

На правах рукописи

Сашкина Ксения Александровна



РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ И SiO_2
С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ ПОР

02.00.15. – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
Пархомчук Екатерина Васильевна

Официальные оппоненты: **Романовский Борис Васильевич**,
доктор химических наук, Федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В.
Ломоносова», профессор кафедры физической
химии

Пахомов Николай Александрович,
кандидат химических наук, Федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Санкт-
Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)», доцент
кафедры общей химической технологии и катализа

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН», г. Москва

Защита диссертации состоится «26» октября 2016 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и на сайте <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

«15» июля 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, д. х. н.

О. Н. Мартянов

Актуальность работы

Каталитические и сорбционные процессы с участием крупных молекул, такие как переработка природного сырья, тонкий органический синтез, разделение сложных смесей требуют создания носителей и катализаторов с контролируемой иерархией пор во всем диапазоне размеров от микро- до макропор, позволяющей улучшить транспорт молекул и повысить эффективность использования поверхности катализаторов и сорбентов. Проблема диффузионных ограничений особенно актуальна для катализаторов на основе цеолитов, широко применяемых в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Цеолиты обладают большой удельной поверхностью (350–450 м²/г) вследствие наличия упорядоченных микропор молекулярного размера, однако большая часть активных центров, расположенных внутри микропор, оказывается недоступной для крупных молекул.

Для решения проблемы эффективного использования поверхности цеолитных адсорбентов и катализаторов в процессах с участием крупных молекул необходимо внедрение дополнительной транспортной системы пор в структуру материалов, обеспечивающее сохранение кристаллической структуры. Существует два принципиально разных подхода к синтезу *иерархических цеолитов*, содержащих помимо микропор дополнительные поры большего размера: *top-down* – создание иерархической пористости путем частичной деструкции либо перестройки решетки кристаллов цеолита и *bottom-up* – формирование дополнительных пор непосредственно во время кристаллизации цеолита. Преимуществом *bottom-up* подхода является возможность целенаправленного дизайна иерархических цеолитов с высокой кристаллическостью и требуемыми текстурными характеристиками – объемом и распределением пор по размерам, удельной поверхностью и поверхностью мезопор. В большинстве случаев применение *bottom-up* подхода

основывается на использовании темплатов – добавок, которые формируют систему мезо/макропор, а затем удаляются с помощью прокаливания либо экстракции. Подход *bottom-up* можно разделить на два направления: внедрение мезопор в структуру крупных кристаллов на стадии гидротермального синтеза и формирование мезо/макропористости путем структурирования нанопластин либо нанокристаллов цеолитов, которое может осуществляться и без использования темплатов.

Целью настоящей работы являлась разработка научных основ приготовления цеолитов с иерархической системой пор.

Задачи работы состояли в следующем:

1. Изучение влияния условий синтеза цеолита ZSM-5 и Fe-силикалита-1 на размер и морфологию кристаллов.
2. Синтез иерархических цеолитов ZSM-5, β и Fe-силикалита-1 методом структурирования нанокристаллов и темплатным методом с применением полистирольных микросфер.
3. Исследование влияния текстурных и структурных свойств образцов на состояние каталитически активного компонента с использованием методов РФА, низкотемпературной адсорбции N_2 и Ar, ПЭМ, СЭМ, ТПД NH_3 и ЭСДО.
4. Исследование активности и стабильности образцов иерархического Fe-силикалита-1 в реакциях жидкофазного полного окисления фенола, Na_2 ЭДТА, клада и лигнина пероксидом водорода.

Научная новизна

Разработаны методы синтеза цеолитов ZSM-5, β и Fe-силикалита-1 с требуемым размером в диапазоне от 30 до 5000 нм и морфологией частиц. Впервые разработаны методы синтеза образцов иерархического Fe-силикалита-1, в том числе с использованием полистирольных микросфер в

качестве удаляемых темплатов, с высокой кристалличностью и контролируемыми текстурными характеристиками. Изучено влияние кристалличности Fe-содержащих силикатных образцов на состояние активных центров, а также активность и стабильность катализаторов в реакции Фентона. Исследовано влияние текстурных характеристик образцов Fe-силикалита-1 на эффективность полного окисления органических веществ различного размера пероксидом водорода. Впервые предложен метод обезвреживания жидких радиоактивных отходов атомных электростанций путем выделения радионуклидов из прочных комплексов с органическими кислотами с помощью низкотемпературного каталитического окисления комплексонов пероксидом водорода.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Экспериментальные данные по влиянию условий гидротермального синтеза на размер и морфологию кристаллов цеолита ZSM-5 и Fe-силикалита-1.
2. Результаты исследования влияния способа структурирования нанокристаллов на текстурные характеристики иерархических цеолитов ZSM-5, β и Fe-силикалита-1.
3. Вывод о сохранении иерархичности пор материалов, построенных из нанокристаллов Fe-силикалита-1, после гидротермальной обработки и кислотной активации.
4. Результаты исследования влияния кристалличности Fe-содержащих катализаторов на состояние активных центров, их активность и стабильность в реакции Фентона.
5. Заключение о влиянии размера микропористых доменов образцов Fe-силикалита-1 на активность и стабильность в реакциях разложения пероксида водорода и пероксидного окисления органических молекул различного размера – $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, клациды и лигнина.

Личный вклад соискателя

Автор диссертации участвовала в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, организовывала и проводила экспериментальную работу, обрабатывала результаты, принимала участие в интерпретации полученных данных, осуществляла подготовку статей к публикации, выступала с докладами на конференциях.

Апробация работы и практическая значимость

Макропористые катализаторы, содержащие цеолит ZSM-5, были испытаны в процессе переработки тяжелых нефтяных фракций, получены патенты № 2506997 (приоритет изобретения – 27.08.2012, дата публикации – 20.02.2014), № 2527573 (приоритет изобретения – 05.06.2013, дата публикации – 10.09.2014) и № 2530000 (приоритет изобретения – 01.07.2013, дата публикации – 10.10.2014).

