

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 546.271

АЗИМОВ ФАРХОД ХАЙРУЛЛАЕВИЧ
«СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ TiO_2 , НАНОЧАСТИЦАМИ
ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА С
ПРИМЕНЕНИЕМ SBA-15»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

по специальности: 5A522407 «Химическая технология редких и благородных
металлов»

научный руководитель:

д.х.н., проф. Шарипов Х.Т

Работа рассмотрена и
допущена к защите
на заседании кафедры
«Аналитической химии
и технологии благородных
металлов», протокол
№__ «__» _____ 2009г

Заведующий. кафедрой

д.х.н., проф. Шарипов Х.Т

Начальник отдела магистратуры

доцент Абдурахмонов А. К

Тошкент 2009

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Влияния содержания Al на адсорбционные текстурные и структурные характеристики мезопористой минеральной мезофазы типа SBA-15.....	9
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Нужные реагенты для приготовления Pt - SBA-15.....	15
2.1.1. Синтез титан платинового катализатора.....	22
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Исследование микроструктур образцов титанплатиновых катализаторов методом электронной микроскопии.....	30
3.2. Определение каталитических характеристик синтезированных катализаторов.....	43
3.3. Обсуждение полученных результатов.....	51
3.3.1. Каталитическая активность – график.....	54
ВЫВОДЫ	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	58
СПИСОК ИСПОЛБЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	59
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.....	66

Список принятых в работе сокращений и аббревиатур

SBA-15 – «Santa Barbara amorphous – 15» - Аморфный кремнезем обладающий мезопористой структурой, микрочастицы которого содержат наноразмерные полые каналы;

ПВА - Поверхностно активное вещество;

MCM-41 – «Mobil Composition of Matter No. 41»- Мезопористый композиционный материал №41;

MCM-48 – «Mobil Composition of Matter No. 48» Мезопористый композиционный материал №48;

ЦТАБ – Цетилтриаммоний бромид;

ТЕМ – «Transmission Electron Microscope» - Трансмиссионный электронный микроскоп;

SEM – «Scan Electron Microscope» - Сканирующий электронный микроскоп;

ПЭМ - Просвечивающий электронный микроскоп

ВВЕДЕНИЕ

1.1 Актуальность работы.

Одна из проблем современных исследований в области катализа заключается в разработке гетерогенных катализаторов, обладающих селективностью протекания каталитической реакции и обеспечения высокого выхода синтезируемого продукта. Роль главного компонента в этих катализаторах - металлических частиц или оксидов состоит в образовании каталитически активного центра на поверхности. Кроме того, требуется не только осуществить синтез катализатора с избирательными характеристиками, но и обеспечить, наряду с производительностью, простую и дешевую технологию их получения. Для этого необходимо двигаться в направлении разработки новых перспективных решений, чтобы синтезировать катализаторы, характеристики которых могут быть заранее смоделированы и осуществлены наиболее рациональным образом. Достижение необходимых параметров в гетерогенных катализаторах включают в себя нахождение оптимального состава и соотношение активных частиц – переходных металлов, их размер и форму; регулирование содержания и распределения пор по размеру, а также организационную структуру пористой сети. Эта многоуровневая задача является сложной и таким образом, разработка катализатора с требуемыми характеристиками и контроль синтеза является серьезной технологической проблемой [7 – 9]. Логический подход к этой проблеме состоит в том, что выделив один из параметров, научиться управлять им в систематическом порядке, а затем испытать его влияние на каталитическую активность. Разработаны ряд методов, позволяющих осуществить эффективную иммобилизацию металлических частиц с поддержанием высокой активности поверхности материалов [10,11]. Одним из наиболее известных методов является способ, основанный на замещении близких по размеру ионов, например подложка пористого оксида пропитывается металлическим прекурсором (например, раствором замещаемой соли) после чего производится термическая

обработка и восстановление элемента с помощью H_2 . В зависимости от вида металлических наночастиц [6,12,13] могут быть уточнены параметры модификации функционализации опорной поверхности после синтеза, для регулирования процессов её взаимодействия с прекурсорами поверхности [14]. Благодаря своей простоте и эффективности, этот метод является успешным для крупномасштабного производства катализаторов, однако, наночастицы металлов, образующие активную поверхность, как правило, характеризуются отсутствием единообразия форм и размеров.

Степень изученности проблемы. Анализ литературных данных показывает, что структура мезопористого кремнезема считается идеальной для получения гетерогенных катализаторов из-за большой поверхности и регулируемого размера пор. В частности, такой основой является SBA-15 впервые синтезированный Чжао и др. в 1998 году [16]. Он имеет весьма совершенную гексагональную структуру с параллельными каналами и регулируемым размером пор в диапазоне 5-30 nm [17]. Этот размер имеет большое значение для катализа, поскольку размеры компонентов катализаторов – активных металлических частиц находятся в диапазоне 1-10 nm. SBA-15 хорошо подходит в качестве базовой структуры, которая может содержать отдельные частицы металла в порах. Поры являются достаточно широкими, чтобы обеспечить легкую диффузию реагентов и продуктов.

Использование периодической структуры SBA-15 продемонстрировало общий подход к разработке катализаторов с развитой поверхностью. Отступая от традиционных методов приготовления, катализаторы с четко определенными размерами нанокристаллов Pt, были синтезированы новым экспериментальным приемом в присутствии агентов - шаблонов поверхности. В этом случае размер и форма наночастиц являются одинаковыми и перестраиваемыми в диапазоне 1,7-8nm [16,17].

Связь диссертационной работы с тематическими планами работ.

Работа выполнялась на кафедре Аналитической химии и технологии благородных металлов ТХТИ в соответствии с темой НИР кафедры. Синтез и исследования структур проводились на кафедре кинетики и катализа Познанского Университета им. Адама Мицкевича под руководством профессора М. Ваницкого.

Цель исследования.

Изучение возможности синтеза и модификации TiO_2 наночастицами платины методом темплатного синтеза с применением SBA-15.

Задачи исследования.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

Исследовать условия темплатного синтеза катализаторов деароматизации на основе TiO_2 , модифицированного платиной;

Исследовать наноструктуры мезо- и микропор синтезированного катализатора методом электронной микроскопии;

Исследовать каталитическую активность синтезированных катализаторов и установить факторы, влияющие на эффективность каталитических свойств;

Объект и предмет исследования.

Объектами исследования являются синтезированный мезопористый кремнезем SBA-15, изопропоксид титана, гексахлорплатиновая кислота и другие реагенты, на основе которых были синтезированы образцы титанплатиновых катализаторов нового поколения, в которых нанокристаллы платины располагаются в наномерных полых каналах структуры оксида титана.

Предметом исследований являются:

-синтез образцов наноструктурных титанплатиновых катализаторов; исследование их строения методом электронной микроскопии высокого разрешения; ,

-испытания их эффективности при каталитическом синтезе метилциклогексана из реакционной газовой смеси водорода и толуола;
-установление оптимальных параметров получения титанплатинового катализатора.

Основные положения, выносимые на защиту:

- различные варианты синтеза образцов титанплатиновых катализаторов на основе использования агента-шаблона, в качестве которого применен мезопористый кремнезем SBA-15;
- результаты исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения условий образования наноразмерных структур, состоящих из параллельных каналов гексагонального сечения оксида титана модифицированных нанокристаллами платины;
- результаты изучения на лабораторной экспериментальной установке каталитических свойств образцов, установленных по количеству образовавшегося метилциклогексана в результате каталитического взаимодействия газовой смеси водорода и толуола;

Научная новизна работы состоит в том, что: впервые на основе применения мезопористого аморфного кремнезема SBA-15, изопропоксида титана, гексахлорида платины и вспомогательных реагентов синтезированы образцы катализаторов деароматизации. Методами электронной спектроскопии высокого разрешения установлена структура катализаторов, в которых в наноразмерные полые каналы оксида титана гексагонального сечения модифицированы нанокристаллами платины.

Полученные экспериментальные результаты открывают перспективы новых исследований и разработок по получению на основе данного направления синтеза аналогичных катализаторов модифицированных нанокристаллами редких и благородных металлов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в материалах республиканской научно-технической

конференций «Самарканд ,2009 с и доложена на секционном заседании данной конференции.

Структура и объем диссертации: Диссертация написана на 65 стр. компьютерного текста и состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, содержит 6 табл. 15 рис., а также библиографию из 97 литературных ссылок.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Al НА АДсорбЦИОННЫЕ, ТЕКСТУРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПорИСТОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ МЕЗОФАЗЫ ТИПА SBA-15

Исследование влияния имплантации ионов Al на свойства алюмосиликатных мезопористых минеральных мезофаз типа SBA-15 в последние годы привлекает внимание многих исследователей. Имплантацию Al проводили непосредственно в условиях синтеза SBA-15 в слабокислой среде при pH- 2.9. Показано, что в этих условиях количество Al, которое может быть имплантировано в каркас SBA-15, ограничено (максимум 7.2 мол. %). Согласно данным РФЭС, ионы алюминия внедряются в матрицу оксида кремния, а не присутствуют на поверхности в виде отдельной фазы.

Изучение адсорбции азота при 77К и результаты, полученные методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии высокого разрешения, свидетельствуют, что материалы Al-SBA-15 обладают гексагональной структурой однородных по диаметру пор-каналов диаметром 8,3 нм. а параметр их элементарной ячейки равен 12,3нм. С ростом содержания Al увеличивается степень кристаллизованности материала.

Мезопористые силикатные материалы, полученные различными методами , открыли новые возможности увеличения предельного размера пор цеолитов. Гексагональный MCM-41 и кубический MCM-48 были синтезированы с использованием традиционной мягкой золь-гель технологии с помощью ПАВ - четвертичного аммония как на ионной матрице, наподобие ЦТАБ [1, 2]. Наиболее важным фактором регулирования стабильностью конечных фаз было принято сопоставление зарядов. Стуки [3,4] предложил использовать неионогенные ПАВ в кислой среде для получения гексагонального мезопористого силиката SBA-15 с длинными толстостенными порами.

Наличие в SBA-15 мезопор и микропор, было доказано исследованием БЭТ изотерм и ТЭМ. В общем, почти все органические молекулы могут быть использованы в качестве растворителя при переводе жестких неорганических

пористых материалов в растворимое состояние. Одним из свойств является возможность свободно изменять структуру пор (гексагональная, кубическая или пластинчатые) и их размер направленно. Пиннавиа [7] синтезировал неупорядоченные мезоструктурные силикатные и несиликатные материалы в виде нейтрального аминного образца.

Эти материалы обеспечивают новые возможности для проведения исследований в области катализа [11,13], особенно транспорта биологически активных молекул [14,15] иммобилизации ферментов [16,17] и нейтрализации токсичных компонентов [18-20].

Недавно было сообщено о включении частиц в SBA-15 с помощью ультразвука [18]. Дисперсные частицы Pt хорошо внедряются в основу кремнезема, и в результате катализаторы Pt-SBA-15 продемонстрировали хорошую активность в процессе гидрогенизации этилена и гидрогенолиза этана. Большая часть наночастиц Pt находится на потенциально активной наружной поверхности SBA-15, а также в каналах, а максимальный размер частиц Pt, включенных в мезопоры SBA-15, ограничен каналом диаметра 9 нм. Альтернативный подход состоит в инкапсуляции наночастиц (NI - наночастицы инкапсуляция) локально во время роста SBA-15. Полимеры являются эффективными посредниками для получения композиций структур наночастиц высшего порядка [19]. Саморжай и его сотрудники недавно продемонстрировали возможность образования SBA-15 с наночастицами платины на поверхности [20]. Структура кремнезема с гексагональными полыми каналами образуется добавлением Pluronic P123 (triblock поли-сополимера (окись этилена)-поли (окись пропилена)-поли (этилен оксид), и тетраэтоксисилана (ТЭОС) в гидрозоль платины в кислом состоянии [21]. Полученный композитный Pt/SBA-15, однако, не показал каталитической активности. Крайне низкий уровень pH, необходимый для синтеза SBA-15 нарушает коллоидный раствор Pt, однако, использование шаблонов при нейтральном значении pH позволяет получение высокой поверхности [22].

Таким образом, вводится специальная процедура для создания гексагональной структуры в условиях нейтрального значения pH в присутствии наночастиц Pt. В результате модифицированные нанокристаллами Pt SBA-15 материалы обладают упорядоченной структурой кремния с улучшенной дисперсией наночастиц Pt в своих каналах. Каталитическое поведение этих нанокомпозитов сопоставимо с обычными катализаторами после удаления органических остатков (полимер шаблон и поверхностно-модифицированный агентом Sol Pt шаблон после термической обработки). Точная настройка размера и структуры позволят повысить кинетические параметры (активность и селективность) гетерогенных катализаторов.

Последние исследования по синтезу углеродных мезопористых материалов показали преимущество перед некоторыми силикатными структурами в качестве основы при репликации углеродистых источников [21-23].

Мезопористые активированные угли также имеют важное практическое значение для сорбции, получения топливных элементов, и для транспорта лекарств в организме. К другому новому классу мезопористых органических и неорганических гибридных материалов относится периодический мезопористый органосиликат (ПМО), разработанный тремя различными независимыми исследовательскими группами одновременно [24-26]. Периодичность мезопорных органосиликатов существенно влияет на физико-химические свойства и, их основное отличие от типичных мезопорных силикатов заключается в том, что поверхность стенки пор состоит как из органических, так и неорганических фрагментов. Различные типы оргоаноалкоксисилана были использованы для улучшения структуры периодического мезопористого органосиликата [27-29]. Периодический мезопористый органосиликат, имеющий периодичность на уровне размера атома был получен Инагаки и др. [30-32]. Амино-функциональный

периодический мезопористый органокремнезем был приготовлен методом совместной конденсации [34].

Мезоструктурированные пленки были успешно получены через самоуправляющийся испарительно-индуцированный процесс (EISA), разработанный Бринкером [35]. Для приготовления высококачественной мезопористой силикатной пленки, использовали фотолитические полимеризованные диацетиловые ПАВ [36].

Мезоструктурированные тонкие пленки силикатов также были приготовлены в сверхкритических жидкостях – они являются диэлектрическими материалами с высокой механической прочностью [37]. Иерархически упорядоченные мезоструктурированные силикатные пленки были также реализованы с помощью стандартных структурных методов PDMS [5]. При этом применяли раствор мезопористого силикатного прекурсора как основу для штамповки PDMS.

Поверхностная функционализация пор из мезопористых материалов была подробно исследована в [38]. Имеются два основных способа декорирования поверхности стенок - прививка и совместное охлаждение [39]. Хотя метод прививки является достаточно простым для введения каких-либо органических функционализаторов, с использованием в качестве прекурсора органоалкоксилена или хлорида органосилана, распределение функциональных групп, как правило, неоднородно. По сравнению с методом прививки метод совместной конденсации дает равномерное распределение органических групп по всей внутренней поверхности пор, не блокируя или не сокращая поры. Хотя громоздкие органооксиленовые прекурсоры часто нарушают исходные текстурные свойства систем, с их помощью разработаны методы эффективного модифицирования поверхности при сохранении мезопорной структуры [9,10].

В последнее время контролируемые мезопористые структуры, содержащие малые частицы, привлекли значительное внимание в связи с их уникальными свойствами и применением в различных областях [10,11,14].

Управление морфологией частиц, а также мезоструктурой является новой областью исследований, которая тесно связана с процессами биоминерализации в природе. Озин Ж. [40, 41, 42] продемонстрировала, что модифицирование частицами поверхности мезопористого материала кремнезема можно провести в кислой среде. Имеются данные о нескольких других синтетических методов управления морфологией мезопористого кремнезема, содержащих полые трубчатые каналы. Так, например MCM-41 обладает мезопористой структурой [43].

Гексагональный MCM-41 и кубический MCM-48 были синтезированы, используя традиционную золь-гель технологию, с помощью поверхностно-активного четвертичного аммония (например СТАВ) в качестве темплатанта. Различные другие приемы также известны в литературе для изменения морфологии мезопористых силикатных материалов, например SBA, фтор - анион индуцирующий иерархическую упорядоченность типа палочковидных мезопор [44]., полученного в результате быстрого изменения рН в реакционной смеси метасиликата натрия и катионного ПАВ [45], или бактериальный способ получения мезопористого силиката подвергнутого воздействию бактерий [46,49-51]. Мезопористый волокно, полученное на основе от полиимидной пленки [47] или ультрастабильного мезопористого силиката, приготовленного с использованием шаблона симметричного ПАВ[48] относятся к примерам получения с применением полимеров. Несмотря на большой прогресс в получении различных материалов на основе мезопористого кремнезема с тонкой настройкой морфологии неорганических частиц, развитие направления методов синтеза, которые могли бы привести к получению мезопористых материалов с различными функциональными органическими группами только началось [9-11].

