусканням гелію видаляли слабоадсорбований аміак і проводили його термодесорбцію при нагріванні до 450°C із швидкістю 17°/мин. Десорбований аміак визначали газохроматографічним методом та титруванням розчином соляної кислоти. Вміст фосфатних груп розраховували за даними хімічного аналізу на фосфор, який виконували ваговим методом з використанням молібдату амонію. Вміст титану визначали за допомогою спектрофотометричного методу (у вигляді пероксидних комплексів) після розчинення відповідного зразка в суміші фтороводневої та сірчаної кислот. Відсоток покриття титаном поверхні мезопор розраховували як співвідношення площі видалених атомів титану до величини $S_{\text{пит}}$ даного зразка

(величину площі $\text{TiO}_{4/2}$ в розрахунках брали 20 \AA^2 при припущенні моношарового розподілу атомів титану на поверхні). Очевидно приблизно такий же відсоток площі поверхні буде вкритий і групами PO_4 , з урахуванням близьких розмірів атомів титану та фосфору.

Спектри ядерного магнітного резонансу ^{31}P з обертанням під магнічним кутом (^{31}P ОМК ЯМР) зразків, попередньо вакуумованих при 0,002Па, а температура 130°C та запаяних в кварцові ампули, реєстрували на спектрометрі Bruker MSL 300 з обертанням 2-3кГц і числом накопичень 64. Як зовнішній стандарт використовували тетраметилсилан. Розклад спектра на компоненти проводили з використанням комбінації функцій Гаусса і Лоренца, потім інтегрували сигнали з урахуванням обертових сателітів для визначення їх відносної інтенсивності (в.і.). Всі розрахунки проводили за програмою ID WINNMR.

Для визначення каталітичної активності зразків використовували модельну реакцію етерифікації уксусної кислоти етиловим спиртом. Для цього 0,1г каталізатора, 20ммоль уксусної кислоти і 80ммоль етанолу поміщали в колбу Шленка і витримували 24 год. при 60°C і інтенсивному перемішуванні. Співвідношення кількостей субстрату і активних (кислотних) центрів складало близько 200. Склад продуктів реакції визначали газохроматографічним методом. Для перевірки стійкості каталізаторів реакційну суміш центрифугували, осад промивали етиловим спиртом, висушували в вакуумі (0,02Па) при 160°C протягом 4 год. і використовували повторно.

Титанокремнеземні (Ti-MCM-41) ММС (з регульованим вмістом титану) синтезували в присутності ПАР - міристилтриметиламмонію броміду з наступним прокалюванням при температурі 540°C протягом 4 год. для видалення ПАР.

Приклади конкретного виконання способу.

Приклад 1 - прототип. (Зразок 1. Таблиця).

Розчин 17г діізопропоксиду 2,4-ацетилацетонату титану (75%-ний в ізопропіловому спирті) змішували з 70г етилового спирту, прикапували 17,5г води, перемішували і залишали до утворення твердого гелю. Частину утвореного гелю (2,6г) змішували з 16,2мл 85%-ної фосфорної кислоти і 40,6г гідроксиду тетрапропіламонію (40%-ного водного розчину). Одержану суміш переносили в автоклав і витримували 48 год. при температурі 200°C, осад відфільтровували, промивали великою кількістю води і висушували на повітрі. Характеристики одержаного матеріалу наведені в таблиці (зразок 1).

Одержання титанокремнеземних однорідномезопористих матеріалів з заданим вмістом атомів титану.

До розчину 1,0г ПАР - міристилтриметиламмоній броміду (MTMABr) в 20мл води при інтенсивному перемішуванні добавляли розчин тетрабутоксиду титану (ТВОТ) 25,3мг в 2мл ізо-пропілового спирту, а потім - розчин силікату (2,17мл 3,5М водного розчину силікату натрію). Одержану суспензію перемішували 10-12 год., витримували протягом такого ж часу без перемішування, відфільтровували, промивали водою і висушували на повітрі при 100°C. Потім проводили гідротермальну обробку (ГТО) при 100°C протягом 72 год., відфільтровували осад, промивали водою і висушували при кімнатній температурі. ПАР видаляли екстракцією етиловим спиртом при 50°C в присутності 1М HCl, або прокалюванням на повітрі при 540°C протягом 3-5 год.