Катализаторы на основе Fe-силикалита-1 испытаны в процессе пробоподготовки биоорганических образцов для анализа на ускорительном масс-спектрометре, получены патенты № 2560066 (приоритет изобретения – 29.05.2014, дата публикации – 20.08.2015) и № 2574738 (приоритет изобретения – 19.05.2014, дата публикации – 10.02.2016).

Катализаторы на основе Fe-силикалита-1 испытаны в процессе удаления радиокобальта, получен патент № 2570510 (приоритет изобретения – 30 апреля 2014 г, дата публикации – 10 ноября 2015).

В партнерстве с АО «Газпромнефть», катализаторы, содержащие нанокристаллы цеолита β , были испытаны в процессе гидрооблагораживания дизельных дистиллятов, подана заявка на патент № 2015152598 с приоритетом – 09.12.2015.

Полимерные пленки для солнечных батарей приготовлены с применением наноцеолитов в качестве темплатов, подана заявка на патент № 2016109723 с приоритетом 17.03.2016.

Основные результаты работы были представлены на всероссийской научной школе-конференции «Химия под знаком "Сигма"» (Омск, Россия, 2012), международной молодежной конференции «Функциональные материалы в катализе и энергетике» (Новосибирск, Россия, 2012), II всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, Россия, 2012), 17-й международной цеолитной конференции (Москва, Россия, 2013), пятом международном симпозиуме по передовым микро- и мезопористым материалам (Золотые пески, Болгария, 2013) (II приз за лучшую постерную презентацию), школе-конференции молодых ученых, посвященной памяти профессора С. В. Земскова «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, Россия, 2013), всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, Россия, 2014), 6-й конференции федерации европейских цеолитных ассоциаций «Пористые системы: новых материалов к решениям устойчивого развития» (Лейпциг, Германия, 2014), 7-ой всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Москва, Россия, 2015), XII европейском конгрессе по катализу «Катализ: балансировка использования ископаемых и возобновляемых ресурсов» (Казань, Россия, 2015), международном симпозиуме по цеолитам и микропористым кристаллам (Саппоро, Япония, 2015), ежегодном конкурсе научно-исследовательских работ Института катализа им. Борескова СО РАН (2016).

Публикации

Основные материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и в материалах российских и международных конференций. По материалам диссертации опубликованы 9 статей в рецензируемых журналах и 23 тезиса докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 72 рисунка, 22 таблицы и 231 библиографическую ссылку. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к диссертационным работам. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, в соответствии с которой сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 1, которая состоит из четырех разделов, представляет собой анализ литературы в основном за 2000–2016 гг. по дизайну и исследованию свойств иерархических цеолитов. *В первом разделе* рассмотрена структура цеолитов, изложена классическая математическая модель, описывающая процесс внутренней диффузии в кристаллах цеолита, приведены примеры разнообразных процессов, в которых иерархические цеолиты оказались значительно активнее и стабильнее классических микропористых катализаторов. *Во втором разделе* рассмотрены современные представления о механизме кристаллизации силикалита-1, собран материал по влиянию условий синтеза на размер и морфологию цеолитных кристаллов, а также по методам синтеза иерархических цеолитов. *В третьем разделе* описаны особенности применения традиционных физико-химических методов, а также новые подходы и методы, для исследования иерархических цеолитов. *В четвертом разделе* представлено заключение к литературному обзору, обосновывающее постановку цели и задач диссертации.

В главе 2 описаны методы приготовления цеолитов и сравнительных образцов, содержащих аморфную фазу, химического анализа реакционной смеси и проведения каталитических и адсорбционных экспериментов.

Синтез полистирольного (ПС) латекса проводили методом эмульсионной полимеризации, для изучения влияния условий синтеза на размер частиц варьировали температуру синтеза и соотношение H_2O /стирол.

Синтез цеолитов ZSM-5, β , Fe-силикалита-1, композитов Fe-[аморфный SiO_2 + силикалит-1] и Fe-[аморфный SiO_2] осуществляли в гидротермальных (ГТ) условиях. Для изучения влияния условий синтеза на размер и морфологию цеолитных кристаллов варьировали соотношение H_2O/Si , температуру синтеза, использовали различные молекулярные темплаты – тетрапропиламмония гидроксид и бромид (ТПАОН и ТПАВr), источники кремния – SiO_2 и тетраэтилортосиликат (ТЭОС).

Влияние текстурных и структурных свойств образцов на состояние каталитически активного компонента изучено *рядом физико-химических методов*: рентгенофазового анализа (РФА), динамического рассеяния света, лазерной дифракции, низкотемпературной адсорбции N_2 и Ar, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ), термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3) и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО).

Активность и стабильность новых катализаторов на основе иерархического Fe-силикалита-1 изучены в реакциях разложения H_2O_2 и полного окисления органических молекул – фенола, Na_2 ЭДТА, кладыда и лигнина пероксидом водорода.

Глава 3, состоящая из четырех разделов, посвящена научным основам приготовления цеолитных материалов с заданной текстурой и фазовым составом. В первом разделе приведены результаты исследования влияния условий гидротермального синтеза (соотношения H_2O/Si в смесях предшественников и температуры синтеза) цеолита ZSM-5 и Fe-силикалита-1 на размер и морфологию кристаллов. Увеличение соотношения H_2O/Si в смесях предшественников цеолитов ZSM-5 и Fe-силикалита-1 приводит к

росту среднего размера кристаллов и увеличению выхода целевого продукта (Рис. 1) вследствие уменьшения скорости зародышеобразования и концентрации зародышей. Увеличение температуры гидротермального синтеза приводит к росту среднего размера кристаллов и кристалличности образцов.

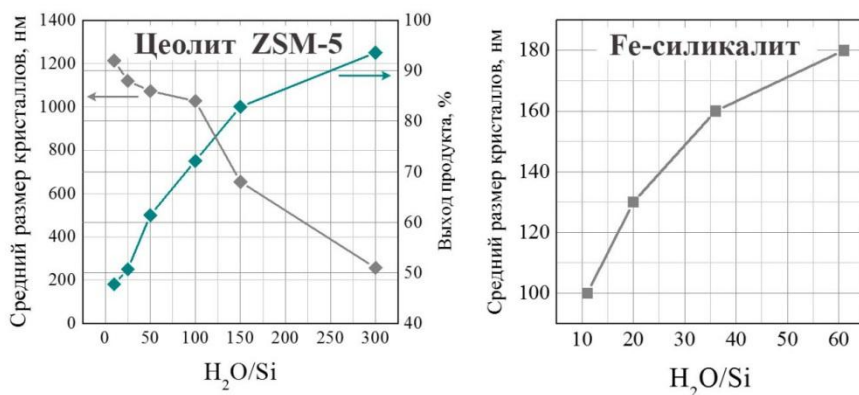


Рис. 1. Зависимости размера кристаллов и выхода продукта от соотношения H₂O/Si в смеси предшественников.