Двумя независимыми группами сообщено результаты исследований, по получению органических функционализированных наноматериалов методом совместной конденсации. Валкариус [52]. Использовал традиционные методы для синтеза меркаптопропил и аминопропил-

функционализированных мезопористых силикатных сфер кремнезема. Также исследованы детальные текстурные свойства полученных материалов. По сути, этот метод является продолжением работы Унгера [53] по приготовлению мезопорных силикатов в виде микроразмерных сфер на основе метода Стобера [54]. Структуры внутри каналов подробно изучены просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) [56, 57]. Были использованы способы нейтрализации растворов для контролирования процесса получения частиц определенных размеров. Однако, есть еще ряд вопросов, требующие ответа о роли органических групп в процессе и влияния эффекта двух или более различных органических групп в ходе конденсации [10,11].

Чжао и др. [59] представили результаты очень интересных наблюдений в ходе получения меркаптопропил-функционализированных материалов. При наличии определенного количества меркаптопропилтриметилосилан [MPTMS], первоначальная гексагональная фаза материала частично превращается в кубическую фазу.

О методе приготовления чисто-кремнистого мезопористого материала с частицами микронного размера при использовании низкой концентрации ЦТАБ сообщили Цай и др. [59]. Из-за широкого диапазона размеров мицелл критической концентрации (МКК) ЦТАБ, они выбрали нижний предел и успешно получили малые частицы гексагонального мезопористого кремнезема. Такой подход является подобным способу приготовления мезопористого кремнезема с малым размером частиц, как способ нейтрализации раствора методом предложенным Манном и др. [57]. Очевидно, что низкая концентрация аммония поверхностно-активного вещества легко индуцирует небольшие размеры мицелл агрегатов.

Из-за их высокой удельной поверхности и небольших размеров пор мезо-структурированные материалы часто используют в качестве носителя катализатора из драгоценного металла [60]. Кристаллические нановолокна полиэтилена содержащие комплексы на основе ковалентно связанных ионов

титана были внедрены на внутренней поверхности мезопористого кремнезема [61]. Они предлагали осуществить полимеризацию при высоком давлении в гексагональных мезопорах, которая подобна биосинтезу кристаллической целлюлозы. Получение графит-полимерного типа углерод-инкапсулированных мезопористых нанокомпозитов кремнезема было произведено путем полимеризации акрилонитрила внутри мезопор по Бейн и др. [62,63]. Периодическая структура мезопор выполняет роль наноконтейнера для эффективного образования нанокомпозитов. Джонс и др. разработали гениальный способ пересадке органических функциональных групп на поверхности мезопористого кремния с помощью лабильных аминопропильных групп [64,65]. В результате локально-изолированные металлоорганические катализаторы являются, как известно, очень активной каталитической системой. Кислотно-лабильные поверхности были синтезированы и успешно применяются в качестве шаблона для подготовки материалов типа MCM-41 [67].


І Экспериментальная часть

ІІ.1 Методика эксперимента

ІІ.1.1 Объекты исследования и применяемые в работе реактивы и материалы

При выполнении диссертационной работы нами использовались химические реагенты, перечень которых приведен в табл.2. 1

Таблица 2.1 Нужные реагенты для приготовления Pt - SBA-15

№	Техническое название	Название	Формула	Номер реагента	Сайт из компании
1.	SBA-15	Мезопористый аморфный кремнезем			www.sigma-aldrich.com
2.	P123	Poly [ethylene glycol]-block-poly[propylene glycol]-block-poly[ethylene glycol]	$C_3H_6O * C_2H_4O$	435465-12	www.sigma-aldrich.com
3.	СТАВ	Cetyltrimethylammonium bromide	$CH_3[CH_2]_{15}-N[CH_3]_3-Br$	85,582-0	www.sigma-aldrich.com
4.	MERCAPTANE	[3-mercaptopropyl]trimethoxysilane 3-mercapthopropyl-trimethoxysilane	$C_6H_{16}O_3SSi$	175617	www.sigma-aldrich.com
5.	PVP	Polyvenylpirrolydon			www.sigma-aldrich.com
6.	-	Dychlormethane	CH_2-Cl_2	85,656B	www.sigma-aldrich.com
7.	-	Acid hydrochlorydium	HCl [37,5%]	-	www.sigma-aldrich.com
8.	-	Acid hychlor platynium	H_2PtCl_6 [0,5 gr-1000cm ³]	-	www.sigma-aldrich.com
9.	-	Ti-isopropoxide	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	20,527-3	www.sigma-aldrich.com
10	TEOS	Tetraethoxysilan 98% [GC] Tetraethyl orthosilicate 98%	$C_8H_{20}O_4Si$	13,190-3	www.sigma-aldrich.com
11.	Плавиковая кислота	Фтористый водород	HF [40%]		www.sigma-aldrich.com

Как видно из табл.2.1. применяемые при выполнении работы реактивы производства фирмы «sigma-aldrich» квалификации «чда».

Синтез катализаторов осуществлялся с применением ЕКА-RET-магнитной мешалки и устройства «Glove» для смешивания компонентов в регулируемой газовой фазе (рис.1,2).

Рис. 1. ЕКА – RET магнитная мешалка



Рис. 2. Устройство Glove box для смешивания компонентов в регулируемой газовой среде.



Термообработку осуществляли в муфельной печи с регулируемым температурным режимом от 10-1000°C, общий вид которого приведено на рис.3

Рис. 3. Печь для обжига с регулируемой газовой средой



Рис. 4. Устройство обработки информации по результатам исследований на газовом хроматографе.



Исследование структуры и размеров пор, полученных катализаторов осуществлялся на сканирующем микроскопе JEOL 2010F Fas TEM 200 keV FEG HR TEM/STEM, приведенным на рис.4.



Рис.4 Сканирующий микроскоп JEOL 2010F

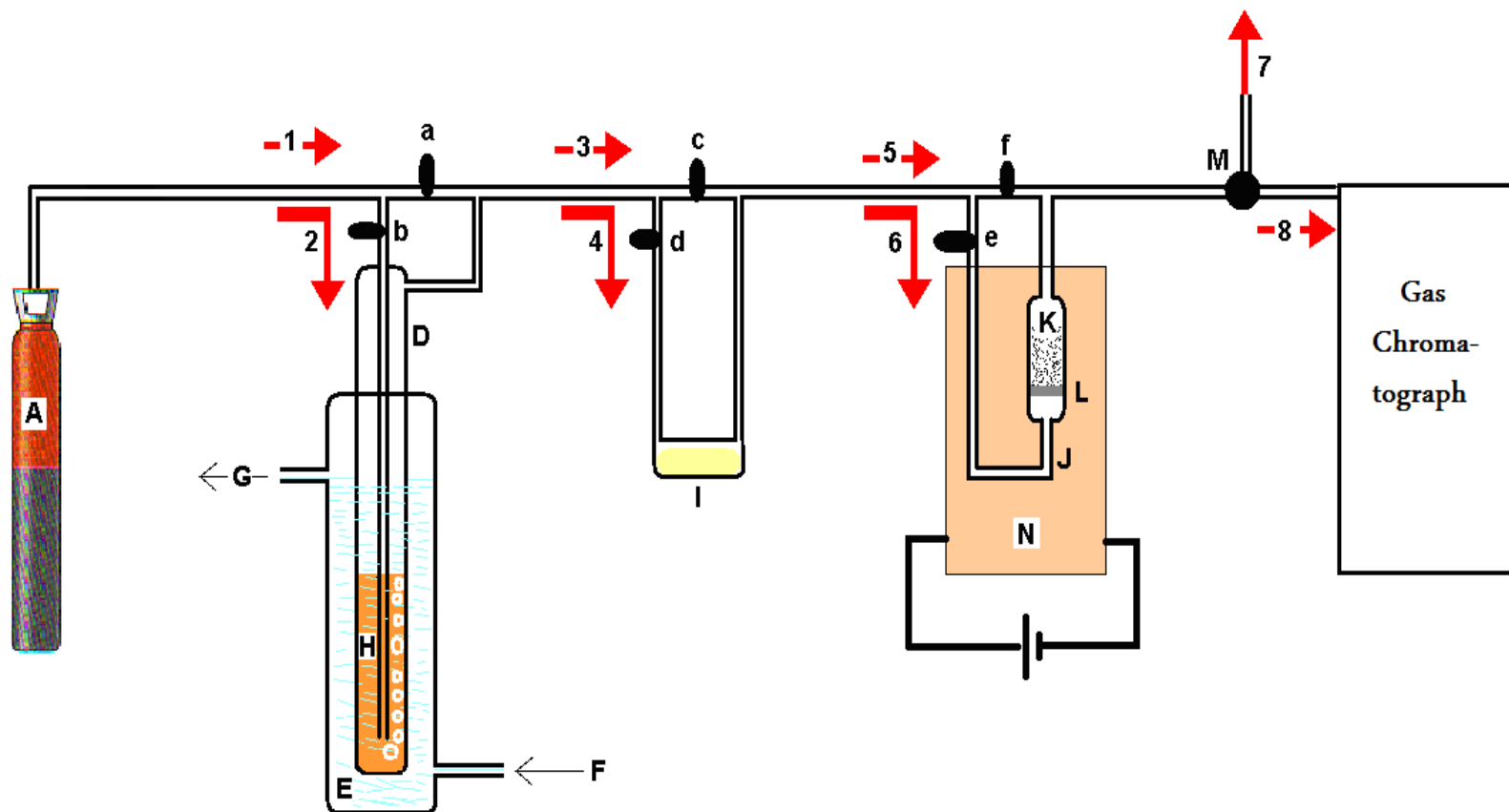
Кроме того при анализе состава газообразных продуктов использован газовый хроматограф, с программным устройством обработки экспериментальных результатов (рис.4).

Общий вид лабораторной установки и принципиальная схема установки для изучения каталитических свойств полученных катализаторов приведены на рис.5,6.

Рис. 5. Общий вид лабораторной установки для испытания каталитических характеристик



Рис. 6. Принципиальная схема испытательной установки.



Обозначения: E- термостат; D-сосуд с толуолом; I-терморегулирующее устройство для поддержания заданной температуры; J - U-образная трубка; K-расширенный канал; L-перегородка-L ; N-кожух для нагрева; M –визуальное окошко; a, b, c, d, e, f- запорные краны.

2.1.1 СИНТЕЗ ТИТАН ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Как было отмечено в литературном обзоре существуют различные способы получения катализаторов типа SBA-15. Синтез титанплатинового катализатора осуществлялся пятью различными вариантами.

Вариант №1. Для приготовления Pt-SBA-15 бралась навеска порошка полиэтиленгликоля 123 массой 4,0 г. и помещалась в химический стакан емкостью 1л, в который заливалась дистиллированная вода в количестве 396,0см³. Стакан устанавливался на магнитную мешалку с подогревом для перемешивания при температуре 45-50°C. Затем, после растворения P123 в воде, в стакан добавлялся этилтриметилбромидаммония ЭТАВ в количестве 9,14 см³ и одновременно 0,14 г. раствора гексахлорплатиновой кислоты H₂PtCl₆ с содержанием платины 0,5 г. на 1000см³ раствора.

Содержимое стакана непрерывно перемешивалось при температуре 45-50°C в течение 24 часов.

Затем содержимое стакана было перелито в колбу емкостью 500 см³ куда также была добавлена концентрированная соляная кислота 37% HCl для доведения pH<2.

После достижения необходимого pH в колбу был добавлен тетроэтилортосиликат (ТЭОС) в количестве 8,92 см³. Колба была установлена на магнитную мешалку с подогревом, где при 40°C осуществлялось перемешивание реакционной смеси в течение 24 часов.

Затем колба с содержимым устанавливалась для выпаривания в сушильный шкаф, которое осуществлялось в течение 24 часов при 90°C.

Образовавшаяся суспензия подвергалась фильтрованию под вакуумом на бумажном фильтре на воронке Бунзена установленной на колбу Бюхнера.

Остаток на бумажном фильтре сушился при комнатной температуре до состояния сыпучего порошка, который затем переносился в корундовый тигель. Прокаливание порошка осуществлялось в муфельной печи по

следующему режиму – нагрев до 500°C в течение 8 часов и выдержка при 500°C в течение 6 часов.

Прокаленный порошок смешивался с раствором изопропоксида титана. Смешивание производилось в специальном боксе в атмосфере инертного газа аргона, с целью избежать преждевременного гидролиза раствора изопропоксида титана (рис. 2).

После окончания взаимодействия компонентов с образованием гелеобразного продукта производилось его окисление на открытом воздухе для гидролиза.

Полученный гель подвергался сушке в течение 24 часов при комнатной температуре и переносился в корундовый тигель. Термообработка продукта в тигле производилась в муфельной печи с нагреванием в течение 8 часов до 400°C и выдержке при ней в течение 6 часов.

Затем осуществлялась операция удаления из продукта ионов кремния, которая производилась в двух вариантах.

По первому варианту осуществлялась обработка продукта 0,1М раствором NaOH, взятом в количестве 200мл. Процесс осуществлялся перемешиванием смеси на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 5 часов. Освобожденный от ионов кремния осадок продукта затем отделялся от раствора силиката натрия на лабораторной центрифуге, после чего он несколько раз промывался дистиллированной водой центрифугированием.

По второму варианту продукт обрабатывался концентрированной плавиковой кислотой. Отделение и промывание осадка с центрифугированием осуществлялось аналогично первому варианту.

Отделенный промытый осадок подвергался сушке в сушильном шкафу при 85°C до получения сыпучего продукта.

Синтезированный титан платиновый катализатор направлялся для испытания каталитических характеристик на установке (рис.6) и газообразные продукты анализировались на газовом хроматографе.

Вариант №2. Как и в случае варианта №1 для установления оптимальной влажности SBA-15 для проведения его реакции с H_2PtCl_6 производилось дозированное увлажнение его водой. Для этого использовался метод увлажнения порошка с помощью капельного введения воды из бюретки аналогичный проведению титрования.

Была взята навеска порошка SBA-15 в количестве 1,0г и из титровальной бюретки при перемешивании постепенно приливалась дистиллированная вода в количестве примерно 5,0 мл, в результате чего образовался раствор геля SBA-15. Таким образом, было определено необходимое количество воды для образования реакционного геля.

Затем навеска 1,0г раствора H_2PtCl_6 [концентрацией 0,5г на 1000см^3] было перенесена в пробирку, в которую было залито 4,0мл дистиллированной воды, в результате чего образовался гель раствора H_2PtCl_6 .

Полученный гель подвергался сушке в сушильном шкафу при температуре 100°C до образования сыпучего порошка. Затем аналогично первому варианту в устройстве Glove box производилось смешивания порошка с изопророксидом титана.

Полученная реакционная смесь извлекалась из устройства Glove box и подвергалась гидролизу в атмосфере воздуха в течение 24 часов.

Продукт после гидролиза устанавливался в тигель, который помещался в муфельную печь для термообработки. Термообработка производилась путем нагревания до 400°C в течение 8 часов и затем производилась изотермическая выдержка в течение 6 часов.

Как и в первом варианте осуществлялось удаление из продукта ионов кремния двумя способами:

А- обработкой 200мл 0,1М раствора NaOH; В- выщелачиванием кремнезема концентрированным раствором HF.

Полученные после удаления кремнезема образцы титанплатинового катализатора подвергались исследованию методом электронной микроскопии и испытанию каталитических свойств.

Вариант №3. В данном варианте синтез производился с участием добавки поливинилпирролидона. Навеска порошка SBA-15 массой 2,0г. подвергалась титрованию дистиллированной водой, которой было затрачено 9,9см³.

Затем 2,0г. сухого порошка SBA-15 смешивались с расчетными количествами воды и раствора H₂PtCl₆.