У випадку всіх зразків реакційна суміш містила (моль): $x\text{Ti}(\text{OBU})_4:0,33 \text{ Na}_2\text{O}:0,20 \text{ MTMABr}:400 \text{ H}_2\text{O}$. Величину x змінювали в межах від 0,008 до 0,293, внаслідок чого вміст титану в титанокремнеземних зразках змінювався від 0,0 до 23,1 моль. %, таблиця. На дифрактограмах всіх зразків в середньокутовій області відсутні рефлекси анатазу, в тому числі і після додаткового їх прокалювання при підвищеній температурі (680°C, 4 год.).

Решта прикладів (3-9, таблиця) відрізняються від прикладу №2 лише кількістю тетрабутоксиду титану, яка для прикладу №3 становила 75,6, для №4 - 176,4, для №5 - 252,3, для №6 - 403,2, для №7 - 478,8, для №8 - 504,0 і для №9 - 554,4мг.

Одержаний таким способом однорідномезопористий титанокремнезем характеризується високим вмістом титану (до 21,0 моль %), високими величинами питомої поверхні ($610\text{--}1170 \text{ м}^2/\text{г}$) та об'єму пор ($0,38\text{--}0,75 \text{ см}^3/\text{г}$), відносно вузьким розподілом мезопор за розмірами (півширина кривої розподілу в межах $0,4\text{--}0,5 \text{ нм}$) та локалізацією титану переважно в поверхневому шарі мезопор, що дозволяє проводити їх подальшу

функціоналізацію. Кількість атомів титану в поверхневому шарі визначали шляхом їх вимивання розчином (2,86М) сірчанної кислоти (хімічним аналізом розчину на титан), що було можливим завдяки збереженню після цього однорідномезопористим матеріалом характеристик просторової та пористої структури.

Одержання однорідномезопористих фосфатованих титанокремнеземних матеріалів з кислотними властивостями.

(Зразки №2-9. Таблиця). В колбу із зворотним холодильником насипали 1,265г прокаленого однорідномезопористого титанокремнеземного матеріалу, приливали 75мл сухого (висушеного над P_2O_5) толуолу, додавали 1,55мл трихлороксиду фосфору, нагрівали при температурі 70°C та перемішували на магнітній мішалці протягом 5год. і залишали на 12год. Осад відфільтровували, промивали 4-5 разів сухим толуолом, висушували при температурі 110°C протягом 1-2год на повітрі, а потім протягом такого ж часу при вакуумуванні (близько 4мм рт.ст.) при температурі 230°C, обробляли водяною парою при температурі 150-180°C протягом 40хв. і знову висушували при вакуумуванні і температурі 230°C протягом 30хв.

Кількість фосфорилуючого реагенту (трихлороксиду фосфору) брали однакою для всіх зразків виходячи з того, що при збільшенні вмісту титану в зразках зменшується їх питома поверхня і надлишок (приблизно подвійний) трихлороксиду по відношенню до кількості поверхневих гідроксильних груп (силанольних та титанольних) зберігається. Оскільки зв'язок Si-O-P гідролітично нестійкий - при наступному гідролізі зразка приєднана до атомів кремнію фосфорна кислота може відщеплюватись, в той час як приєднана до атомів титану - зберігатись, що підвищує вміст кислотних центрів в зразках з більшим вмістом титану, таблиця.

Як свідчать приведені в таблиці результати, запропонований спосіб дозволяє отримувати однорідномезопористі фосфатовані титанокремнеземні матеріали, які характеризуються високими величинами питомої поверхні (510-900м²/г) та об'єму пор (0,28-0,72см³/г), вузьким розподілом мезопор за розмірами (півширина кривої розподілу в межах 0,39-0,58нм) та високим вмістом кислотних центрів (0,5-2,1ммоль/г). Запропонований спосіб дозволяє одержувати покриття поверхні фосфатними групами від кількох % до моношару.