Морфология кристаллов также зависит от соотношения H₂O/Si в смеси предшественников (Рис. 2). При H₂O/Si = 10 и H₂O/Si = 300 образуются гладкие пластинчатые кристаллы. В диапазоне 25 < H₂O/Si < 100 формируются агрегатоподобные эллипсоидные кристаллы. В переходной области при H₂O/Si = 150 наблюдается смесь гладких пластинчатых и агрегатоподобных кристаллов различной формы.

По данным ПЭМ агрегатоподобные кристаллы являются монокристаллами (Рис. 3). Морфология кристаллов, по-видимому, связана с различными механизмами роста кристаллов в зависимости от состояния силикатных предшественников.

На снимках ПЭМ образцов ZSM-5, синтезированных из смесей предшественников с соотношением H₂O/Si = 25 и 50 (Рис. 3), наблюдаются

мезопористые и полые кристаллы вследствие их частичного растворения в щелочной среде.

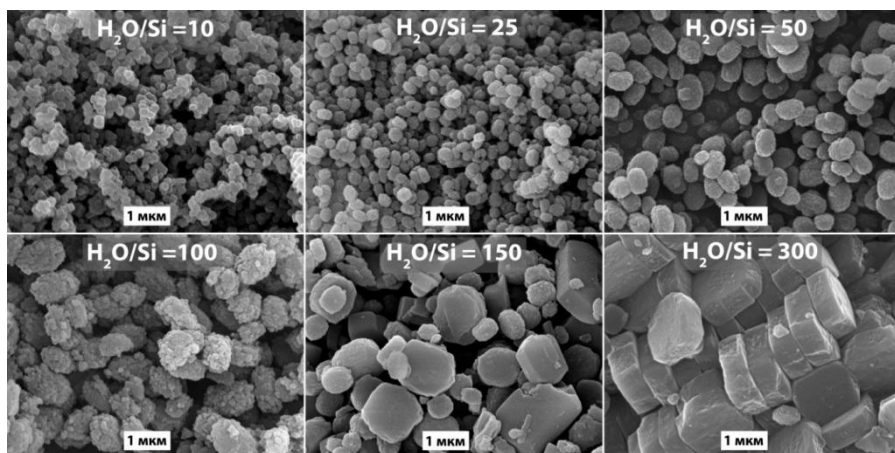


Рис. 2. Снимки СЭМ цеолитов ZSM-5, синтезированных из смесей предшественников с различным соотношением H_2O/Si .

Склонность агрегатоподобных кристаллов к растворению может быть связана с дефектностью их структуры вследствие роста кристаллов по механизму агрегации наночастиц. Образование полых цеолитов обычно связано с уменьшением концентрации алюминия, стабилизирующего решетку, от поверхности кристаллов к центру.

Таким образом, разработаны методы синтеза кристаллов цеолитов ZSM-5 и Fe-силикалита-1 с требуемой морфологией и размером в диапазоне от 30 до 5000 нм.

Во втором разделе представлены результаты по изучению влияния способа сборки нанокристаллов на текстурные характеристики иерархических цеолитов. Для формирования иерархически пористых материалов методом структурирования нанокристаллов использовали суспензии хорошо окристаллизованных частиц цеолита β и Fe-силикалита-1 с

узким распределением кристаллов по размерам и средним гидродинамическим диаметром 80 и 180 нм, соответственно.

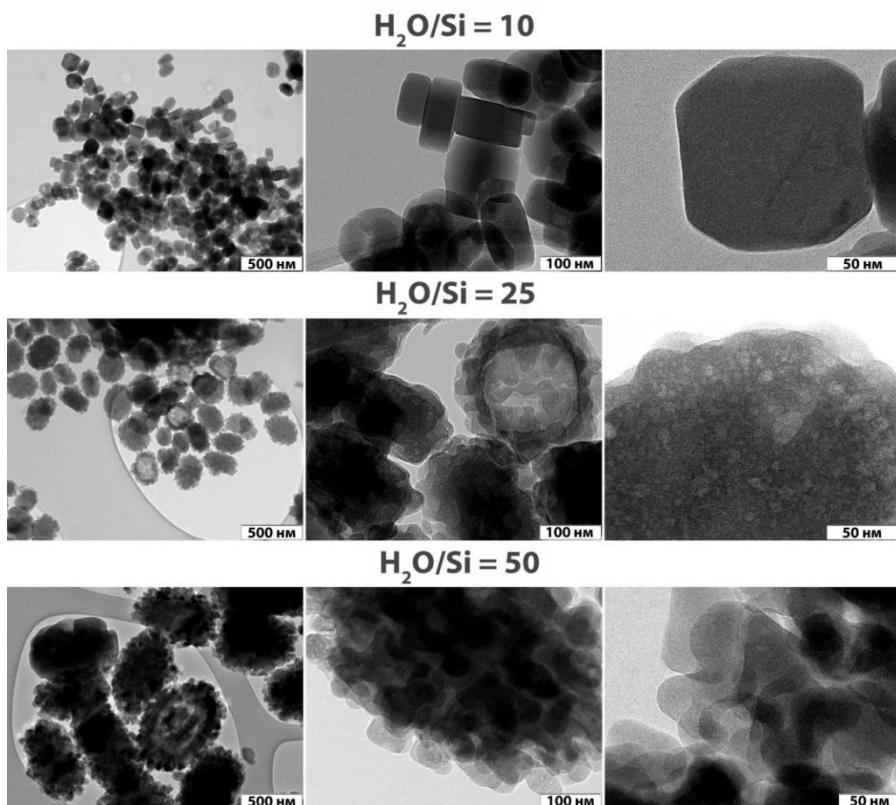


Рис. 3. Снимки ПЭМ цеолитов, синтезированных из смесей предшественников с различным соотношением H_2O/Si .