Расчетное количество воды для реакционной смеси определялось путем вычитания:

$$9,9\text{см}^3_{[\text{растворитель}]} - 4\text{см}^3_{[\text{H}_2\text{PtCl}_6]} = 5,9\text{см}^3_{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Следовательно, составлялась смесь:

$$5,9\text{см}^3_{[\text{H}_2\text{O}]} + 4\text{см}^3_{[\text{H}_2\text{PtCl}_6]}$$

Полученный раствор использовался для титрования 2,0г. SBA-15 до образования геля.

Полученный гель подвергался сушке в сушильном шкафу при 100°C в течение 24 часов, затем прокаливанию в муфельной печи с нагревом до 400°C в течение 8 часов и выдержке при ней в течение 6 часов.

Из полученного продукта, содержавшего 2,0г. SBA-15, была взята навеска массой 0,5г. Pt-SBA-15 для титрования раствором дихлорметана.

По результату титрования было определено количество израсходованного CH₂Cl₂, которое составило 3,25 см³. Для оставшегося количества продукта 1,5г. Pt-SBA-15 методом пропорции установлено, что необходимо добавить 9,75см³ дихлорметана [CH₂Cl₂], что и было осуществлено.

Затем было рассчитано необходимое количество добавки посредника для осуществления закрепления ионов платины на ионах титана. В качестве посредника был использован поливинилпирролидон.

Исходя из того, что 1,5г. Pt-SBA-15 принималось за 100% а концентрация взятого раствора PVP составляет 5%, рассчитана необходимая

масса вводимого PVP. Методом пропорции установлено, что эта масса составляет 0,075г. PVP.

Исходя из проведенного расчета 0,075г. PVP и 9,75см³ CH₂Cl₂ были смешаны и полученный продукт использован для титрования Pt- SBA-15 до состояния геля. Сушка полученного геля производилась в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 24 часов.

Последующие операции производились аналогично вариантам №1 и №2.

Вариант №4. Сначала было рассчитано требуемое количество 40% раствора HF для осуществления удаления ионов кремния из SBA-15-TiO₂.

Составлена пропорция:

1М – 1000мл

X - 200мл

X=0,2М

Затем было определено требуемое количество раствора HF

0,2М x 20г (HF)=4г

Определяем требуемое количество раствора HF

40г – 100г

4г – X

X=10г

Следовательно, для приготовления 200г. разбавленного раствора требуется взять 190 г. H₂O и 10 г. 40% - ного HF.

Затем был приготовлен гель SBA-15-TiO₂. В химическом стакане емкостью 500мл производилось смешивание 10 г. 40%-ного HF, 190 г. дистиллированной воды и SBA-15-TiO₂. Стакан устанавливался на магнитного мешалку, и производилось механическое перемешивание смеси при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем осуществлялась фильтрация через бумажный фильтр на конической воронке. Отделенный осадок на фильтре подвергался сушке в сушильном шкафу при 85°C в течение 24 часов.

Таким образом, был получен нанопористый продукт, содержащий оксид титана.

Для модифицирования поверхности пор титанового носителя ионами платины использовался посредник поливинилпирролидон. Для этого, из образовавшегося количества 0,1г. титансодержащего пористого носителя взята навеска 0,05 г. для титрования метанола.

Методом пропорции, исходя из того, что приняли 0,05 г. TiO_2 за 100%, рассчитывали какое количество платины требуется для модифицирования поверхности TiO_2 и сколько для этого потребуется 5%-ного раствора PVP.

$$\text{A) } 0,05\text{г (TiO}_2) - 100\%$$

$$X_{(\text{Pt})} - 1\% \qquad X=0,0005\text{г (Pt)}$$

$$\text{Б) } 100\text{см}^3 (\text{H}_2\text{PtCl}_6) - 0,5\text{г (Pt)}$$

$$X_{\text{см}^3 (\text{H}_2\text{PtCl}_6)} - 0,0005 (\text{Pt}) \qquad X=0,1 \text{ см}^3 (\text{H}_2\text{PtCl}_6)$$

$$\text{В) } 0,05\text{г (TiO}_2) - 100\%$$

$$X_{(\text{PVP})} - 5\% \qquad X= 0,0025\text{г (PVP)}$$

Таким образом, были установлены требуемые количества реагентов.

Для перевода PVP в раствор использовался растворитель – метанол.

В корундовый тигель емкостью 100мл заливался раствор PVP в метаноле с содержанием 0,0025 г. PVP, затем добавляли 0,1 см^3 раствора гексахлорида платины и 0,05 г. титанового нанопористого носителя.

После тщательного перемешивания смеси тигель устанавливался в сушильный шкаф, и производилась термообработка при 85°C в течение 24 часов. Затем тигель с сухой смесью помещался в муфельную печь и нагревался до 400°C в течение 3 часов, затем производилась изотермическая выдержка также в течение 3 часов. Полученный образец нанопористого титанового носителя, поверхность которого модифицирована платиной, подвергался исследованию методом электронной микроскопии и испытанию каталитических характеристик.

Вариант №5. Данный вариант синтеза отличается от предыдущих тем, что сначала проводится удаление ионов кремния. Для этого было рассчитано требуемое количество 40% раствора HF для удаления ионов кремния из SBA-15-TiO₂.

Составлена пропорция:

1M – 1000мл

X - 200мл

X=0,2M

Затем было определено требуемое количество раствора HF

0,2M x 20г (HF)=4г

Определялось требуемое количество раствора HF

40г – 100г

4г – X

X=10г

Следовательно, для приготовления 200г. разбавленного раствора требуется взять 190 г. H₂O и 10 г. 40%-ного HF.

Затем был приготовлен гель SBA-15-TiO₂. В химическом стакане емкостью 500мл производилось смешивание 10 г. 40%-ного HF, 190 г. дистиллированной воды и SBA-15-TiO₂. Стакан устанавливался на магнитную мешалку, и производилось механическое перемешивание смеси при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего осуществлялась фильтрация через бумажный фильтр на конической воронке. Отделенный осадок на фильтре подвергался сушке в сушильном шкафу при 85°C в течение 24 часов.

Таким образом, был получен нанопористый продукт, состоящий из оксида титана.

Методом пропорции, исходя из того, что приняли 0,05 г. TiO_2 за 100%, рассчитывали количество платины требуемое для модифицирования поверхности TiO_2 .

А) 0,05г (TiO_2) – 100%

$X_{(\text{Pt})}$ - 1%

$X=0,0005\text{г (Pt)}$

Б) $100\text{см}^3 (\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ – 0,5г (Pt)

$X_{\text{см}^3 (\text{H}_2\text{PtCl}_6)}$ – 0,0005 (Pt)

$X=0,1 \text{ см}^3 (\text{H}_2\text{PtCl}_6)$

Таким образом, были установлены требуемые количества реагентов.

В корундовый тигель наливался раствор гексахлорплатиновой кислоты в количестве $0,1 \text{ см}^3$ и добавлялся титановый нанопористый носитель в количестве 0,05 г.

После тщательного перемешивания смеси тигель устанавливался в сушильный шкаф, и производилась термообработка при 85°C в течение 24 часов. Затем тигель с сухой смесью помещался в муфельную печь и нагревался до 400°C в течение 3 часов, а затем производилась изотермическая выдержка в течение 3 часов.

Полученный образец нанопористого титанового носителя поверхность, которого модифицирована платиной, подвергался исследованию методом электронной микроскопии и испытанию каталитических характеристик.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование микроструктур образцов титанплатиновых катализаторов методом электронной микроскопии

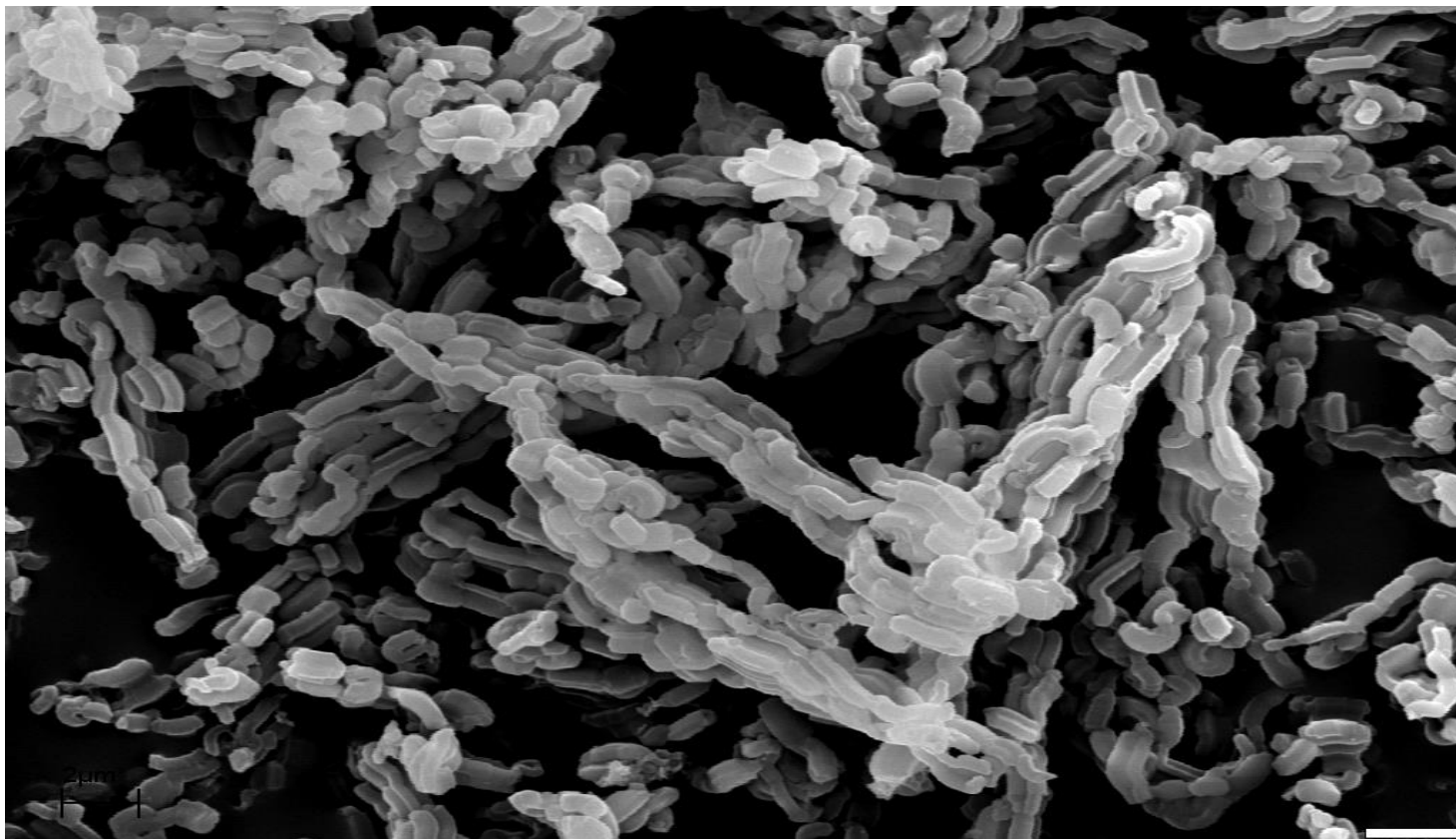
Как уже отмечалось выше, полученные продукты - образцы титанплатиновых катализаторов были исследованы методом электронной микроскопии на трансмиссионном электронном микроскопе марки JEOL 2010F Fas TEM 200 keV FEG HR TEM/STEM.

Пробы исследованных порошков массой 0,05 г. прессовались в специальной пресс - форме с получением образцов в виде дисков, которые устанавливались в специальный держатель, в котором затем вводились в тубус электронного микроскопа для экспозиции электронным пучком.

На рисунках 7-14 представлены электронные микрофотографии промежуточных продуктов и титанплатинового катализатора, полученных различными способами. В каждом случае в микрофотографиях присутствует масштабная линия длиной 100 нм. Как видно из рисунков 10, 11, 14 срез структуры титанплатинового катализатора представляет собой плоскость с регулярной сотовой структурой, представляющей собой сечения каналов правильной гексагональной формы с размером стороны шестиугольника 8нм.

На рис. 7 предствлена микроструктура силикатного мезопористого материала SBA-15 модифицированного ионами платины. Как видно из рисунка, частицы Pt-SBA-15 имеют примерно одинаковую форму и размеры в пределах 0,5 – 2,5мкм, в среднем 1,5мкм.

Рис. 7. Частицы Pt-SBA-15 до удаления ионов кремния

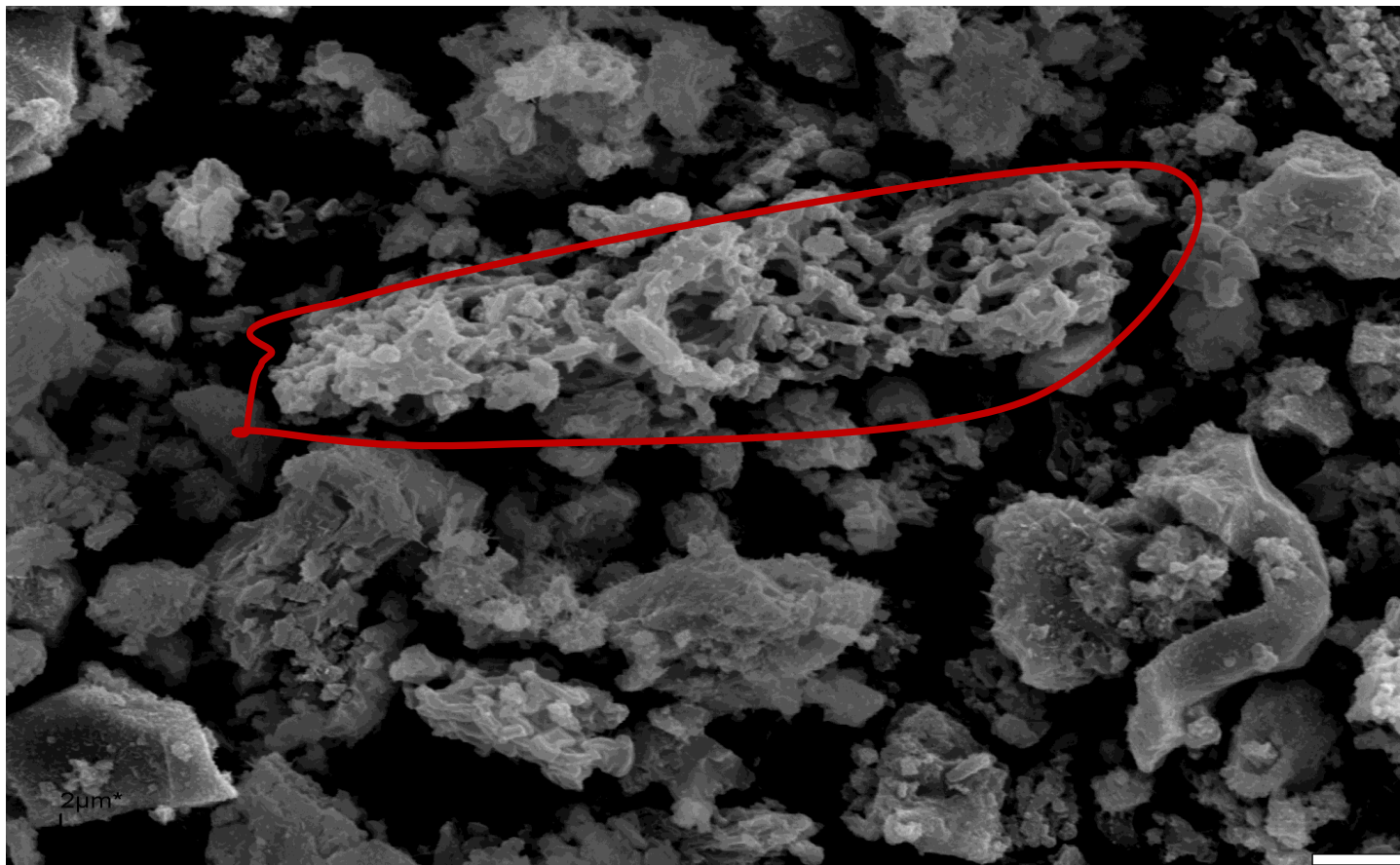


Форма частиц имеет вид эллипсов вытянутых в продольном направлении, при этом отчетливо просматривается закономерный контакт частиц по их краям в продольном направлении. Характерно, что такой контакт приводит к образованию удлиненных цепочек состоящих из 10 и более частиц.