Матеріал, одержаний за прототипом характеризується відсутністю однорідномезопористої структури (молекулярно-ситових властивостей), більш низькими сорбційними характеристиками і значно меншим вмістом кислотних центрів.

Сила кислотних центрів одержаних фосфорильованих зразків (T_{max} ТПДА - в інтервалі 210-500°C) перевищує аналогічні характеристики фосфатвмісних цеолітів, таких як SAPO і CoAPO, - максимуми ТПДА в інтервалі 200-285°C [Höchtl M., Jentys A, Vinek H. //Micropor. and Mesopor. Mater. -1999. -31, N -P.271-285].

У спектрах ³¹P ОМК ЯМР одержаних фосфорильованих зразків спостерігаються порівняно добре розділені шість сигналів фосфатів титану, на відміну від аморфних об'ємних фосфатів титану, які одержують обробкою фосфорною кислотою титанокремнезему [E. Astorino, J.B. Peri, R.J. Willey, G. Busca //Journ. Catal. -1995. -157, N2. -P.482-5006] - один широкий сигнал з максимумом біля 8,3м.д.; або при темплатному синтезі мезопористого фосфату титану [A. Bhaumik, S. Inagald //J. Am. Chem. Soc. -2001. -123, N4. -P.691-69615] - один широкий сигнал між 10 і 25м.д., що може свідчити про утворення індивідуальних фосфатованих сполук - поверхневих фосфатів титану у випадку синтезованих зразків.

Величина каталітичної активності (зразка №5) в досліджених умовах характеризується ступенем перетворення уксусної кислоти близько 0,8% за годину.

Таблиця. Характеристики пористої структури, вмісту фосфатних груп, кислотності та складу однорідномезопористих фосфатованих титанокремнеземних матеріалів): V_s - об'єм мезопор, C_6H_{14} , мас. % - величина адсорбції гексану, $[H^+]$, ммоль/г - вміст кислотних центрів (за даними ТПДА), $D_{пор}$ - діаметр мезопор, HW - півширина кривої розподілу мезопор за розмірами, TiO_2 , поверхн., % - відсоток атомів титану, які розміщені в поверхневому шарі мезопор (вимиваються розчином H_2SO_4), S_{Ti} , % - відсоток покриття поверхні мезопор диоксидом титану (групами PO_4), склад, x, y, моль. % - склад матеріалу $1(SiO_2):x(TiO_2):y(PO_4):(H_2O)$.

Таблиця

№	TiO_2 моль. %	PO_4 , моль %	$S_{пит.}$ м ² /г	V_s , см ³ /г	C_6H_{14} , мас. %	$[H^+]$, ммоль/г	$D_{пор.}$ нм	HW , нм	TiO_2 , поверхн. %	S_{Ti} , (S_{PO_4}), %	Склад, x, y, моль
1	10,2	10,8	60	0,11	6,8	0,2	*	*	-	-	-
2	0,9	2,1	970	0,72	32,2	0,5	3,0	0,39	66,7	1,6	1:0,0095:0,025
3	3,1	6,0	900	0,48	24,1	0,7	2,9	0,44	61,3	8,8	1:0,039:0,080
4	7,0	13,4	860	0,42	21,7	0,9	2,5	0,51	58,6	14,6	1:0,11:0,21
5	10,5	20,7	750	0,35	18,8	1,1	2,5	0,53	67,6	58,7	1:0,18:0,38
6	15,9	30,2	660	0,31	17,1	1,3	2,4	0,46	72,3	41,0	1:0,39:0,78
7	19,4	35,1	540	0,30	16,5	1,5	2,3	0,53	80,4	58,6	1:0,57:1,10
8	21,0	39,8	510	0,28	15,6	2,1	2,2	0,58	78,6	64,3	1:0,65:1,40
9	23,1	23,7	310	0,17	10,1	1,2	*	*	57,0	134,3	1:0,85:1,00

Приклад № 1 - прототип

(* - гексагональна та однорідномезопориста структура відсутня)