Структурирование кристаллов проводили путем центрифугирования суспензий с последующей сушкой, либо непосредственно с помощью сушки при 50 °С. В результате были получены прозрачные опалесцирующие частицы размером 2–5 мм (Рис. 4), которые затем тщательно растирали в ступке либо оставляли в неизменном виде и прокаливали для удаления молекулярного темплата и связывания кристаллов за счет реакции

дегидратации с участием Si–ОН групп соседних частиц. Прокаливание опалесцирующих частиц и порошка способствовало формированию агрегатов с плотной и рыхлой упаковкой кристаллов, соответственно (Рис. 4). В качестве реперного образца были получены микрокристаллы Fe-силикалита-1 различной морфологии со средним размером 5 мкм (Рис. 4). Распределения мезопор по размерам для синтезированных материалов представлены на Рис. 5. Распределение мезопор по размерам зависит от упаковки кристаллов в агрегатах (Рис. 5). В случае плотной упаковки кристаллов Fe-силикалита-1 и цеолита β большая часть мезопор находится в диапазоне 10–40 нм, на распределениях мезопор по размерам наблюдаются максимумы при 25–30 нм для Fe-силикалита-1, при 16 и 20 нм для цеолита β . Для агрегатов с рыхлой упаковкой кристаллов Fe-силикалита-1 видно широкое распределение пор по размерам в диапазоне от 10 до 80 нм, большая часть мезопор находится в диапазоне 40–70 нм. Образец микрокристаллов Fe-силикалита-1 содержит небольшое количество мезопор размером 10–20 нм, которые, по-видимому, представляют собой дефекты структуры.

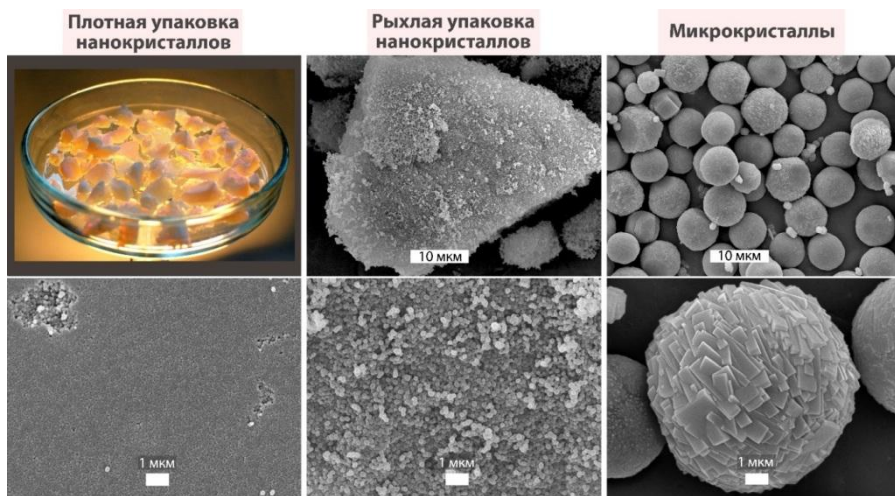


Рис. 4. Фотография и снимки СЭМ различных образцов Fe-силикалита-1.

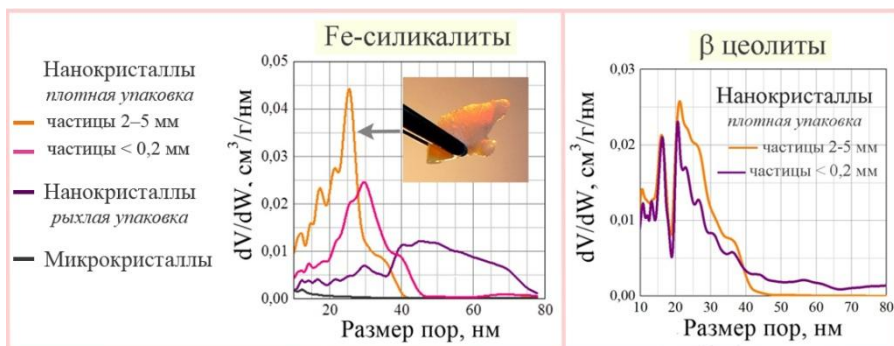


Рис. 5. Распределения мезопор по размерам для образцов Fe-силикалита-1 и цеолита β .

Таким образом, иерархически пористые цеолиты с высокой кристаллическостью могут быть получены методом структурирования нанокристаллов, размер кристаллов и их упаковка определяют текстурные характеристики материалов.

В *третьем разделе* приведены результаты исследования влияния условий темплатного синтеза на кристалличность и текстуру макропористых цеолитных материалов.

Для формирования макропористости цеолитных и оксидных материалов были синтезированы монодисперсные полистирольные латексы методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола. Размер ПС микросфер регулируется в диапазоне 140–1150 нм при варьировании условий синтеза (температуры и соотношения H_2O /стирол).

Структурирование полистирольных сфер проводили путем сушки латекса при 50 °С либо центрифугирования и последующей сушки, в результате были получены ПС коллоидные кристаллы (Рис. 6 а). Иерархические образцы Fe-силикалита-1, синтезированные в присутствии как ПС латекса, так и с использованием ПС коллоидного кристалла имеют однородную губчатую

макропористую текстуру, стенки образцов состоят из плотно упакованных монодисперсных кристаллов размером 150–200 нм (Рис. 6).

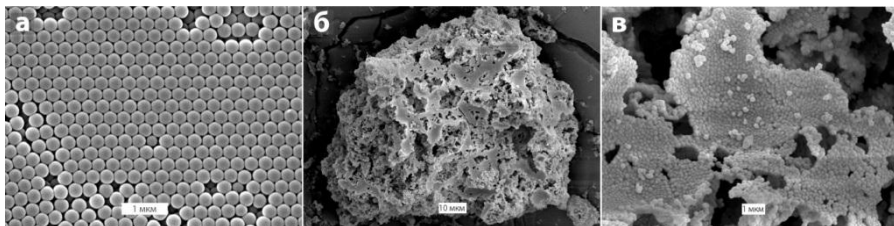


Рис. 6. Снимки СЭМ коллоидных кристаллов, полученных путем центрифугирования и последующей сушки полистирольного латекса (а), иерархически пористых образцов Fe-силикалита-1, синтезированных темплатным методом (б, в).