После удаления ионов кремния из Pt-SBA-15 (рис.8) происходит преобразование этих частиц. Они теряют свою округлую эллипсовидную форму, их поверхность содержит, следы эрозии,

просматриваются пустоты и поры, неправильной формы, размеры которых колеблются в пределах 0,1 – 0,5мкм.

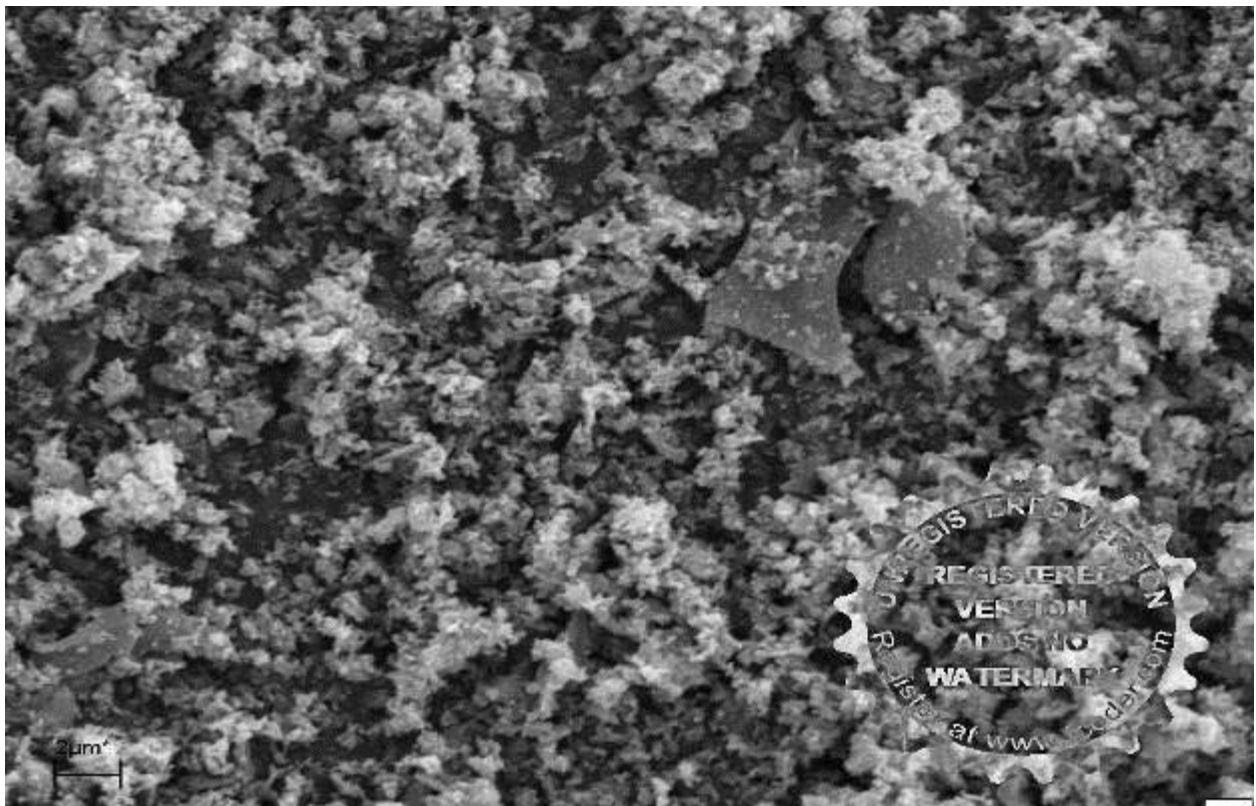
Рис. 8. Частицы Pt-SBA-15 после удаления ионов кремния.



Микрофотограмма синтезированного катализатора, в которой представлена микроструктура продукта синтеза - титанплатинового катализатора после удаления ионов кремния существенно отличается от микрофотограмм исходных продуктов.

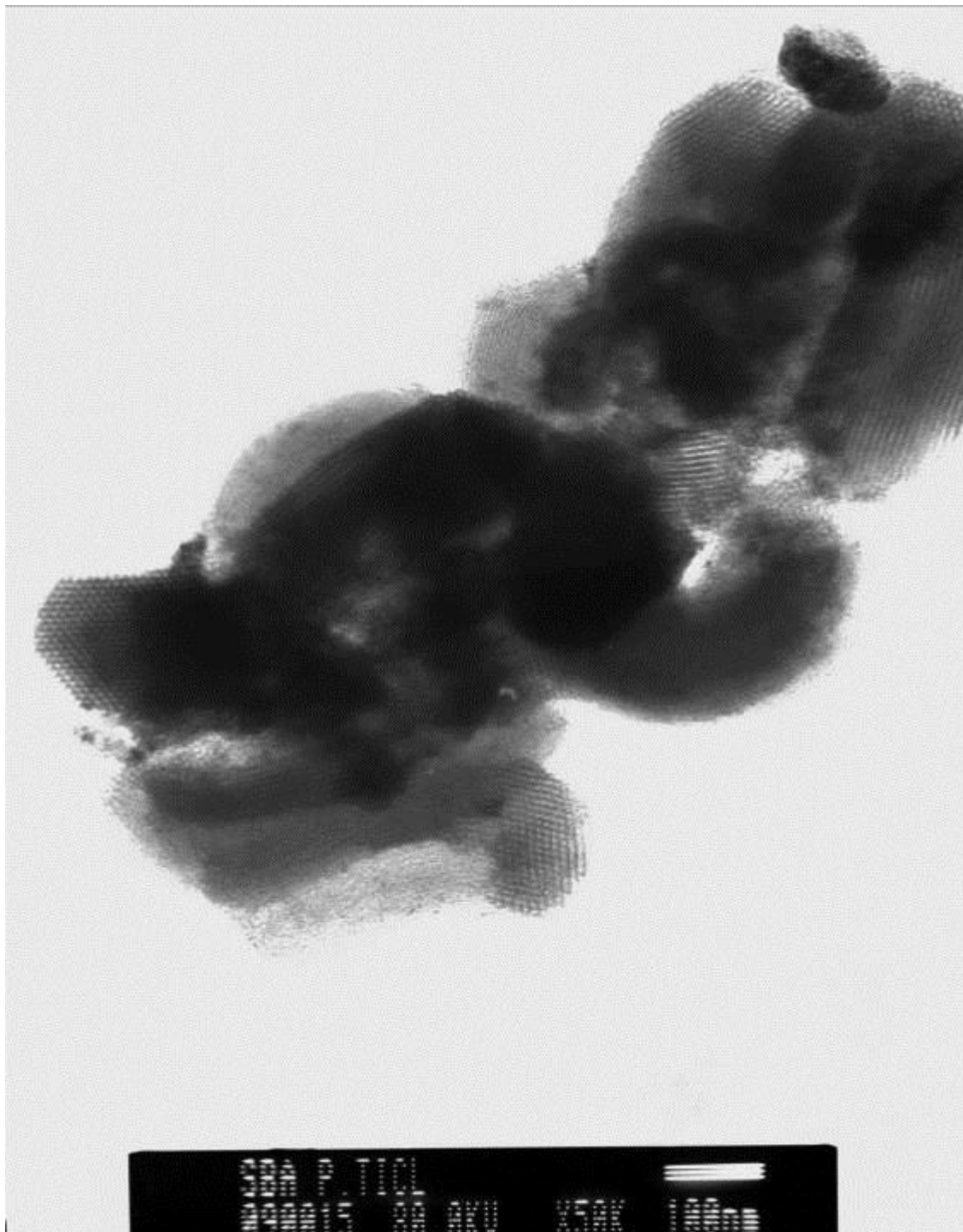
Видна неправильная форма частиц, различных размеров, имеющих угловатые границы. Размеры частиц от 0,2 до 3,0 мкм. Частицы имеют развитую поверхность.

Рис. 9. Частицы $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ после удаления ионов кремния.



На рис. 10 представлена наноструктура продукта – титанплатинового катализатора синтезированного по варианту №1.

Рис. 10. Наноструктуры титанплатинового катализатора синтезированного по варианту №1.



Съемка была осуществлена на трансмиссионном электронном микроскопии.

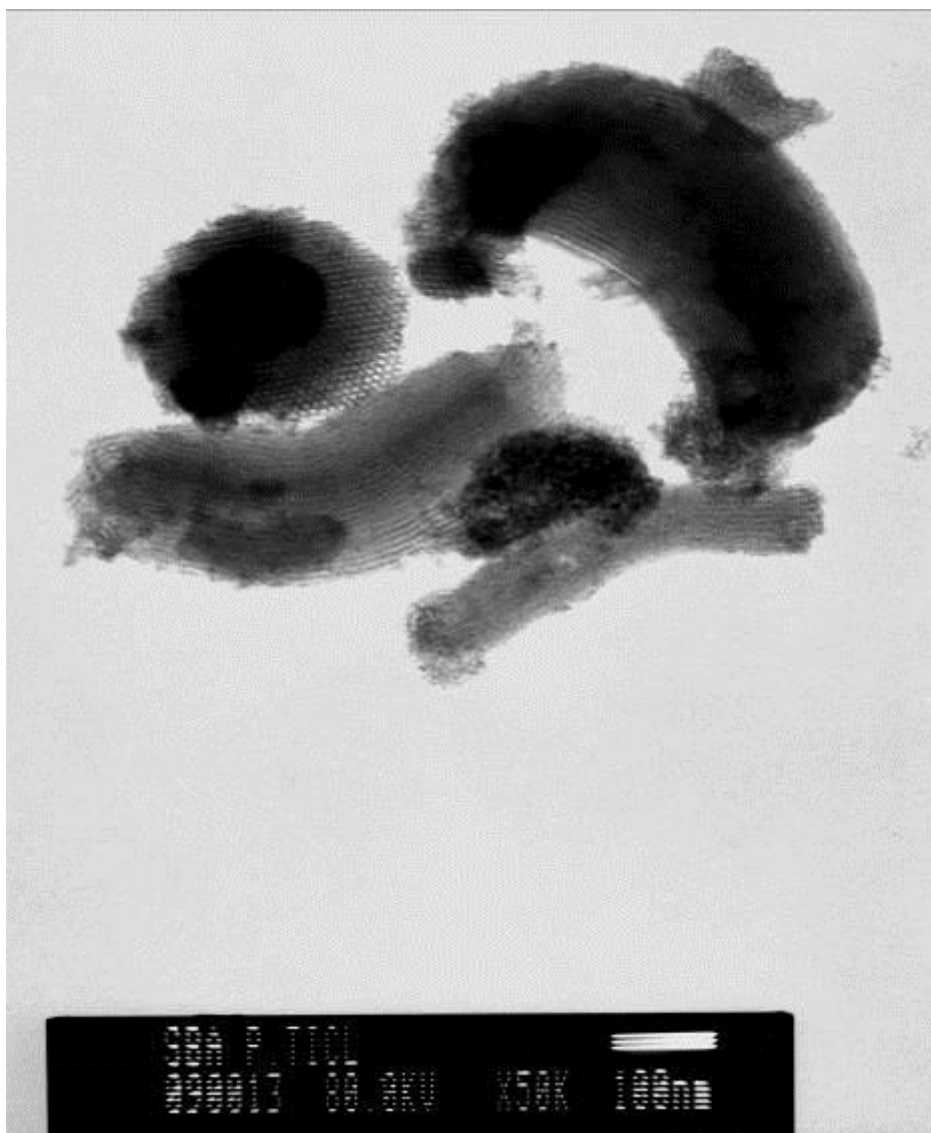
Размеры наночастиц представляются свыше 500нм. и они имеют округлую изогнутую форму.

На отдельных участках частиц отчетливо виден рисунок из вытянутых тонких линий переходящих в сетки. Линии располагаются параллельно друг другу, не пересекаются и согласованно изгибаются соответствии с изгибом самой частицы. Толщина линии ориентировочно 6 – 7нм, и промежуток между линиями имеет размер примерно 7 – 8нм.

Таким образом, установлено образование закономерного расположения линий и сеток, свидетельствующее о наличии определенной наноструктуры.

На рис. 11 представлена наноструктура продукта – титанплатинового катализатора синтезированного по варианту №2.

Рис. 11. Наноструктуры титанплатинового катализатора синтезированного по варианту №2.

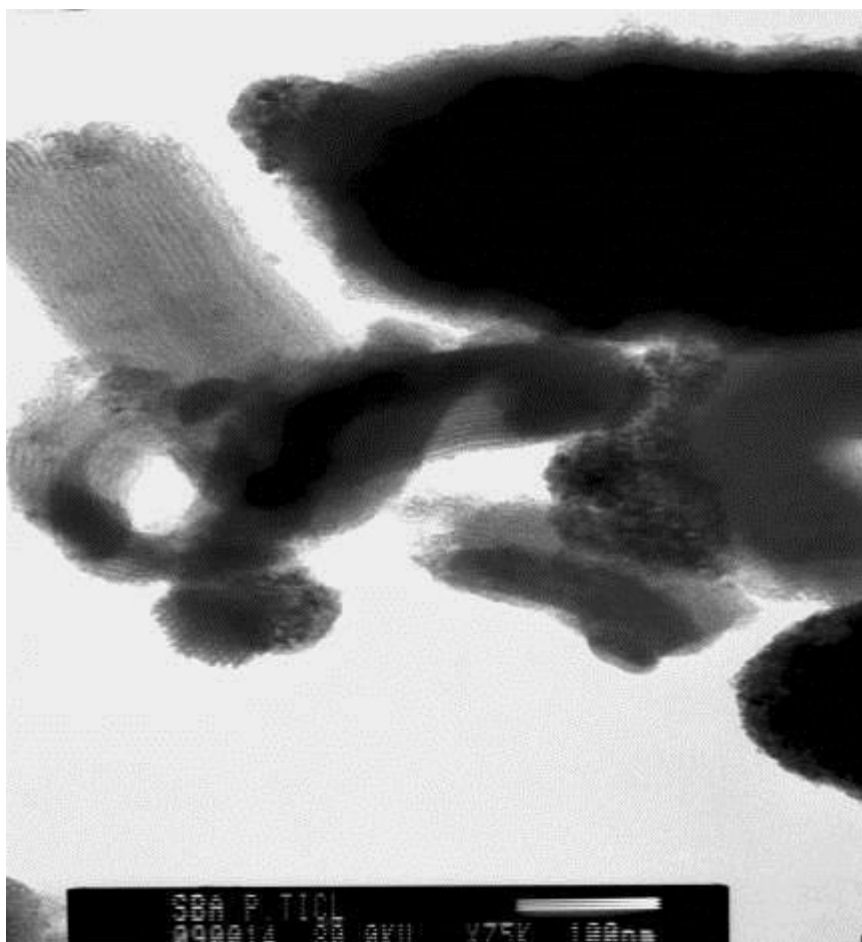


В сравнении с рис. 10, частицы более крупные, более светлые, имеют округлую изогнутую форму. Частица в левом верхнем углу явно имеет рисунок в виде сетки и напоминает сотовую структуру. Очевидно, данная частица ориентирована перпендикулярно относительно других, имеется возможность увидеть поперечный разрез частицы данного продукта. Поперечный разрез имеет форму правильного шестиугольника. В то же время, в совокупности рисунками поверхности соседних частиц, можно концентрировать образование вытянутых в одном направлении каналов, ориентированных в строго одинаковом направлении.

По измерение, осуществленным на основе прилагаемого масштаба [100нм] установленного, что сечения гексагональных каналов имеют размер около 9 – 10нм., а толщина стенок каналов составляет примерно 1,5 – 2,0нм.

Таким образом, установлено образование наноструктуры частиц продукта в виде вытянутых гексагональных каналов.

. Рис. 12. Наноструктуры титанплатинового катализатора синтезированного по варианту №3.