Все образцы иерархических цеолитов хорошо окристаллизованы, имеют большую удельную площадь поверхности БЭТ ($480\text{--}650\text{ м}^2/\text{г}$), площадь поверхности мезопор ($180\text{--}350\text{ м}^2/\text{г}$) и объем пор ($0,50\text{--}0,75\text{ см}^3/\text{г}$).

В четвертом разделе представлены результаты по изучению стабильности текстуры и структуры катализаторов при гидротермальной обработке при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и активации 1 М щавелевой кислотой при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано, что иерархичность пор материалов, построенных из нанокристаллов Fe-силикалита-1, сохраняется после описанных выше жестких воздействий (Рис. 7).

В главе 4, которая состоит из пяти разделов, представлены результаты по изучению состояния железосодержащих центров, активности и стабильности иерархического Fe-силикалита-1 в разложении пероксида водорода и полном окислении органических веществ разного размера.

В первом разделе изложены результаты исследования адсорбционных свойств образцов с различной кристалличностью по отношению к фенолу, $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, Co(II)–ЭДТА и лигнину в водных растворах.

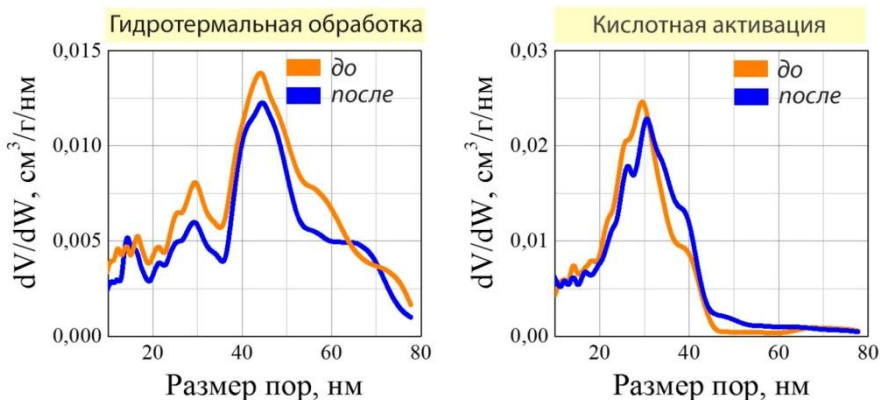


Рис. 7. Распределения мезопор по размерам в иерархически пористых материалах, построенных из плотно упакованных нанокристаллов Fe-силикалита-1, до и после гидротермальной обработки при 150 °С в течение 15 ч и активации 1 М щавелевой кислотой при 50 °С в течение 30 мин.

Для материалов, содержащих аморфную фазу, наблюдаются высокие адсорбционные емкости по отношению к фенолу относительно образцов Fe-силикалита-1. Для микропористых образцов характерны высокие константы адсорбции фенола, наибольшая величина константы адсорбции (7,0 л/г) наблюдается для нанокристаллов Fe-силикалита-1. Для сравнительного мезопористого образца Fe-[SiO₂], константа адсорбции фенола составляет 0,12 л/г. Величины адсорбции Na₂ЭДТА и Co(II)-ЭДТА находятся в пределах ошибки измерения. Лигнин адсорбируется на внешней поверхности микрокристаллов Fe-силикалита-1 полислоино, поскольку максимальная наблюдаемая адсорбция составляет 32 мг/г_{кат}, что можно объяснить склонностью молекул лигнина к коагуляции при pH = 4–4,5. Максимальная наблюдаемая адсорбция лигнина на композите Fe-[силикалит-1 + SiO₂] составляет 1,3 мг/г_{кат}. Лигнин адсорбируется на внешней поверхности композита монослоино.

Во втором разделе описаны результаты изучения взаимосвязи кристалличности и состояния активного компонента. Состояние железа в свежеприготовленных и прокаленных образцах Fe-силикалита-1, композита Fe-[силикалит-1 + SiO₂] и Fe-SiO₂ изучали методами электронной спектроскопии диффузного отражения и просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 8). В спектрах ЭСДО свежеприготовленных белых образцов Fe-силикалита-1 наблюдаются слабые полосы поглощения при 22900, 24500 и 26800 см⁻¹, которые соответствуют запрещенным d-d переходам 6A₁→4T₁, 6A₁→4T₂, и сумме переходов 6A₁→4A₁ и 6A₁→4E для изолированного высокоспинового иона Fe³⁺ в тетраэдрическом кислородном окружении [1]. Таким образом, ионы Fe³⁺ в свежеприготовленных образцах встроены в решетку силикалита-1.

После прокаливания образцы Fe-силикалита-1 приобретают светло-бежевый цвет и в спектрах ЭСДО появляются интенсивные полосы поглощения при 31000–33000 см⁻¹, свидетельствующие о формировании небольших кластеров, содержащих Fe³⁺ в октаэдрическом окружении [2]. Прокаливание способствует миграции Fe³⁺ из решетки силикалита-1 с формированием кластеров во вне решеточных позициях.

Наличие полосы поглощения при 25000 см⁻¹ в спектре ЭСДО образца Fe-SiO₂ свидетельствуют о нахождении железа в массивных оксидных агрегатах. Спектр ЭСДО композита Fe-[силикалит-1 + SiO₂] может быть

-
1. Bordiga, S., Buzzoni, R., Geobaldo, F., Lamberti, C., Giamello, E., Zecchina, A., Leofanti, G., Petrini, G., Tozzola, G., Vlaic, G. Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods // J. Catal. – 1996. – V. 158. – P. 486–501.
 2. J. Pérez-Ramírez, J. C. Groen, A. Brückner, M. S. Kumar, U. Bentrup, M. N. Debbagh, L. A. Villaescusa. Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5 // J. Catal. – 2005. – V. 232. – P. 318.