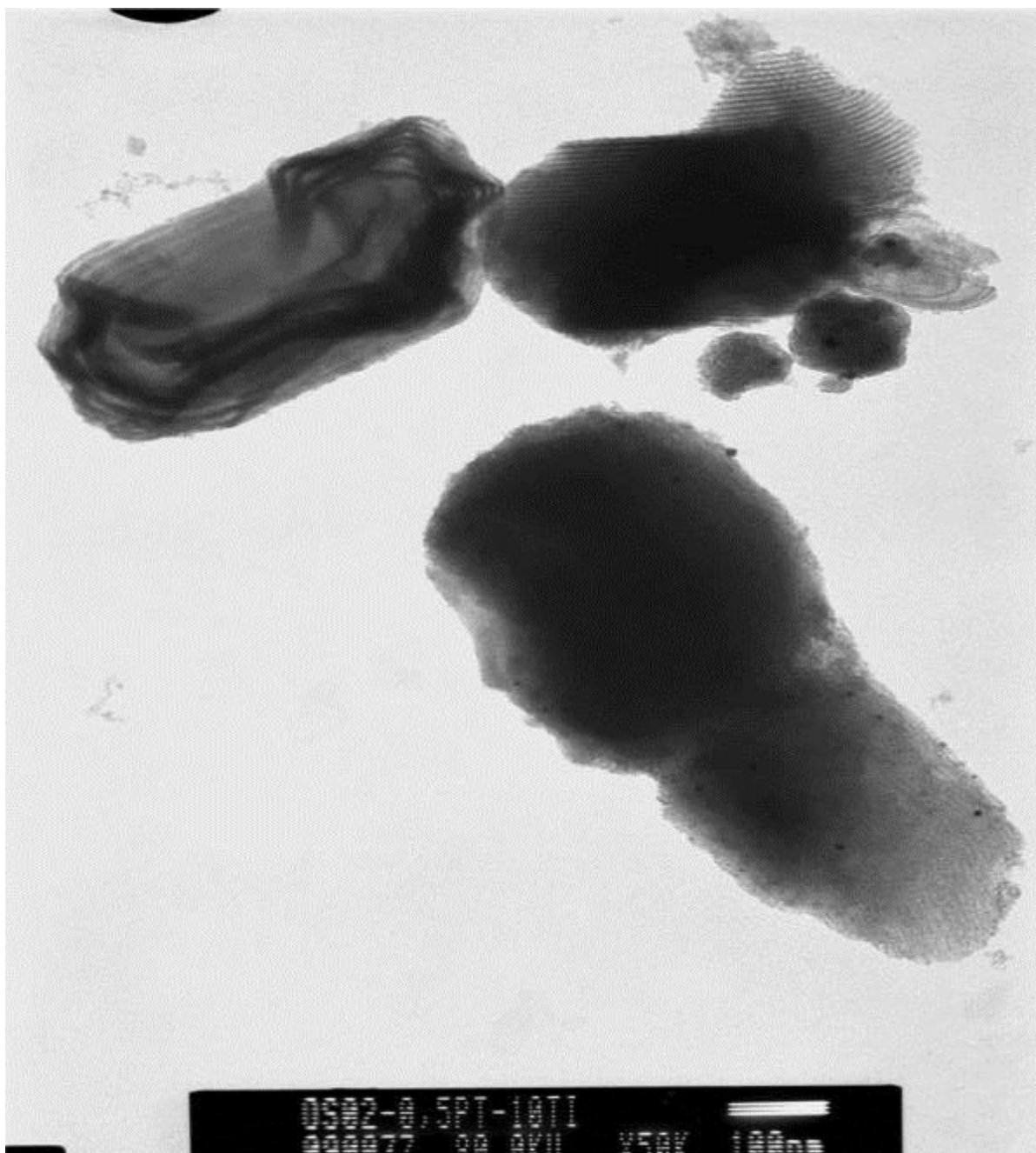


Для образца титанплатинового катализатора полученного по варианту №3 рис. 12 также характерно образование наноразмерных каналов в частицах имеющих плавные изогнутые формы.

Также виден рисунок сотовой структуры по-видимому присущий сечению частицу. Однако, в отличие от образца варианта №2 сечение каналов уже, а стенки каналов более толстые.

На рис. 13 представлены наночастицы продукта-титанплатинового катализатора, полученного по варианту №4.

Рис. 13. Наноструктуры титанплатинового катализатора синтезированного по варианту №4.



В структуре катализатора наночастицы наиболее массивные по сравнению с образцами предыдущих рисунков. Однако видно, что они также обладают характерным видом аналогичным предыдущим структурам. Структура каналов аналогична структуре каналов показанных на рис. 11.

На поверхности частиц, в то же время, отчетливо просматриваются характерные черные точки, представляющие собой частицы, размеры которых находится в пределах 3 – 5нм. На рис. 14 представлены наноструктуры нанопористой матрицы катализатора, полученного по варианту №5, до модифицирования ионами платины.

В данной структуре наиболее отчетливо просматривается сотовый рисунок образца демонстрирующие каналы гексагонального сечения. Причем как видно из фотографии, наночастица может иметь в сечении вид правильного шестиугольника. Обращает внимание пропорциональность размеров частицы. Пользуясь возможностью, были достаточно точно измерены размеры поперечного сечения, как гексагональных каналов, так и самой частицы гексагонального сечения.

Сечение гексагональных каналов составляет ≈ 8 нм., толщина стенок ≈ 4 нм., а стороны шестиугольника имеют средний размер 160 – 170нм.

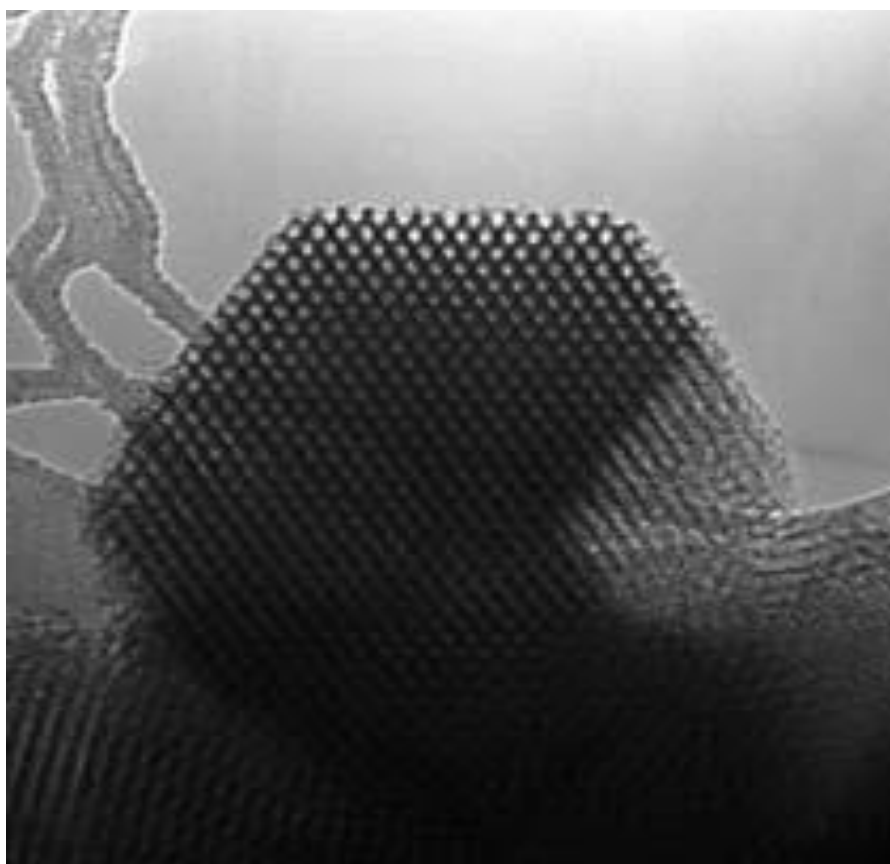
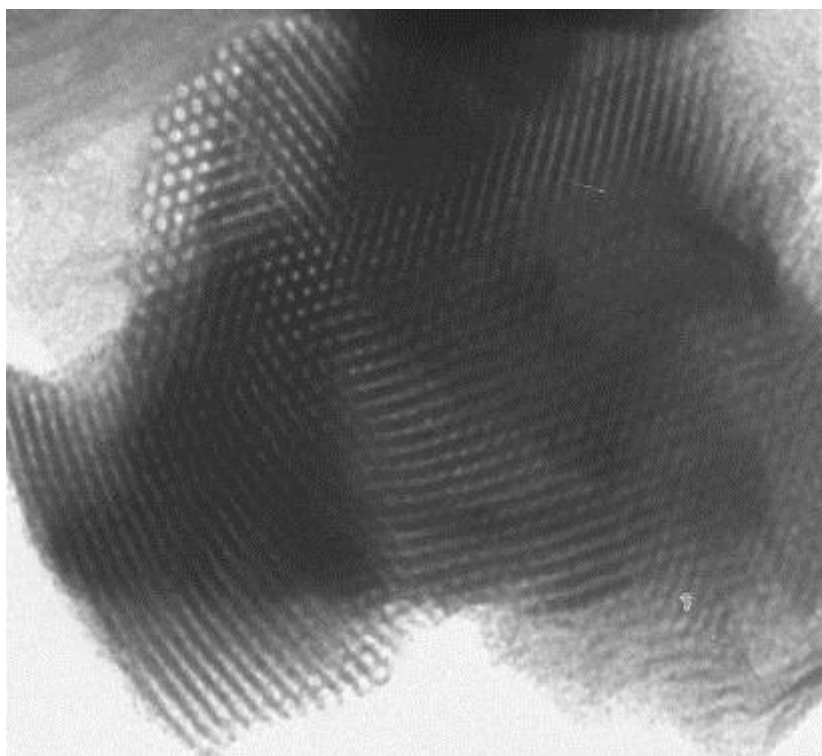
Таким образом установлено, что в отличие от структуры продукта полученного по варианту №4 на структуре продукта по варианту №5 характерной особенностью является большая толщина стенок гексагональных каналов.

На рис. 15 представлена структура частицы продукта полученного по варианту №5 после модифицирования платиной.

Характерной особенностью отличающей структуру этой частицы от предыдущих, является большое количество черных частиц платины находящихся на её поверхности.

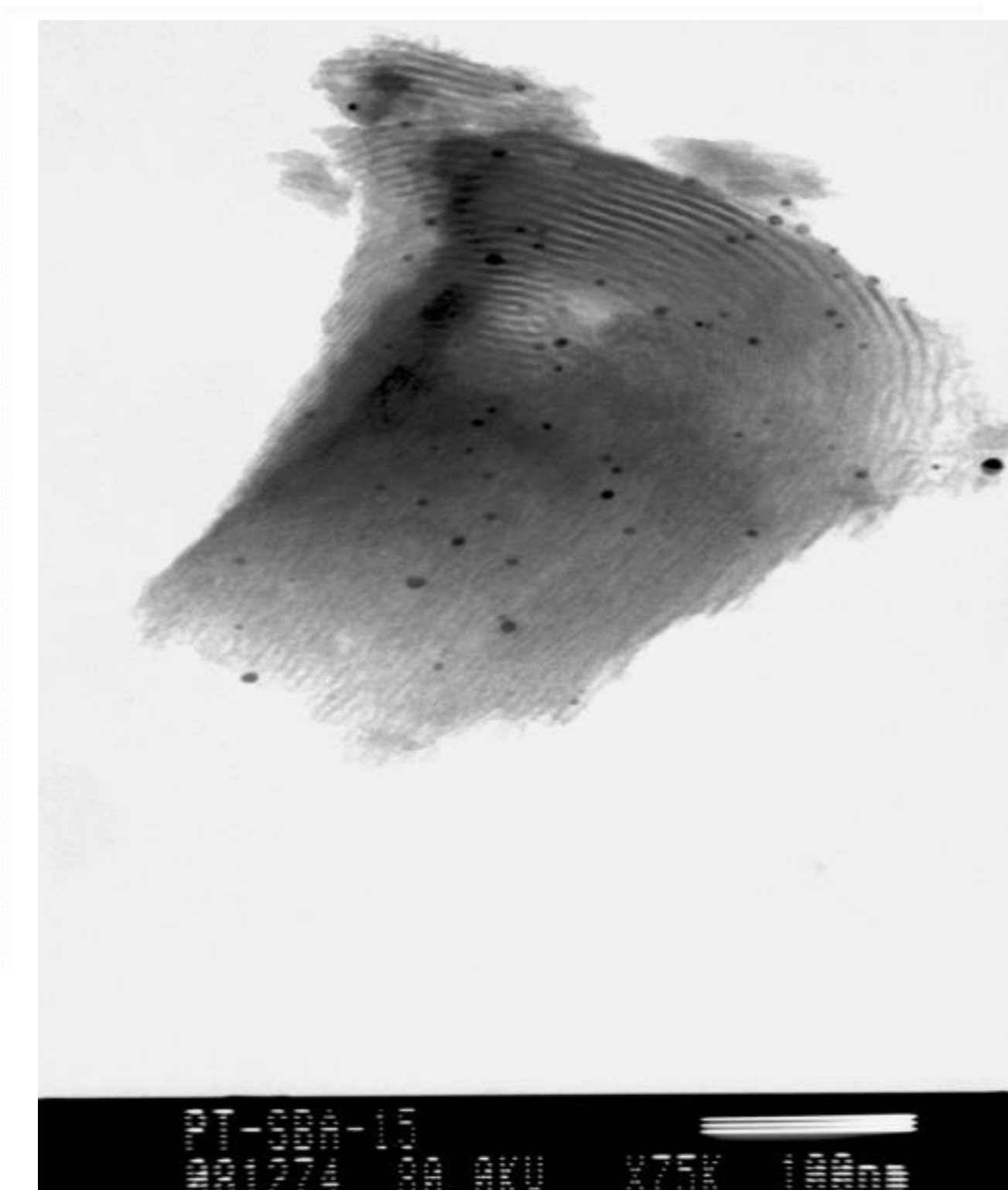
Данной факт свидетельствует о создании в этой наноструктуре наиболее благоприятных условий для вхождения в нее ионов платины.

Рис. 14. Структуры нанопористой матрицы катализатора синтезированной по варианту №5 до модифицирования платиной



Наночастицы платины имеют средние размеры 4 – 5 нм, однако есть частицы, размер которых достигает 7 – 8 нм.

Рис. 15. Наноструктура титанплатинового катализатора синтезированного по варианту №5.



3.2 Испытания каталитических свойств образцов титанплатиновых катализаторов

Для проведения испытаний использовалась установка газовой хроматографии конструкции проф. Marek Łaniecki изготовленная на кафедре кинетики и катализа Познанского Университета имени Адама Мицкевича.

На рис. 5 представлен общий вид установки. Принципиальная схема испытательной установки представлена на рис. 6.

Водород из водородного баллона по медной трубе поступает в термостат (E) в котором регулируется температура водорода 50°C с помощью циркулирующей воды определенной температуры.

Внутри термостата установлен сосуд (D) с толуолом через который барботируется водород с целью получения активной реакционной смеси.

Затем активная смесь водорода с парами толуола нагревается на специальном устройстве с терморегулятором (I) для поддержания заданной температуры.

Нагретая до требуемой температуры активная газовая смесь поступает в стеклянную U – образную трубку (J), в которой находится расширенный канал (K) с перегородкой (L) из спеченного стеклянного порошка, служащей фильтром и основанием. На основания насыпается перемешанная смесь из порошка испытуемого катализатора и фракционированного гранулированного кварцевого наполнителя, имеющего определенный заданный размер частиц и служащего для повышения поверхности контакта испытуемого материала.

U – образная стеклянная трубка помещена в специальный кожух (N), являющийся нагревательной печью, снабженной нагревателем из нихромовой спирали, в которой создается требуемая температура эксперимента. Кожух установлен на механическом устройстве для поднятия и опускания. Для регулирования и уравнивания давления газа и пропускной способности, внутри установки имеется устройство (M) в виде

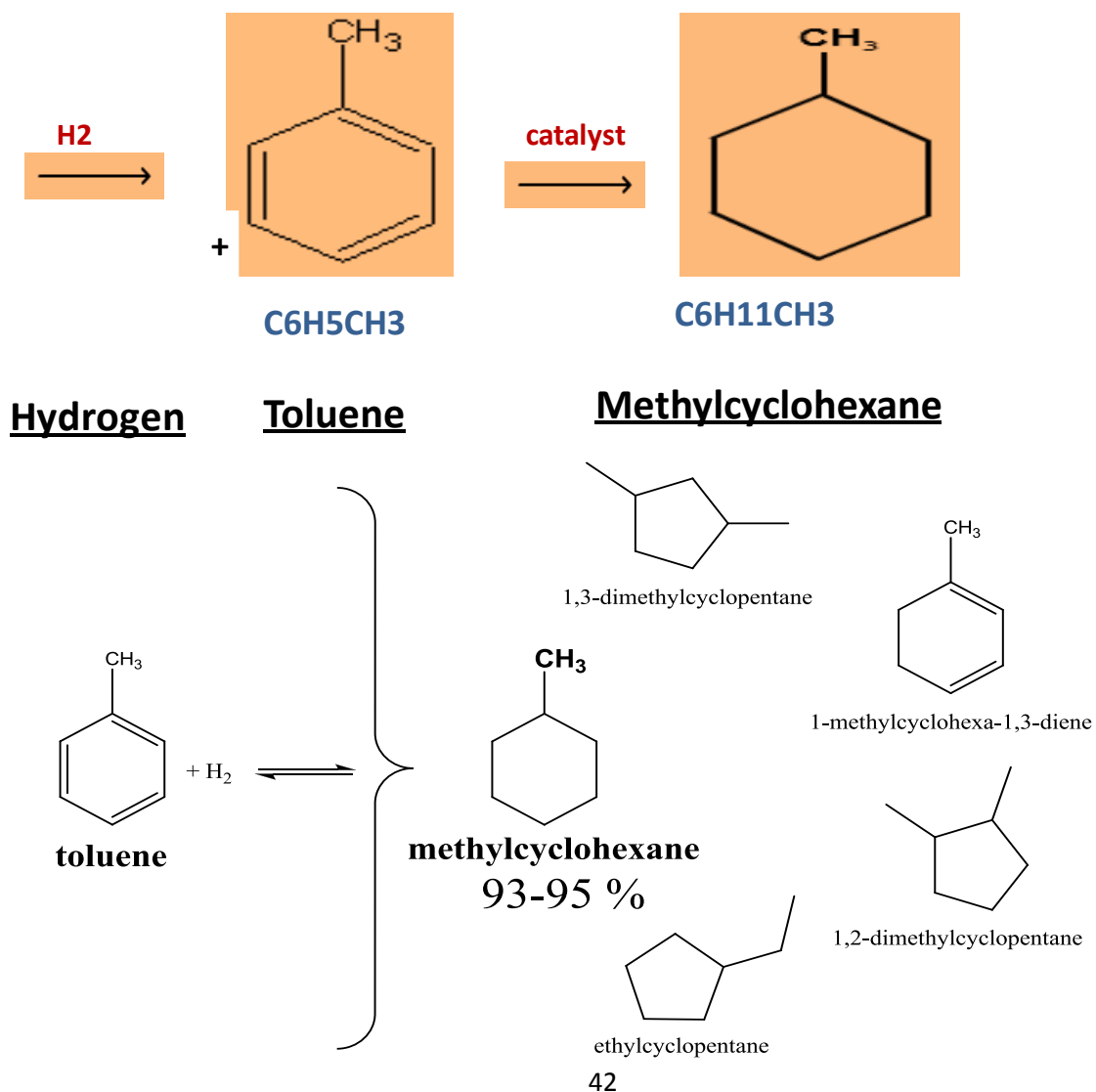
стеклянной трубки с пенистым раствором для визуального контроля за движением газа на выходе.

Прошедший через стадию катализа газ поступает на газовый хроматограф, где производится анализ и последующая идентификация химических соединений через управляющий компьютер.

По всему тракту движения водорода по установке имеются специальные запорные краны для управления параметрами движения газа по системе – a, b, c, d, e, f.

На схеме 1. показана реакция взаимодействия водорода и толуола с образованием, посредством каталитической реакции, продукта – метилциклогексана.

Схема 1. Схема каталитической реакции образования метилциклогексана



3.2. Результаты исследований каталитических характеристик синтезированных катализаторов

При проведении экспериментов по испытанию каталитических характеристик синтезированных продуктов, согласно принятой методики, производилось пятикратное инжектирование водорода в систему при закрытом кране (е) впуска газа в испытательную ячейку.

Продолжительность каждого цикла инжектирования составляла 15 минут и автоматически регулировалась при помощи управляющего компьютера.

Перед началом инжектирования включался терморегулятор (I) для доведения температуры водорода до 328°C, позволяющей иметь температуру водорода на входе в хроматограф 300°C, и поддерживалась при ней в течение всех пяти циклов инжектирования.

Затем, после окончания инжектирования терморегулятором температура водорода опускалась до 189°C, позволяющей поддерживать температуру водорода внутри испытательной ячейки на уровне 175°C.

Затем, до начала испытаний каталитических характеристик испытуемых проб, посредством управляющего компьютера подавалась команда автоматической системе начать деароматизацию толуола посредством открытия крана (е), поддержания температуры 175°C внутри печи – термостата (N) и проведения анализа содержания метилциклогексана газовым хроматографом.

Проведение измерений на установке осуществлялось с учетом различных колебаний параметров, которые происходили в процессе измерения. В связи с этим проводились 7-9 повторов измерений содержания метилциклогексана. Процентное содержание остаточного толуола определялось путем вычитания от 100% установленного процентного содержания метилциклогексана.

Результаты определения каталитической эффективности титанплатинового катализатора с содержанием платины 0,5%, полученного по варианту №1 представлены в таблице 1.

Из данных таблицы следует, что при концентрации платины в катализаторе 0,5 % выход метилциклогексана колеблется в пределах 17,0 – 18,9%. При этом содержание остатка толуола находится в пределах 81,1 – 83,33%. В среднем выход продукта составляет 18,067% при содержании в составе толуола 81,93%.

Результаты экспериментов по определению каталитической активности пробы титанплатинового катализатора с содержанием 0,5% Pt, полученного по варианту №2, приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, эффективность этого катализатора весьма мала. Выход метилциклогексина колеблется в пределах 0,9 – 1,6%, при остаточном содержании толуола 98,4 – 99,1%.

Средний выход продукта составляет 1,275%, при остатке толуола 98,725%.

В таблице 3 представлены результаты определения каталитической активности пробы синтезированного титанплатинового катализатора с содержанием 0,5% платины полученного, с использованием PVP, по варианту №3.

В данном случае выход продукта еще меньше. Содержание метилциклогексана в пределах 0,6 – 0,7% а остаток толуола составляет 99,3 – 99,4%.

Средний выход продукта составляет 0,66%, при остатке толуола 99,34%.

Каталитические характеристики пробы титанплатинового катализатора, синтезированного по варианту №4, содержащего 1,0% Pt представлены в табл. 4. Выход продукта – метилциклогексана находится в пределах 13,3 – 15,7% при остатке толуола 84,3 – 86,7%.

Средний выход продукта - 14,678%, при остатке толуола 85,322%.

Таблица 1. Результаты испытаний титанплатинового катализатора синтезированного
по варианту №1 [16.10.2008]

Время: час/мин	Проба	Инжекция. №	Выход продукта (%)	Остаток толуола(%)
9:00	blank	1	0	100
9:15	blank	2	0	100
9:30	blank	3	0	100
9:45	blank	4	0	100
10:00	blank	5	0	100
10:00	Pt-SBA-15 +TiO ₂	1	17.3	82.7
11:30	Pt-SBA-15 +TiO ₂	2	18.6	81.4
13:00	Pt-SBA-15 +TiO ₂	3	18.9	81.1
14:30	Pt-SBA-15 +TiO ₂	4	18.7	81.3
16:00	Pt-SBA-15 +TiO ₂	5	18.5	81.5
17:30	Pt-SBA-15 +TiO ₂	6	18.3	81.7
19:00	Pt-SBA-15 +TiO ₂	7	17.8	82.2
20:30	Pt-SBA-15 +TiO ₂	8	17.5	82.5
22:00	Pt-SBA-15 +TiO ₂	9	17,0	83,0
Средний показатель	Pt-SBA-15 +TiO ₂		18,06	81,93

Таблица 2. Результаты испытаний титанплатинового катализатора синтезированного
по варианту №2 [5.11.2008]

Время: час/мин	Проба	Инжекция. №	Выход продукта (%)	Остаток толуола(%)
9:00	blank	1	0	100
9:15	blank	2	0	100
9:30	blank	3	0	100
9:45	blank	4	0	100
10:00	sin+Pt-SBA15	1	1.6	98.4
11:30	sin+Pt-SBA15	2	1.6	98.4
13:00	sin+Pt-SBA15	3	1.5	98.5
14:30	sin+Pt-SBA15	4	1.3	98.7
15:00	sin+Pt-SBA15	5	1.2	98.8
16:30	sin+Pt-SBA15	6	1.1	98.9
18:00	sin+Pt-SBA15	7	1.0	99.0
19:30	sin+Pt-SBA15	8	0.9	99.1
Средний показатель	sin+Pt-SBA15		1,27	98,72

Таблица 3. Результаты испытаний титанплатинового катализатора синтезированного
по варианту №3 [11.12.2008]

Время: час/мин	Проба	Инжекция. №	Выход продукта (%)	Остаток толуола(%)
9:00	blank	1	0	100
9:15	blank	2	0	100
9:30	blank	3	0	100
9:45	blank	4	0	100
10:00	Pt+CH ₃ OH	1	0,7	99,3
11:30	Pt+CH ₃ OH	2	0,7	99,3
13:00	Pt+CH ₃ OH	3	0,7	99,3
14:30	Pt+CH ₃ OH	4	0,7	99,3
15:00	Pt+CH ₃ OH	5	0,6	99,4
16:30	Pt+CH ₃ OH	6	0,6	99,4
18:00	Pt+CH ₃ OH	7	0,6	99,4
Средний показатель	Pt+CH ₃ OH		0,65	99,34

Таблица 4. Результаты испытаний титанплатинового катализатора синтезированного
по варианту №4 [27.01.2009]

Время: час/мин	Проба	Инжекция. №	Выход продукта (%)	Остаток толуола(%)
9:00	blank	1	0	100
9:15	blank	2	0	100
9:30	blank	3	0	100
9:45	blank	4	0	100
10:00	Ti+PVP+Pt	1	13,3	86,7
11:30	Ti+PVP+Pt	2	14,9	85,1
13:00	Ti+PVP+Pt	3	13,5	86,5
14:30	Ti+PVP+Pt	4	14,9	85,1
15:00	Ti+PVP+Pt	5	15,2	84,8
16:30	Ti+PVP+Pt	6	14,9	85,1
18:00	Ti+PVP+Pt	7	15,1	84,9
19:30	Ti+PVP+Pt	8	15,7	84,3
21:00	Ti+PVP+Pt	9	14,6	85,4
Средний показатель	Ti+PVP+Pt		14,67	85,32

Таблица 5. Результаты испытаний титанплатинового катализатора синтезированного
по варианту №5 28.01.2009

Время: час/мин	Проба	Инжекция. №	Выход продукта (%)	Остаток толуола(%)
9:00	blank	1	0	100
9:15	blank	2	0	100
9:30	blank	3	0	100
9:45	blank	4	0	100
10:00	Ti+PtwithoutPVP	1	41,7	58,3
11:30	Ti+PtwithoutPVP	2	55,7	44,3
13:00	Ti+PtwithoutPVP	3	55,5	44,5
14:30	Ti+PtwithoutPVP	4	50,3	49,7
15:00	Ti+PtwithoutPVP	5	57,0	43,0
16:30	Ti+PtwithoutPVP	6	57,0	43,0
18:00	Ti+PtwithoutPVP	7	57,0	43,0
19:30	Ti+PtwithoutPVP	8	56,1	43,9
21:00	Ti+PtwithoutPVP	9	56,1	43,9
Средний показатель	Ti+PtwithoutPVP		54,04	49,9

Каталитические характеристики пробы титанплатинового катализатора, полученному по варианту №5, содержащего 1,0% Pt приведены в табл. 5.

У данной пробы выявлены самые высокие содержания продукта катализа – метилцеклогексана. Так, они находятся в интервале 41,7 – 57,0%, при остаточном количестве толуола 43,0 – 58,3%.

Средний выход продукта - 50,3%, при остатке толуола 49,7%.

3.3. Обсуждение полученных результатов.

Таким образом исследована возможность получения нанопористого катализатора для каталитического производства метилциклогексана из толуола. В связи с тем, что синтез данного соединения возможен каталитическим путем на дорогостоящем платиновом катализаторе, была поставлена цель выявить условия получения структуры носителя, в которой сохранялось бы большая поверхность контакта реакционной газовой смеси водорода и толуола с катализатором. При относительно небольшом расходе платины это может быть достигнуто за счёт увеличения её удельной поверхности с помощью методов нанотехнологии, в которых в качестве носителя используется губчатый титан.

Как было отмечено в литературном обзоре и данных наших микроскопических исследований, размеры пор губчатого титана достаточно велики и, по применявшимся до настоящего времени технологиям, для создания большой каталитической поверхности требуется относительно большое количество губчатого титана и дорогостоящей платины. В такой структуре удельная поверхность частиц платины меньше, чем могла бы быть в случае освоения для данной каталитической реакции передовых нанотехнологий, то есть использования наночастиц платины внедренных в нанопористый носитель.

Поэтому была поставлена задача получения такой структуры сквозных пор носителя платины, в которой при большой каталитической поверхности могли бы свободно перемещаться большие объемы реакционной смеси водорода и толуола, осуществляя с большой скоростью каталитическую реакцию синтеза метилциклогексана.

Для решения этой задачи было использовано в качестве первоначальной матрицы-шаблона структуру аморфного мезопористого кремнезема типа SBA-15 частицы, которая обладает нанопористыми протяженными каналами.

Путем взаимодействия с изопропоксидом титана $Ti(i-OC_3H_7)_4$ ставилась задача внедрить ионы титана внутрь наноразмерных каналов SBA-15, создав как бы внутренний «слепок» наноструктурных каналов. Затем было необходимо произвести выщелачивание ионов кремнезема и осуществить модифицирование поверхности образовавшихся наноканалов, стенки которых после прокаливания состояли из оксида титана наночастицами платины.

Для осуществления этой задачи испробованы пять вариантов синтеза наноструктурного титанплатинового катализатора. В этих вариантах, осуществленных на основе SBA-15, изопропоксида титана, гексахлорплатиновой кислоты и вспомогательных реагентов, варьировались последовательность отдельных операций синтеза, а в варианте №4 синтез осуществлялся с использованием поливинилпирролидона, выполнявшего роль темплатанта– вещества, согласно известным литературным данным способствовавшего закреплению наночастиц платины на поверхности наноразмерных каналов.

Анализ результатов исследования полученных наноструктур методом электронной микроскопии высокого разрешения показал, что практически во всех вариантах синтеза образуются наноразмерные протяженные каналы гексагонального сечения. Однако, результаты испытаний их каталитической активности показали существенные различия в количестве образовавшегося в результате каталитической реакции метилциклогексана.

Таким образом, было установлено, что существенное значение имеет закрепление наночастиц платины на поверхности наноканалов оксида титана и достижение требуемой их концентрации на поверхности каналов. Использование поливинилпирролидона в варианте №4 не дало существенного результата.

Было установлено значение последовательности операций синтеза и выявлено важность стадии удаления ионов кремнезема. В варианте №5 оно

было произведено после стадии гидролиза изопророксида титана и последующего прокаливания с образованием наноканалов оксида титана.

При последующей стадии модифицирования гексахлорплатиновой кислотой ионы платины проникли внутрь наноканалов оксида титана, и после прокаливания образовали большое количество платиновых нанокристаллов закрепившихся внутри каналов. Этот факт отчетливо наблюдается на электронно-микроскопических снимках наноструктуры продукта полученного по варианту №5.

В отличие от данной структуры частицы платины не просматриваются на микрофотографиях продуктов полученных по вариантам №1, 2 и 3. Очевидно, в этих случаях синтеза количество ионов платины проникших внутрь наноканалов было недостаточно, либо они не смогли закрепиться на стенках каналов. В результате удельная поверхность платиновых частиц оказалась меньше требуемой, что и сказалось на результатах испытаний каталитической эффективности.

Основное отличие синтезов по этим вариантам состояло в последовательности стадий модифицирования платиной и удаления кремния, которое в данных случаях осуществлялось после модифицирования. Очевидно, в этих случаях ионы платины закреплялись также и на поверхности гексагональных каналов самого SBA-15, а на последующей стадии удаления ионов кремния плавиковой кислотой происходило разрушение его структуры и соответственно удаление платиновых ионов.