рассмотрен как сумма полос поглощения небольших кластеров, расположенных в мезопорах кристаллического силикалита-1 и массивных оксидных агрегатов на поверхности аморфного SiO_2 .

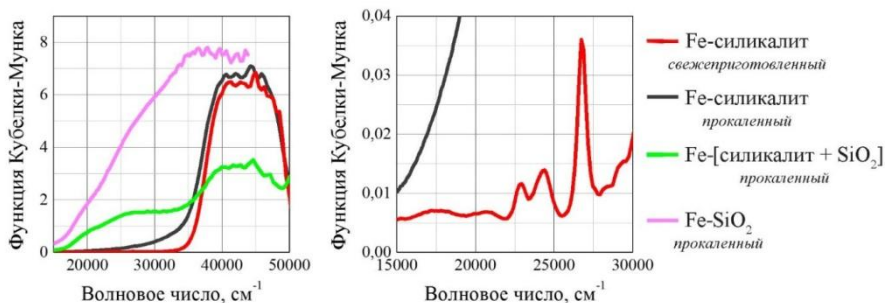


Рис. 8. Электронные спектры диффузного отражения Fe-содержащих образцов с различной кристалличностью.

Таким образом, синтез хорошо окристаллизованного цеолита является необходимым условием получения активного гетерогенного катализатора Фентона. Предшественники активных центров – изоморфно встроенные в решетку цеолита ионы Fe^{3+} , которые после прокаливания/кислотной активации формируют активные центры – оксигидроксокомплексы Fe^{3+} [3,4]. В случае аморфного SiO_2 или цеолита с низкой степенью кристалличности активные центры не образуются, а формируются малоактивные массивные частицы Fe_2O_3 на поверхности носителя, которые быстро смываются в результате воздействия реакционной среды (низких pH, промежуточных продуктов окисления субстрата).

3. Пархомчук (Кузнецова), Е.В. Новые железосодержащие катализаторы и фотокатализаторы для процессов полного окисления органических веществ в мягких условиях // Дис. на. соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.15. – Новосибирск. 2005, 151 с.

4. E.V. Parkhomchuk, M.P. Vanina, S. Preis. The activation of heterogeneous Fenton-type catalyst Fe-MFI // Catalysis Communications. – 2008. – V. 9. – P. 381–385.

В третьем разделе представлены результаты по исследованию влияния кислотной активации на структурные свойства образцов Fe-силикалита-1. По данным ЭСДО активация микрокристаллов обработкой щавелевой кислотой приводит к дальнейшей миграции железосодержащих частиц и их последующей агрегации, в то время как для активированных нанокристаллов дополнительных полос поглощения не наблюдается. Таким образом, для активации нанокристаллов – формирования наибольшего количества оксигидроксикомплексов железа – достаточно процедуры прокаливания, кислотная обработка прокаленных нанокристаллов способствует смыванию активных центров, а для максимальной активации микрокристаллов требуется дополнительная кислотная обработка.

В четвертом разделе изложены результаты исследования влияния состояния железа и текстуры Fe-силикалита-1 на активность и стабильность катализатора в разложении пероксида водорода и полном окислении органических веществ. Каталитическое окисление пероксидом водорода возможно только в том случае, когда катализатор обладает достаточной активностью в диспропорционировании H_2O_2 с образованием $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикала. Поэтому полученные катализаторы, прежде всего, тестировали в реакции разложения пероксида водорода. На Рис. 9 показаны кинетические кривые выделения кислорода при разложении H_2O_2 на гомогенном катализаторе – аква-ионах Fe^{3+} и гетерогенных – микрокристаллов Fe-силикалита-1, композита Fe -[силикалит-1 + SiO_2] и Fe-SiO_2 в отсутствие/присутствии комплексона $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Видно, что для образцов, содержащих аморфную фазу, удельная каталитическая активность значительно ниже, чем для хорошо окристаллизованного Fe-силикалита-1 и аква-ионов Fe^{3+} .

Сравнительные эксперименты по разложению пероксида водорода в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, который формирует прочные комплексы с аква-ионами железа Fe^{3+} ($\lg K = 25,1$) и Fe^{2+} ($\lg K = 14,3$), были проведены для

тестирования каталитической стабильности активных центров в составе образцов с различной кристалличностью (Рис. 9). Для Fe-силикалита-1 периода индукции в присутствии ЭДТА не наблюдается, что указывает на низкую доступность активных Fe-содержащих центров для такой относительно крупной молекулы и, как следствие, высокую стабильность катализатора.

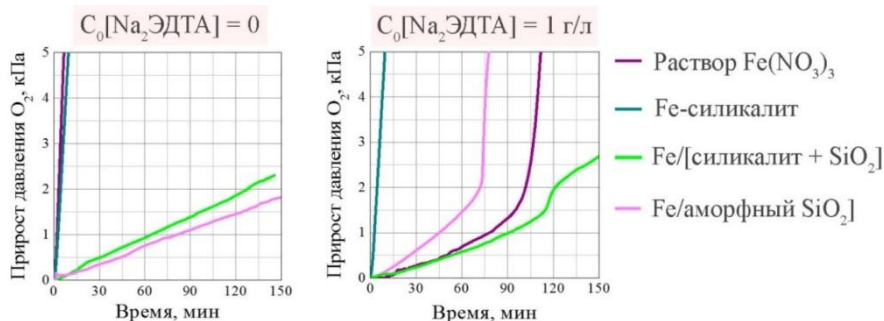


Рис. 9. Кинетические кривые выделения кислорода в гомогенной и гетерогенных системах Фентона. $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, Скаты = 20 г/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,1 \text{ М}$, $V_{\text{жидкой фазы}} = 50 \text{ мл}$, $V_{\text{газовой фазы}} = 2956 \text{ мл}$, $T = 25^\circ \text{C}$.

Таким образом, высокая кристалличность образца – необходимое условие формирования активного и стабильного катализатора в гетерогенной реакции Фентона.

Иерархические образцы Fe-силикалита-1 обладают высокой эффективностью в полном пероксидном окислении крупных молекул, таких как комплексы катионов металлов – ЭДТА и макролидный антибиотик – клаксид, относительно микрокристаллов Fe-силикалита-1, благодаря увеличению доступной поверхности катализатора (Рис. 10).