Таким образом, установлена оптимальная последовательность стадий синтеза, при котором осуществлялось взаимодействие SBA-15 с изопророксидом титана в инертной среде, затем выщелачивание ионов кремния плавиковой кислотой. На рис. приведена схема получения катализаторов с указанием промежуточных стадий. Как видно из рис. SBA-15 представляет собой протяженные гексагональные каналы. При взаимодействии с $Ti(i-OC_3H_7)_4$, образуется промежуточная структура SBA-

15+ TiO_2 , представляющая собой композицию из гексагонального канала SBA-15, встроенного в него цилиндрического канала оксида титана.

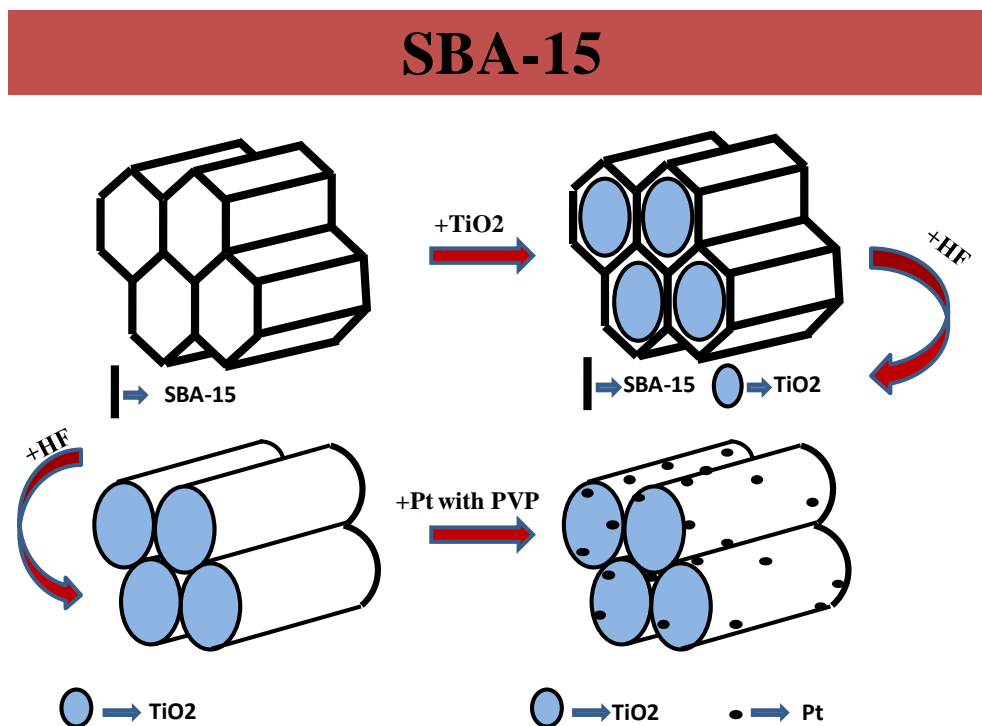
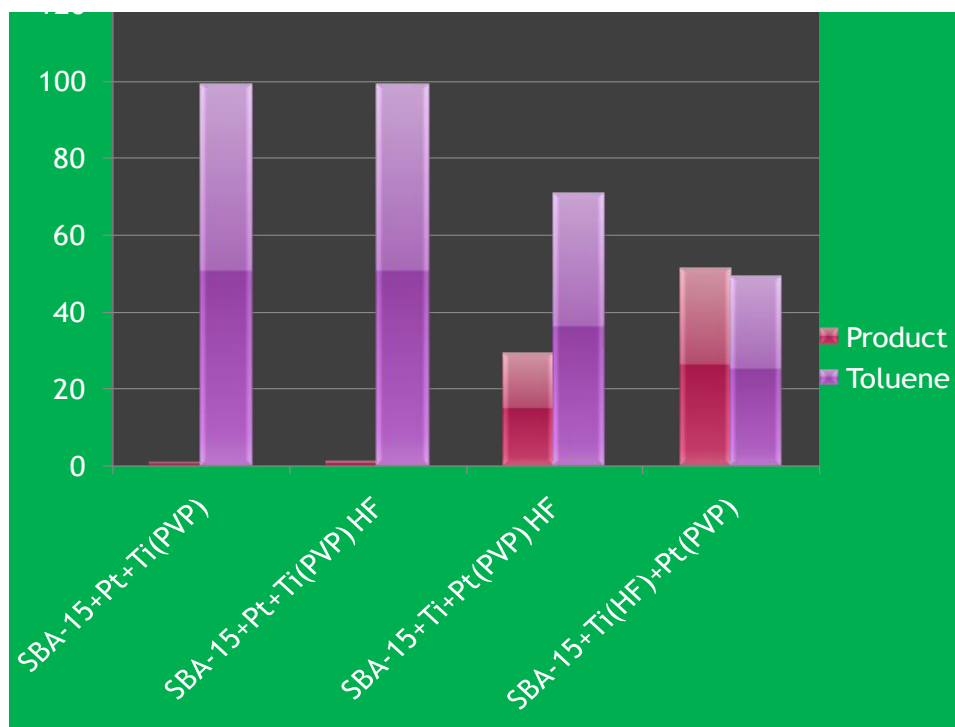


Рис. Содержания метилциклогексана и толуола после каталитического синтеза на катализаторах , полученных по вариантам №1-4.

При добавлении плавиковой кислоты происходит удаление гексагонального каркаса SBA-15 и остаются полые каналы TiO_2 , которые при модификации наночастицами платины с помощью гексахлорплатиновой кислотой с PVP и обжига при температуре 400°C образуется мезопористая наноструктура, состоящая из каналов губчатого титана, на стенках которого осаждаются наночастицы платины.

3.3.1. Каталитическая активность катализаторов

На рис. представлен выход конечного продукта в реакции каталитического синтеза метилциклогексана из толуола на катализаторах, полученных по вариантам №1-4. .



Как видно из рис. синтезированные образцы катализаторов по варианту 1,2 на реакцию образования метилциклогексана из толуола не оказывает каталитического действия. Выход продукта составляет 18 и 1,2% соответственно.

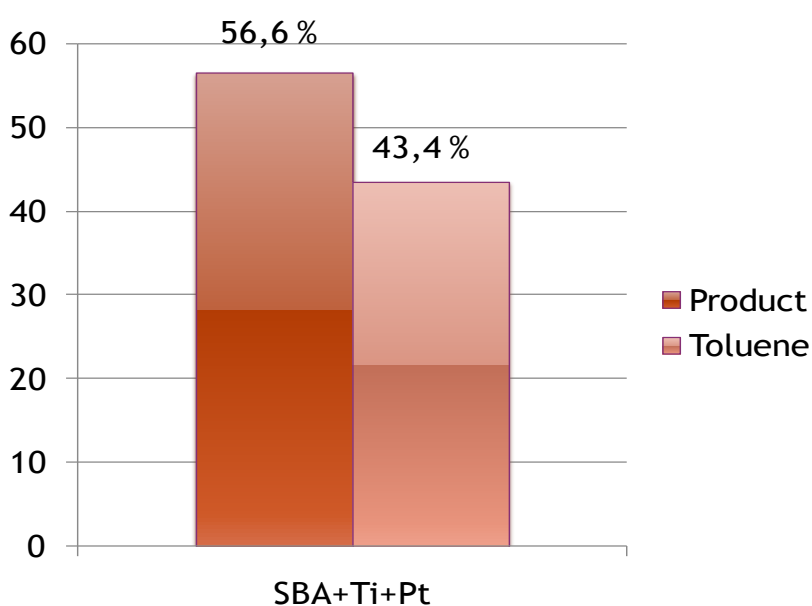


Рис. Содержания метилциклогексана и толуола после каталитического синтеза на катализаторе, полученным по варианту №5

На образцах катализаторов, синтезированных по вариантам 3 и 4 выход конечного продукта заметно возрастает. Наибольшую активность показывает катализатор, синтезированный по варианту 5, с помощью которого достигается выход конечного продукта –метициклогексана 56,6% (рис.).

3.3.2 Сорбционные характеристики катализаторов

Одной из важных характеристик катализаторов на пористых носителях является сорбционные параметры, которые позволяют объяснить механизм каталитического действия и определить факторы, влияющие на их эффективность. На рис. представлены кривые по определению размера пор и их объемного распределения, а также кривые сорбции и десорбции для всех синтезированных образцов катализаторов. Как видно из рис. SBA-15 имеет размер пор 6 нм с общим объемом пор $0,6\text{см}^3/\text{гр}$. Инпрегнированный платиной образец SBA-15 имеет размер пор 5 нм и объемом пор $0,5\text{ см}^3/\text{гр}$. Соответственно сорбционная емкость этих образцов составляет $600\text{ см}^3/\text{гр}$. и $500\text{ см}^3/\text{гр}$.

Рис. Сорбционные характеристики исходной и Pt – модифицированной форм адсорбента SBA-15.

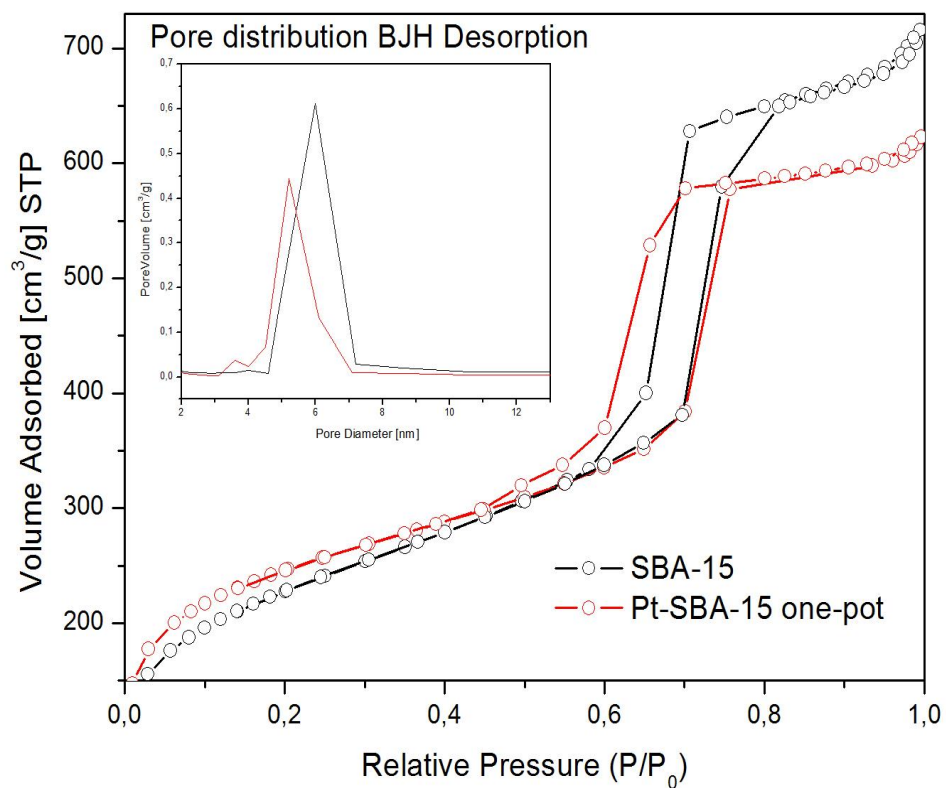
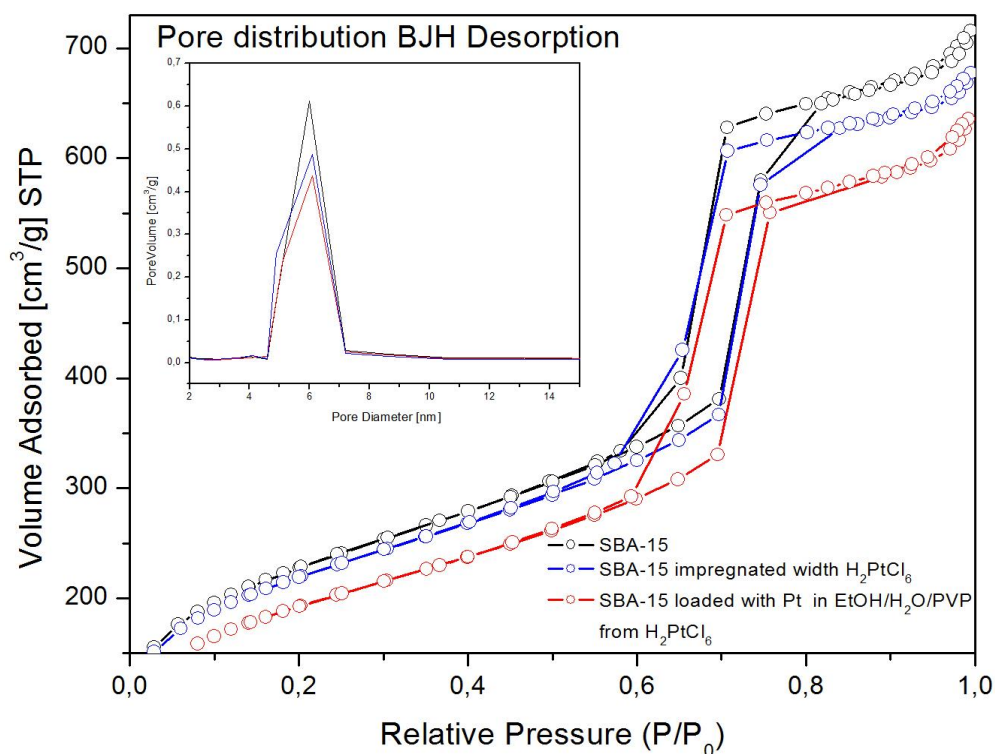


Рис. 8. Сорбционные характеристики форм адсорбента SBA-15: исходной и модифицированных платиной в разных режимах.



Заключение

В результате проведенной работы по литературным источникам собрана и проанализирована информация о современных методах синтеза и исследования нанопористых катализаторов, активными центрами которых являются наночастицы обладающие большой удельной поверхностью каталитического контакта.

Проведено экспериментальное исследование по получению титанплатинового катализатора для синтеза метилциклогексана из газовой смеси водорода и толуола.

По результатам синтеза по пяти вариантам и испытания каталитической эффективности полученных образцов катализаторов по количеству образовавшегося конечного продукта, установлен оптимальный способ приготовления нанопористого титанплатинового катализатора для производства метилциклогексана.

Проведенная экспериментальная работа открывает возможности осуществления перспективных исследований и разработок в направлении синтеза катализаторов на основе мезопористого кремнезема различных нанопористых, активными центрами которых могут являться располагающиеся внутри наноструктурных пор-каналов нанокристаллы различных редких и благородных металлов. Освоение технологий их получения из местных сырьевых источников откроет широкие возможности применения в интенсивно развивающихся химической и нефтехимической отраслях промышленности Узбекистана.

Выводы

1. Установлен оптимальный способ синтеза титанплатиновых катализаторов на основе нанопористых структур изопророксида титана, с использованием синтезированного мезопористого кремнезема марки SBA-15, поливинилпирролидона, гексахлорида платины, тетраэтилоксисилана и других вспомогательных реагентов.

2. Осуществлен предварительный синтез нанопористой силикатной матрицы при последовательном растворении в воде полиэтиленгликоля 123, добавлением в раствор цетилтриаммонийбромида и раствора гексахлорплатиновой кислоты и определены условия (рН-среды, последовательность стадий и температура прокалки).

3. Показано что наилучшие показатели каталитической активности получены при синтезе катализатора с использования посредника–раствора поливинилпирролидона, за счет непосредственного взаимодействия раствора гексахлорплатиновой кислоты с нанопористым титановым носителем при 85°C в течение 24 часов с последующим прокаливанием при 400°C.

4. Исследована каталитическая способность синтезированных образцов нанопористых титанплатиновых катализаторов. По количеству метилциклогексана, образовавшегося при взаимодействии активной смеси толуолам и водорода с образцами титанплатиновых катализаторов и остаточному содержанию толуола, устанавливаются их каталитическая эффективность:

Установлены средние содержания продуктов катализа в пяти сериях из 7 – 9 определений в каждой серии (метилциклогексан / толуол, %):

1-й вариант – 18,06% / 81,93%;

2-й вариант – 1,27% / 98,72%;

3-й вариант – 0,65% / 99,34%;

4-й вариант – 14,67% / 85,32%;

5-й вариант – 54,04% / 49,9%.

Выявлено, что наиболее эффективным способом синтеза титанплатинового катализатора среди примененных методов является вариант №5.

5. Методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии исследованы промежуточные продукты синтеза и образцы конечных продуктов – нанопористых титанплатиновых катализаторов.

Выявлено образование наноразмерных протяженных каналов, поверхности которых, в зависимости от способа синтеза, модифицированы разными количествами наночастиц платины. Показано, что сечения каналов имеют правильную гексагональную форму и для разных вариантов синтеза они отличаются размерами поперечного сечения: от 6 – 7 нм до 9 – 10 нм, при этом толщина стенок каналов варьируется от 1,5 – 2,0 нм до 4,0 нм.

6. Установлено, что образец титанплатинового катализатора, синтезированный оптимальными параметрами, представлен частицами, размеры которых в трех измерениях составляют несколько сотен нанометров. Наноструктуры этих частиц представляют совокупность простирающихся в одном направлении гексагональных каналов с поперечным сечением $\approx 8,0$ нм, при толщине стенок $\approx 4,0$ нм; наблюдаемые размеры наночастиц платины имеют средние размеры $\approx 4 - 5$ нм, и достигает величины 7 – 8 нм.

Список использованной литературы

1. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Nature (London) 1992, 359, 710-712.
2. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K.D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W., J Am. Chem.Soc. 1992, 114, 10834-10843.
3. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Frederickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Science (Washington, D. C.) 1998, 279, 548-552.
4. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., J. Am. Chem.S OC. 1998, 120, 6024-6036.
5. Yang, P.; Deng, T.; Zhao, D.; Feng, P.; Pine, D.; Chmelka, B. F.; Whitesides, G. M.; Stucky, G. D., Science (Washington, D. C.) 1998, 282, 2244-2247.
6. Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, E. F.; Stucky, G. D., Nature (London) 1998, 396, 152-155.
7. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J., Science (Washington, D. C.) 1995, 269, 1242- 1 244.
8. Ciesla, U.; Schuth, F., Micropor. Mesopor. Mater. 1999, 27, 13 1-149.
9. Huh, S.; Wiench, J. W.; Yoo, S.-C.; Pruski, M.; Lin, V. S. Y., Chem. Mater. 2003, 15, 4247-4256.
10. Huh, S.; Wiench, J. W.; Trewyn, B. G.; Song, S.; Pruski, M.; Lin, V. S. Y., Chem. Commun. 2003, 2364-2365.
11. Huh, S.; Chen, H.-T.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Lin, V. S. Y., J. Am. Chem. SOC. 2004, 126, 1010-1011.
12. Tanev, P. T.; Chibwe, M.; Pinnavaia, T. J., Nature (London) 1994, 368, 321-323. Xia, Y.; Mokaya, R., Angew. Chem, Int. Ed. 2003, 42, 2639-2644.
13. Lai, C.-Y.; Trewyn, B. G.; Jefthinija, D. M.; Jefthinija, R.; Xu, S.; Jefthinija, S.; Lin, V.S. Y., J. Am, Chem. SOC. 2003, 125, 4451-4459.
14. Han, Y.-J.; Stucky, G. D.; Butler, A., J Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9897-9898. Lei, C.; Shin, Y.; Liu, J.; Ackerman Eric, J., J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 11242-11243.

15. Fan, J.; Yu, C.; Gao, F.; Lei, J.; Tim, B.; Wang, L.; Luo, Q.; Tu, B.; Zhou, W.; Zhao, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3146-3150.
16. Yoshitake, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T., *Chem. Mater.* 2003, 15, 1713-1721.
17. Yoshitake, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T., *Chem. Mater.* 2002, 14, 4603-4610.
18. Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Rim, A. Y.; Li, U. S.; Kemner, K. M., *Science* (Washington, D. C.) 1997, 276, 923-926.
19. Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M., *Adv. Mater.* 2001, 13, 677-681.
20. Lee, J.-S.; Joo, S. H.; Ryoo, R., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 1156-1157.
21. Joo, S. H.; Choi, S. J.; Oh, I.; Kwak, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Ryoo, R., *Nature* (London) 2001, 414, 169-172.
22. Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A., *Nature* [London] 1999, 402, 867-871.
23. Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O., *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9611-9614.
24. Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A., *Chem. Mater.* 1999, 11, 3302-3308.
25. Kapoor, M. P.; Yang, Q.; Hagak, S., *Chem. Mater.* 2004, 16, 1209 - 1213.
26. Landslaon, K.; Hatton Benjamin, D.; Perovic Doug, D.; Ozin Geoffrey, A., *Science* (Washington, D. C.) 2003, 302, 266-269.
27. Temtsin, G.; Asefa, T.; Bittner, S.; Ozin, G. A., *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 3202-3206.
28. Inagaki, S.; Guan, S.; Ohsuna, T.; Terasaki, O., *Nature* (London) 2002, 416, 304-307.
29. Kapoor Mahendra, P.; Yang, Q.; Inagaki, S., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 15176 - 15177.
30. Yang, Q.; Kapoor Mahendra, P.; Inagaki, S., *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 9694 - 9695.
31. Zhou, Z.; Bao, X.; Zhao, X. S., *Chem. Commun.* 2004, 1376-1377.

32. Burleigh, M. C.; Markowitz, M. A.; Spector, M. S.; Gaber, B. P., *Chern. Mater.* 2001, 13, 4760-4766.
33. Lu, Y.; Ganguli, R.; Drewien, C. A.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J.; Gong, W.; Guo, Y.; Soyez, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, J. I., *Nature (London)* 1997, 389, 364-368.
34. Lu, Y.; Ymg, Y.; Sellinger, A.; Lu, M.; Huang, J.; Fan, H.; Haddad, R.; Lopez, G.; Burns, A. R.; Sasaki, D. Y.; Shelnutt, J.; Brinker, C. J., *Nature (London)* 2001, 410, 913-917.
35. Pai, R. A.; Humayun, R.; Schulberg, M. T.; Sengupta, A.; Sun, J.-N.; Watkins, J. J., *Science [Washington, D.C.]* 2004, 303, 507-511.
36. Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C., *Adv. Mater.* 2000, 12, 1403-1419.
37. Limy M. H.; Stein, A., *Chem. Mater.* 1999, 11, 3285-3295.
38. Mann, S.; Ozin, G., *Nature (London)* 1996, 382, 313-318.
39. Geus, J. W.; van Ween, J. A. R. *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*; Moulijn, J. A., van Leeuwen, P. W. N. M., van Santen, R. A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1993; Chapter 9.
40. Yang, H.; Coombs, N.; Ozin, G. A., *Nature (London)* 1997, 386, 692-695.
41. Ozin, G. A., *Chern. Commun.* 2000, 419-432.
42. Lin, H.-P.; Mou, C.-Y., *Science (Washington, D. C.)* 1996, 273, 765-768.
43. Schmidt-Winkel, P.; Yang, P.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Adv. Mater.* 1999, 11, 303-307.
44. Shio, S.; Kimura, A.; Yamaguchi, M.; Yoshida, K.; Kuroda, K., *Chem. Commun.* 1998, 2461-2462.
45. Davis, S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. H.; Mann, S., *Nature (London)* 1997, 385, 420-423.
46. Miyata, H.; Kuroda, K., *Adv. Mater.* 2001, 13, 558-561.
47. Kim, S. S.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J., *Science (Washington, D. C.)* 1998, 282,

1302- 1305.

48. Mokaya, R., Chem. Commun. 2001, 933-934.

49. Lu, Y.; Fan, H.; Stump, A.; Ward, T. E.; Rieker, T.; Brinker, C. J., Nature (London) 1999, 398, 223 - 226.

50. Che, S.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Tatsumi, T., Nature (London) 2004, 429, 281-284.

51. Etienne, M.; Lebeau, B.; Walcarius, A., New J. Chem. 2002, 26, 384-386.

52. Stoeber, W.; Fink, A.; Bohn, E., 3. Colloid Interface Sci. 1963, 26, 62-69.

53. Gnren, M.; Lauer, I.; Unger, K. K., Adv. Mater. 1997, 9, 254-257.

54. Schumacher, K.; Du Fresne von Hohenesche, C.; Unger, K. K.; Ulrich, R.; Du Chesne, A.; Wiesner, U.; Spiess, H. W., Adv. Mater. 1999, 11, 1194-1198.

55. Pauwels, B.; Van Tendeloo, G.; Thoelen, C.; Van Rhijn, W.; Jacobs, P. A., Adv.Mater. 2001, 13, 1317-1320.

56. Sadasivan, S.; Khushalani, D.; Mann, S., J Mater. Chem. 2003, 13, 1023-1029.

57. Fowler, C. E.; Khushalani, D.; Lebeau, B.; Mann, S., Adv. Mater. 2001, 13, 649-652.

58. Che, S.; Garcia-Bennett, A. E.; Liu, X.; Hodgkins, R. P.; Wright, P. A.; Zhao, D.;Terasaki, O.; Tatsumi, T., Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 3930-3934.

59. Cai, Q.; Luo, Z.-S.; Pang, W.-Q.; Fan, Y.-W.; Chen, X.-H.; Cui, F.-Z., Chem. Mater.2001,13,258-263.

60. Clark, J. H., Acc. Chem. Res. 2002, 35, 791-797.13

61. Kageyama, K.; Tamazawa, J.4.; Aida, T., Science (Washington, D. C.) 1999, 285, 2113-2115.

62. Wu, C. G.; Bein, T., Science [Washington, D. C.] 1994,264, 1757-1759.

63. Wu, C.-G.; Bein, T., Science (Washington, D. C.) 1994, 266, 1013-1015.

64. McKittrick, M. W.; Jones, C. W., J. Am. Chem. SOC.20 04, 126, 3052-3053.

65. Yu, K.; McKittrick, M. W.; Jones, C. W., *Organometallics* 2004, 23, 4089-4096.
66. Zhang, Q.; Ariga, K.; Okabe, A.; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 988-989
67. J. Yuan and A. M. Shiller "Determination of subnanomolar levels of hydrogen peroxide in seawater by reagent-injection chemiluminescence detection," *Analytical Chemistry*, vol. 71, no. 10, pp. 1975-1980, 1999.
68. E. C. Hurdis and H. Romeyn Jr., "Accuracy of determination of hydrogen peroxide by cerate oxidimetry," *Analytical Chemistry*, vol. 26, no. 2, pp. 320-325, 1954.
69. L.-S. Zhang and G. T. F. Wong, "Optimal conditions and sample storage for the determination of H₂O₂ in marine waters by the scopoletin-horseradish peroxidase fluorometric method," *Talanta*, vol. 48, no. 5, pp. 1031-1038, 1999.
70. S. S. Razola, E. Aktas, J.-C. Viré, and J.-M. Kauffmann, "Reagentless enzyme electrode based on phenothiazine mediation of horseradish peroxidase for subnanomolar hydrogen peroxide determination," *Analyst*, vol. 125, no. 1, pp. 79-85, 2000.
71. J. Yu and H. Ju, "Amperometric biosensor for hydrogen peroxide based on hemoglobin entrapped in titania sol-gel film," *Analytica Chimica Acta*, vol. 486, no. 2, pp. 209-216, 2003.
72. E. Ferapontova and L. Gorton, "Bioelectrocatalytical detection of H₂O₂ with different forms of horseradish peroxidase directly adsorbed at polycrystalline silver and gold," *Electroanalysis*, vol. 15, no. 5-6, pp. 484-491, 2003.
73. N. Kometani, M. Tsubonishi, T. Fujita, K. Asami, and Y. Yonezawa, "Preparation and optical absorption spectra of dye-coated Au, Ag, and Au/Ag colloidal nanoparticles in aqueous solutions and in alternate assemblies," *Langmuir*, vol. 17, no. 3, pp. 578-580, 2001.
74. J. Zhu, Z. Kónya, V. F. Puentes, et al., "Encapsulation of metal [Au, Ag, Pt] nanoparticles into the mesoporous SBA-15 structure," *Langmuir*, vol. 19, no. 10, pp. 4396-4401, 2003.
75. F. Gao, Q. Lu, X. Liu, Y. Yan, and D. Zhao, "Controlled synthesis of semiconductor PbS nanocrystals and nanowires inside mesoporous silica SBA-15 phase," *Nano Letters*, vol. 1, no. 12, pp. 743-748, 2001.

76. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Mass, USA, 1978.
77. J.-J. Yu, S. Lu, J.-W. Li, F.-Q. Zhao, and B.-Z. Zeng, "Characterization of gold nanoparticles electrochemically deposited on amine-functionalized mesoporous silica films and electrocatalytic oxidation of glucose," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 11, no. 9, pp. 1211-1219, 2007.
78. A. Burneau, O. Barrès, J. P. Gallas, and J. C. Lavalley, "Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water," *Langmuir*, vol. 6, no. 8, pp. 1364-1372, 1990.
79. J. P. Gallas, J. C. Lavalley, A. Burneau, and O. Barres, "Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 4. Infrared study of dehydroxylation by thermal treatments," *Langmuir*, vol. 7, no. 6, pp. 1235-1240, 1991.
80. E. F. Vansant, P. Der Voort, K. C. Vrancken, et al., *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 1995.
81. X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K.M. Kemner, "Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports," *Science*, vol. 276, no. 5314, pp. 923-926, 1997.
82. Y. Wei, J. Xu, Q. Feng, H. Dong, and M. Lin, "Encapsulation of enzymes in mesoporous host materials via the nonsurfactant-templated sol-gel process," *Materials Letters*, vol. 44, no. 1, pp. 6-11, 2000.
83. S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, and J.-P. Boilot, "Silver nanoparticle growth in 3D-hexagonal mesoporous silica films," *Chemical Communications*, vol. 9, no. 3, pp. 360-361, 2003.
84. M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, and L. Vasanelli, "Sol-gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ thin films," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 10, pp. 2385-2393, 2000.
85. A. C. Patel, S. Li, C. Wang, W. Zhang, and Y. Wei, "Electrospinning of porous silica nanofibers containing silver nanoparticles for catalytic applications," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 6, pp. 1231-1238, 2007.
86. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredricson G.H., Chmelka B.F., Stucky J.D. // *Science*. 1998. V. 279. P. 548.

87. Luan Z., Hartmann M., Zhao D., Zhou W., Kevan L. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 1621.
88. Zeng S., Blanchard J., Breyse M., Shu I.X., Nie H., Li D. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. V. 85. P. 297 [см. также ссылки в этой работе].
89. Mokaya R., Jones W. // *Chem. Commun.* 1998. P. 1839.
90. Oumi Y., Takagi H., Sumiya S., Mizuno R., Uozumi T., Sano T. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2001. V. 44–45. P. 267.
91. Yue Y., Gedeon A., Bonardet J.-L., Melosh N., D'Espinose J.-B., Fraissard J. // *Chem. Commun.* 1999. P. 1697.
92. Zheng Y., Li J., Zhao N., Wei W., Sun Y. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. V. 92. P. 195.
93. Mel'gunov M.S., Mel'gunova E.A., Shmakov A.N., Zaikovskii V.I. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2003. V. 146. P. 543.
94. Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Yu. // *Pure Appl. Chem.* 1989. V. 61. P. 1913.
95. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. V. 28. P. 57.
96. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 373.
97. Moulder J. F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Praizie, M.N., USA: Perkin-Elmer Corp., 1992. Barr T.L. // *Appl. Surf. Sci.* 1983. V. 15. P. 1.

Список опубликованных работ

1. Синтез керамических пигментов на основе отходов газоперерабатывающей промышленности Узбекистана, к.т.н. М.И. Хужамбердиев, к.х.н. П.А.Арифов, К.Ф. Таджиев Ё. Камешима, Ф.Х. Азимов, «Кимё ва кимё технология журналы №3, 2008», с.7.
2. Быстропротекающие твердофазные химические реакции и применение для синтеза стронциевого граната, к.х.н. П.А. Арифов, В.В.Гусаров, М.М.Булатова, К.Ф.Таджиев, к.т.н. М.И. Хужамбердиев, Ф.Х. Азимов, «Композиционные материалы №2, 2008», с. 7.
3. Исследование периклазового огнеупорного материала из Зинель-булакского магнезитового флотоконцентрата, к.х.н. Арифов П.А., к.т.н. Хужамбердиев М.И., Азимов Ф.Х., «Архитектура – Курилиш Фани ва Давр 2008», с. 73