После 10 циклов окисления ЭДТА/регенерации катализатора смывание железа с образцов Fe-силикалита-1 не превышает 10–15 %, однако степень минерализации ЭДТА в 10 цикле окисления падает на порядок (Рис. 11). В электронных спектрах диффузного отражения белых образцов

Fe-силикалита-1 после 10 циклов окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ /регенерации катализатора, полосы поглощения, характерные для кластеров оксидов железа, практически исчезают, и в то же время появляются слабые полосы поглощения, относящиеся к запрещенным d-d переходам иона Fe^{3+} в тетраэдрическом кислородном окружении (Рис. 12).

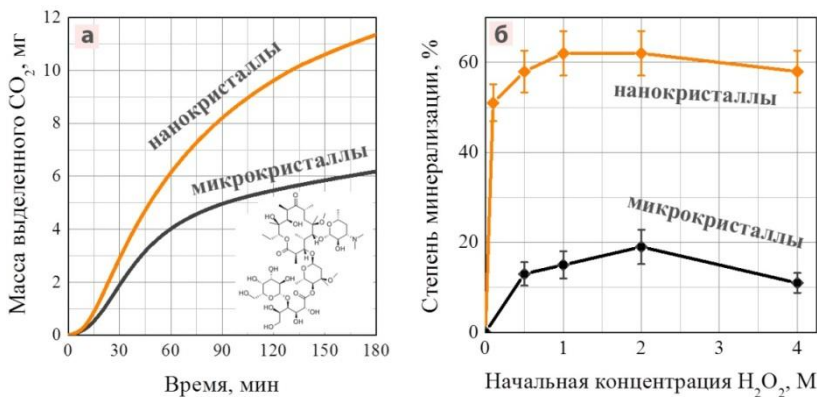


Рис. 10. а) Кинетические кривые выделения CO_2 при окислении клацида при 35 °С, $[\text{клацид}]_0 = 0,3$ г/л, $[\text{катализатор}] = 20$ г/л. б) Зависимость степени минерализации ЭДТА от начальной концентрации H_2O_2 . $[\text{EDTA}]_0 = 1,68$ г/л, $T = 35$ °С, $[\text{катализатор}] = 20$ г/л.

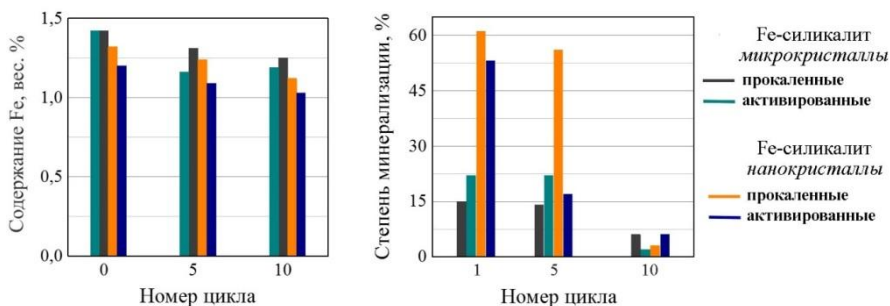


Рис. 11. Содержание Fe в катализаторах и степень минерализации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ после 1, 5 и 10 циклов реакции. $C_{\text{кат}} = 20$ г/л, $[\text{EDTA}]_0 = 1,68$ г/л, $T = 30$ °С.

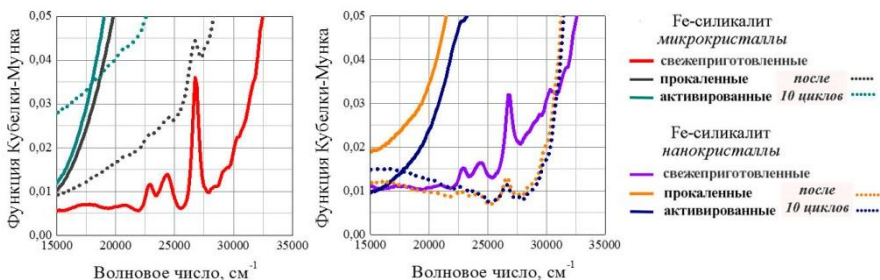


Рис. 12. Электронные спектры диффузного отражения образцов Fe-силикалит-1 до и после 10 циклов окисления ЭДТА/регенерации катализатора.

Таким образом, несмотря на низкую доступность активных центров катализатора – оксогидроксокомплексов железа для ЭДТА, они смываются за 10 циклов окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ /регенерации катализатора.

В пятом разделе предложен новый метод удаления радиокобальта из хелатов с ЭДТА, основанный на каталитическом окислении ЭДТА в гетерогенной системе Фентона Fe-силикалит-1/ H_2O_2 при комнатной температуре, с последующим выделением радиокобальта в виде осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$. Результаты первых экспериментов по удалению радиокобальта из хелатов с ЭДТА, проведенные в Объединенном институте энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, представлены в Таблице 1. Величины адсорбции $^{60}\text{Co}(\text{II})$ -ЭДТА находятся в пределах ошибки измерения.

Эффективность удаления радиокобальта при использовании нано- и микрокристаллов Fe-силикалита-1 составляет 27 и 15 %, соответственно. Двукратное увеличение эффективности удаления радиокобальта при использовании нанокристаллов связано с более эффективным использованием окислителя. Полное удаление радиокобальта может быть

достигнуто при помощи постоянного дозированного поступления пероксида водорода в реактор [5].

Таблица 1. Эффективность удаления радиокобальта. $C_{\text{кат}} = 20$ г/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0$ М, $[\text{}^{60}\text{Co(II)-EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М, $T = 20$ °С.

Fe-силикалит <i>прокаленный</i>	Окислительный эксперимент			Холостой эксперимент		
	Радиоактивность, Бк		Удаление ^{60}Co , %	Радиоактивность, Бк		Удаление кобальта, ^{60}Co , %
	До	После		До	После	
Микрокристаллы	1850±40	1570±140	15±9	1725±80	1800±50	0
Нанокристаллы	1940±90	1420±150	27±12			

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методы синтеза нанокристаллических цеолитов ZSM-5 и β , а также Fe-силикалита-1 с узким распределением кристаллов по размеру, определены условия синтеза кристаллов с требуемой морфологией и размером в диапазоне от 30 до 5000 нм.
2. Разработаны методы синтеза иерархических цеолитов ZSM-5 и β , а также иерархического Fe-силикалита-1 с высокой кристалличностью и контролируемыми текстурными характеристиками, основанные на двух подходах: структурировании нанокристаллов и применении удаляемого темплата из полимерных микросфер.
3. Благодаря уменьшению размера микропористых доменов при сохранении высокой кристалличности иерархические образцы Fe-силикалита-1 обладают высокой активностью и стабильностью в реакции разложения пероксида водорода и высокой эффективностью в пероксидном окислении органических молекул различного размера – $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, клациды и лигнина.

5. Sørensen, M., Zurell, S., Frimmel, F.H. Degradation Pathway of the Photochemical Oxidation of Ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in the UV/ H_2O_2 -process // Acta hydrochim. hydrobiol. – 1998. – V. 26. – I. 2. – P. 109–115.

4. Предложен метод обезвреживания жидких радиоактивных отходов атомных электростанций путем выделения радионуклидов из прочных комплексов с органическими кислотами с помощью каталитического окисления комплексонов пероксидом водорода в мягких условиях.

Основные публикации по теме диссертации

1. Е.В. Пархомчук, К.А. Сашкина, Н.А. Рудина, А.Г. Окунев, В.Н. Пармон. Темплатный синтез 3-D структурированных макропористых оксидов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2011. – Т. 102. – № 10. – С. 35–39.
2. Е.В. Пархомчук, К.А. Сашкина, Н.А. Рудина, Н.А. Куликовская, В.Н. Пармон. Темплатный синтез 3-D структурированных макропористых оксидов и иерархических цеолитов // Катализ в промышленности. – 2012. – № 4. – С. 23–32. *Английская версия*: Template synthesis of 3D-structured macroporous oxides and hierarchical zeolites // Catalysis in Industry. – 2013. – V. 5. – I. 1. – P. 80–89.
3. K.A. Sashkina, V.S. Labko, N.A. Rudina, V.N. Parmon, E. V. Parkhomchuk. Hierarchical zeolite FeZSM-5 as a heterogeneous Fenton-type catalyst // Journal of Catalysis. – 2013. – V. 299. – P. 44–52.
4. К.А. Сашкина, В.С. Семейкина, В.С. Лабко, Н.А. Рудина, Е.В. Пархомчук. Разработка темплатного метода синтеза гетерогенного катализатора Фентона на основе иерархического цеолита FeZSM-5 // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54. – № 5. – С. 1–7. *Английская версия*: Template method for the synthesis of a heterogeneous Fenton catalyst based on the hierarchical zeolite FeZSM-5 // Kinetics and Catalysis. – 2013. – V. 54. – I. 5. – P. 638–643.
5. K.A. Sashkina, E.V. Parkhomchuk, N.A. Rudina, V.N. Parmon. The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – V. 189. – P. 181–188.

6. K.A. Sashkina, N.A. Rudina, A.I. Lysikov, A.B. Ayupov, E.V. Parkhomchuk. Hierarchically porous materials built of Fe–silicalite nanobeads // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – I. 38. – P. 16061–16070.
7. V.I. Zheivot, E.V. Parkhomchuk, K.A. Sashkina, E.A. Melgunova, V.I. Zaikovskii, E.M. Moroz. Silica and alumina based functional materials: Substructures, adsorption and gas chromatographic properties // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 202. – P. 57–67.
8. Sashkina Kseniya A., Polukhin Alexander V., Labko Vera S., Ayupov Artem B., Lysikov Anton I., Parkhomchuk Ekaterina V. Fe-Silicalites as Heterogeneous Fenton-Type Catalysts for Radiocobalt Removal from EDTA Chelates // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – V. 185. – P. 353–361.
9. Е.В. Пархомчук, К.А. Сашкина, В.Н. Пармон. Новые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов с иерархической системой пор // Нефтехимия. – 2016. – Т. 3. – № 56. – С. 1-8, 2016.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Пархомчук Екатерине Васильевне за помощь и поддержку в работе, Лабко Вере Семеновне за проведение экспериментов по удалению радиокобальта из хелатов $^{60}\text{Co(II)}$ -EDTA, Полухину Александру Валерьевичу за работу на анализаторе общего органического углерода и масс-спектрометре, Лысикову Антону Игоревичу за измерение кислотных свойств образцов методом ТПД NH_3 , Аюпову Артему Борисовичу и Ефименко Татьяне Яковлевне за определение текстурных характеристик образцов, Рудиной Нине Анатольевне и Хандархаевой Саяне Евгеньевне за СЭМ, Герасимову Евгению Юрьевичу за ПЭМ, Лариной Татьяне Викторовне за ЭСДО, Акимовой Людмиле Александровне и Пышной Инне Алексеевне за определение размера частиц методами лазерной дифракции и динамического рассеяния света, соответственно, Богданову Сергею Владимировичу за

рентгенофазовый анализ, Семейкиной Виктории Сергеевне за синтез серии ПС латексов и ценные советы, Ци Чжие и Монтиэль Антуану за приготовление ряда образцов цеолита ZSM-5 и Fe-силикалита-1, Холупенко Марии Александровне, Тюлюковой Ирине Алексеевне и Долгушеву Павлу Алексеевичу за проведение серии адсорбционных экспериментов, Пирютко Ларисе Владимировне и Максимчук Наталии Владимировне за рецензирование работы на институтском конкурсе, Симонову Павлу Анатольевичу за рецензирование дипломной работы, Токтареву Александру Викторовичу за участие в обсуждении результатов, Кулагиной Марии Алексеевне, Саньковой Наталье Николаевне, Гулевич Даяне Галимовне и Бабину Константину Сергеевичу за моральную поддержку.

САШКИНА Ксения Александровна

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ И SiO_2
С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ ПОР**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 12.07.2016. Заказ № 27. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru>