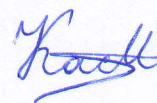


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»**

Химический факультет

на правах рукописи



Касьянов Иван Алексеевич

**Закономерности формирования и каталитического
действия микро-мезопористых материалов на
основе цеолита MOR**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Иванова Ирина Игоревна

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
<u>Глава 1. Способы получения материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой</u>	11
1.1 Деструктивные синтетические подходы	12
1.1.1 Деалюминирование	12
1.1.2 Десилилирование	14
1.2 Конструктивные синтетические подходы	17
1.2.1 Частичная рекристаллизация мезопористых материалов	17
1.2.2 Синтез с использованием двух темплатов	19
1.2.2.1 Мягкотемплатный синтез	19
1.2.2.2 Твердотемплатный синтез	22
1.2.3 Синтез на основе цеолитных нанокристаллов	24
1.3 Деструктивно-конструктивные синтетические подходы	26
1.3.1 Рекристаллизация цеолитов	26
1.3.2 Мезоструктурирование цеолитов	28
<u>Глава 2. Рекристаллизованные материалы и их применение в гетерогенном катализе</u>	31
2.1 Мезоструктурированные цеолиты (RZEO-1)	31
2.2 Микро-мезопористые композиты (RZEO-2)	35
2.3 Мезопористые материалы с цеолитными фрагментами (RZEO-3)	39
<u>Глава 3. Объекты и методы исследования (экспериментальная часть)</u>	46
3.1 Синтез микро-мезопористых материалов на основе морденита	46
3.2 Модифицирование образцов	48
3.2.1 Декатионирование	48
3.2.2 Получение магнийсодержащих образцов	48
3.3 Методики химического и физико-химического исследования образцов	49
3.3.1 Рентгенофазовый анализ	49
3.3.2 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия	49

3.3.3 Спектроскопия ЯМР	49
3.3.4 Низкотемпературная адсорбция азота	50
3.3.5 Химический анализ	51
3.3.6 Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ	51
3.3.7 ИК-спектроскопия	52
3.3.8 Термопрограммированная десорбция аммиака	53
3.4 Методики проведения каталитических экспериментов	53
3.4.1 Олигомеризация бутиленов	53
3.4.1.1 Каталитическая установка	53
3.4.1.2 Проведение каталитического эксперимента	54
3.4.1.3 Хроматографический анализ продуктов	55
3.4.1.4 Обработка экспериментальных данных	55
3.4.2 Синтез изобутилена из ацетона	56
3.4.2.1 Каталитическая установка	56
3.4.2.2 Проведение каталитического эксперимента	56
3.4.2.3 Хроматографический анализ продуктов	58
3.4.2.4 Обработка экспериментальных данных	58
<u>Глава 4. Механизм рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы</u>	60
4.1 Стадия I: Обработка щёлочью	60
4.2 Стадия II: Обработка СТАВ в присутствии щёлочи	64
4.3 Стадия III: Гидротермальная обработка	68
4.4 Стадия IV: Гидротермальная обработка при pH = 8-9	72
4.5 Механизм рекристаллизации	74
<u>Глава 5. Основные параметры синтеза, определяющие формирование микро-мезопористых материалов разного типа</u>	77
5.1 Влияние концентрации щёлочи	77
5.2. Порядок смешения щёлочи и органического темплата	81
5.3. Влияние pH среды в ходе гидротермальной обработки	82

5.4 Длительность проведения отдельных стадий рекристаллизации	84
5.5 Температура гидротермальной обработки	85
<u>Глава 6. Закономерности формирования кислотных центров микро-мезопористых материалов</u>	87
6.1 Природа кислотных центров	88
6.2 Количество и сила кислотных центров	91
6.3 Доступность бренstedовских кислотных центров	93
<u>Глава 7. Закономерности каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе морденита</u>	94
7.1 Олигомеризация бутиленов	95
7.1.1 Основные закономерности олигомеризации олефинов	95
7.1.2 Выбор условий проведения каталитических экспериментов	97
7.1.3 Каталитические свойства рекристаллизованных материалов в олигомеризации бутиленов	98
7.2 Синтез изобутилена из ацетона	103
7.2.1 Основные закономерности превращения ацетона в изобутилен	103
7.2.2 Выбор условий проведения каталитических экспериментов	106
7.2.3 Каталитические свойства рекристаллизованных материалов в синтезе изобутилена из ацетона	107
7.2.3.1 Каталитические свойства Na-содержащих рекристаллизованных морденитов	107
7.2.3.2 Каталитические свойства декатионированных форм рекристаллизованных материалов	110
Основные результаты и выводы	113
Список сокращений	115
Список литературы	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Цеолиты уже давно зарекомендовали себя как эффективные катализаторы большого количества химических процессов благодаря высокой кислотности, термостабильности и кислотостойкости, а также молекулярно-ситовым свойствам, обеспечивающим высокую селективность. С другой стороны, хорошее соответствие размеров реагентов и продуктов размерам пор цеолитов иногда приводит к диффузионным ограничениям, а значит снижению эффективности цеолитного кристалла и быстрой дезактивации катализатора.

В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется созданию микро-мезопористых материалов (МММ) на основе цеолитов. Количество публикаций по данной теме увеличивается в геометрической прогрессии, что подчеркивает важность и эффективность данного класса катализаторов.

Микро-мезопористые материалы имеют ряд преимуществ как перед цеолитами (улучшенная диффузия молекул реагентов внутрь кристалла, уменьшение диффузионного пути молекул реагентов и молекул-прекурсоров кокса), так и перед мезопористыми материалами (высокая стабильность в гидротермальных условиях, высокая кислотность). Дизайн микро-мезопористых катализаторов для конкретных процессов требует создания материалов, сочетающих в себе поры различного диаметра в определённом соотношении.

На сегодняшний день существует несколько типов МММ на основе цеолитов и большое количество препаративных методов их создания. Эти материалы могут быть разделены на 6 групп.

Первая группа включает в себя нанокристаллы цеолитов размером менее 100 нм. В этих материалах мезопоры образованы пустотами между нанокристаллами. Форма и размер мезопор определяется параметрами нанокристаллов. Эти материалы могут быть получены по двум основным методикам: прямому синтезу или твёрдому темплатированию. Первая методика представлена в литературе незначительно, тогда как вторая была хорошо изучена и проанализирована в нескольких обзорах [1, 2].

Ко второй группе материалов, называемых мезопористыми цеолитами, относятся цеолитные монокристаллы, перфорированные нерегулярными мезопорами. Такие материалы получают либо путём постсинтетических обработок (деалюминирование и/или десилилирование), либо твердым или супрамолекулярным темплатированием. Оба подхода широко представлены в литературе [3-8].

Следующий тип материалов включает в себя композиты, состоящие из цеолитной и мезопористой фаз, связанных между собой. В эту группу входят цеолитные кристаллы, нанесенные на различные подложки (керамические пены, монолиты, волокна и т.д.), сокристаллизованные цеолиты и упорядоченные мезопористые композиты. Известно большое количество методик создания подобного типа композитов, например, *in situ* и *ex situ* покрытие, рекристаллизация упорядоченных мезопористых и цеолитных материалов и т.д. [4, 7-9].

Ещё одним типом МММ являются упорядоченные мезопористые материалы с небольшими фрагментами цеолита в стенках. Методиками создания таких материалов являются, в частности, синтез с двумя темплатами, самосборка цеолитных зародышей, рекристаллизация мезопористых материалов и цеолитов [2, 4, 5, 7].

К пятой группе можно отнести двумерные цеолиты, названные так по аналогии с известными двумерными слоистыми/ламеллярными твёрдыми телами [10]. Это и слоистые цеолиты, и цеолитные нанолиты, которые получают отслаиванием цеолитных прекурсоров или прямым синтезом с использованием темплатов, состоящих из двух четвертичных солей аммония. Методики создания представлены в обзорах [10, 11].

Наконец, в последнюю группу входят недавно разработанные группой Рио мезопористые материалы с полностью кристаллическими цеолитными стенками, синтезированные с использованием темплатов, включающих ковалентно связанные гидрофобные алкильные фрагменты с цеолитными структурообразующими агентами [11].

Синтетические подходы, используемые для создания различных МММ, могут быть разделены на 4 основные группы: 1) прямой синтез с использованием различных структурообразующих агентов (темплатов); 2) создание мезопор в

цеолитных кристаллах методами постсинтетической обработки; 3) цеолитизация мезопористого материала; 4) рекристаллизация цеолитов.

Среди этих подходов одним из наиболее перспективных является метод рекристаллизации, который был достаточно хорошо изучен для широкого круга цеолитов за последнее десятилетие и который показал себя как универсальный метод синтеза мезопористых цеолитов, микро-мезопористых нанокомпозитов и упорядоченных мезопористых материалов с цеолитными фрагментами. Данный метод основан на частичной деструкции цеолитного кристалла, сопровождающейся сборкой субъединиц. Деструкцию проводят либо в щёлочи, либо в спиртах (например, в глицерине), что приводит к частичному или полному разрушению цеолита. Следующий этап заключается в «сборке» мезопористой фазы из диспергированных частиц, которые, в зависимости от степени разрушения цеолита, либо покрывают поверхность цеолита, либо формируют нанокомпозит, либо полностью поглощают оставшийся цеолит.

Однако, несмотря на то, что рекристаллизация цеолитов зарекомендовала себя как эффективный способ создания МММ с улучшенными каталитическими свойствами, механизм этого процесса мало изучен: в литературе отсутствует детальная информация об основных стадиях процесса, а все выводы строятся лишь на предположениях и гипотезах. Между тем, дальнейшее усовершенствование этих материалов и создание новых перспективных катализаторов на их основе требует понимания механизма их формирования. Это обуславливает актуальность данной работы, направленной на исследование механизма рекристаллизации цеолитов.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в установлении механизма основных стадий рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы, определении параметров синтеза микро-мезопористых катализаторов разного типа, а также в исследовании формирования их кислотных и каталитических свойств.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Провести комплексное физико-химическое исследование промежуточных продуктов рекристаллизации морденита в щелочной среде в присутствии

бромиды цетилтриметиламмония; установить состав, структуру и текстуру интермедиатов, образующихся на разных стадиях процесса.

2. Исследовать влияние условий рекристаллизации на структуру конечных продуктов; установить основные параметры, определяющие тип получаемого микро-мезопористого материала.
3. Изучить формирование кислотных центров микро-мезопористых материалов в ходе рекристаллизации морденита.
4. Исследовать влияние рекристаллизации морденита в мезопористый цеолит на каталитические свойства в олигомеризации бутиленов.
5. Изучить влияние рекристаллизации морденита в мезопористый материал с цеолитными фрагментами на каталитические свойства в синтезе изобутилена из ацетона.

Научная новизна

Впервые проведено детальное физико-химическое исследование основных стадий рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые катализаторы. Методами РФА, СЭМ, ПЭМ, ТГА и низкотемпературной адсорбции азота установлены состав, структура и текстура интермедиатов; методами ЯМР ВМУ и ИКС изучена локальная структура и состояние отдельных атомов в ходе рекристаллизации. На основании полученных результатов предложен механизм синтеза микро-мезопористых материалов, включающий стадии деструкции цеолита и формирования мезопористой фазы. Установлено, что основным параметром, определяющим степень деструкции, является концентрация щёлочи на начальных этапах рекристаллизации, а формирование мезопористой фазы зависит от pH реакционной среды в ходе гидротермальной обработки. Показано, что путем регулирования скорости деструкции и роста мезопористой фазы можно получить микро-мезопористые материалы 3^x типов: мезоструктурированные цеолиты, микро-мезопористые нанокомпозиты и мезопористые материалы с цеолитными фрагментами.

Впервые проведено исследование влияния рекристаллизации морденита на его каталитические свойства в олигомеризации бутенов и в синтезе изобутена из ацетона. Показано что рекристаллизация в мезоструктурированный цеолит

приводит к повышению активности и увеличению времени стабильной работы морденита в олигомеризации бутенов. Установлено, что рекристаллизация в мезопористый материал с цеолитными фрагментами способствует увеличению выхода изобутилена и стабильной работе катализатора в ходе синтеза изобутена из ацетона.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Полученные в диссертационной работе экспериментальные данные и установленные на их основе механизмы формирования материалов с микро-мезопористой структурой могут быть использованы для прогнозирования каталитических свойств цеолитных систем и создания научных основ приготовления катализаторов для различных процессов нефтехимии.

В работе была предложена методика, позволяющая увеличить время стабильной работы морденита в процессе олигомеризации бутенов, а также был предложен катализатор синтеза изобутилена из ацетона на основе микро-мезопористого морденита.

Положения, выносимые на защиту:

- механизм рекристаллизации цеолитов, включающий стадии деструкции цеолита и формирования мезопористой фазы;
- параметры синтеза, определяющие получение основных типов микро-мезопористых материалов: мезоструктурированных цеолитов, микро-мезопористых нанокомпозитов и мезопористых материалов с цеолитными фрагментами, с различными по силе, концентрации, доступности и природе кислотными центрами;
- мезоструктурированный цеолитный катализатор олигомеризации бутенов;
- катализатор синтеза изобутилена из ацетона на основе мезопористого материала с цеолитными фрагментами.

Личный вклад автора

Автор участвовал в постановке целей и задач настоящей работы, планировании и проведении синтезов микро-мезопористых материалов,

исследовании их физико-химических и каталитических свойств. Диссертантом проведён поиск и анализ научной литературы, обобщены результаты исследований, сформулированы выводы и подготовлены публикации по теме работы.

Степень достоверности и апробация результатов работы

По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах и тезисы докладов представленных на международных и отечественных конференциях. Основные результаты работы были представлены на 6 и 7-ой Всероссийской цеолитной конференции (г. Звенигород, Россия, 2011 и 2015 гг.), 9, 10 и 12-ой Курчатовской молодёжной научной школе (г. Москва, Россия, 2011, 2012 и 2014 гг.), 17-ой Международной цеолитной конференции (г. Москва, Россия, 2013 г.), 31-ом Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., Россия, 2013 г.), 21-ом Международном молодёжном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2014» (г. Москва, Россия, 2014 г.), 6-ой Международной конференции Федерации европейских цеолитных ассоциаций FEZA (г. Лейпциг, Германия, 2014 г.), 2-ом Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (г. Самара, Россия, 2014 г.).

Объём и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (главы 1-2), экспериментальной части (глава 3), результатов и их обсуждения (главы 4-7), основных результатов и выводов, списка сокращений, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка, 2 схемы и 8 таблиц. Список литературы включает 182 наименования.

Глава 1. Способы получения материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой

Для создания материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой могут быть использованы различные подходы, которые в литературе подразделяются на 2 категории: *деструктивные* и *конструктивные*. К деструктивным относят методы постсинтетической обработки, приводящие к частичной деструкции цеолита, в результате которой образуются мезопоры. К конструктивным методам относят одно- или двухстадийные синтетические пути с использованием различных темплатов (структуроформирующих молекул-агентов), цеолитных зародышей и нанокристаллов. Кроме того, можно выделить третью категорию методов, которая объединяет деструктивные и конструктивные подходы. Различные синтетические подходы схематически представлены на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Схематическое изображение подходов для создания материалов с микро-мезопористой структурой на основе цеолитов

1.1 Деструктивные синтетические подходы

1.1.1 Деалюминирование

Деалюминирование достигается гидролизом связей Al-O-Si цеолитного каркаса с помощью высокотемпературной обработки [12-14], паровой обработки, обработки кислотами [15, 16] или иными химическими реагентами. Изначально деалюминирование проводили для того, чтобы контролировать концентрацию и силу кислотных центров, увеличивая отношение Si/Al низкокремнистых цеолитов. Однако в работе [17] было показано, что в ходе обработки цеолитов также происходит образование мезопор.

При использовании органического темплата для синтеза цеолитов прокаливание в токе кислорода является первой постсинтетической обработкой, которую необходимо провести, чтобы получить каталитически активный материал. В зависимости от условий прокаливания и типа цеолита часть атомов алюминия может выйти из цеолитного каркаса, образуя внеклеточные фрагменты (EFAI – extra-framework aluminum). Общее соотношение Si/Al не изменяется, поскольку алюминий остаётся в каналах цеолита, тогда как в каркасе соотношение Si/Al увеличивается. Обработка кислотой в мягких условиях позволяет удалить внекаркасный алюминий и сформировать конечный MMM без дальнейшей экстракции алюминия из цеолитной решётки, как это показано в работах [9, 19].

Обработка водяным паром способна значительно повысить мобильность алюминиевых и кремниевых частиц внутри крупных кристаллов цеолита [13]. Подобную обработку обычно проводят при температурах выше 500 °C для аммониевой или протонной форм цеолита. Так же, как и при термической обработке материала, часть атомов алюминия покидает цеолитный каркас в результате гидролиза связей Si-O-Al. При этом происходит аморфизация цеолитной структуры, образование дефектов в структуре цеолита и доменов, обогащённых силанольными группами Si-O-H. Аморфные фрагменты, содержащие мобильные частицы кремнезёма и окиси алюминия, могут частично восстанавливать разрушенный каркас в ходе гидротермальной обработки, а также заполнять мезопоры, образованные в ходе паровой обработки [20]. Обработка кислотой приводит к удалению внекаркасных частиц и образованию мезопор.

Обычно, в ходе гидротермального dealюминирования образуются мезопоры размером 5–50 нм. Они представляют собой либо полости внутри цеолитных кристаллов, либо цилиндрические поры, связывающие внешнюю поверхность кристалла с внутренней. Содержание подобного рода мезопор может составлять более 70% от общего объёма пор [21-23]. Влияние термопаровой обработки на образование мезопор было изучено для большой группы цеолитов, таких как Y (фожазит) [21], ZSM-5 [24], морденит [13, 16], феррьерит [25], Бэта [26] и маззит [27].

Обработку кислотой обычно используют на завершающей стадии модифицирования цеолитов для удаления аморфных фрагментов из цеолитных пор. Тем не менее, более концентрированные водные растворы кислоты также способны эффективно осуществлять гидролиз связи Si-O-Al, экстрагировать алюминий из каркаса и образовывать мезопоры в пористой структуре цеолитов [14, 28, 29]. Данная картина наблюдается как при использовании минеральных кислот (азотной, соляной, серной), так и при действии органических кислот (щавелевой, уксусной, винной). Очевидно, что основным фактором, влияющим на глубину протекания реакции гидролиза, является природа кислоты и структура цеолита. Так, в работе [15] было показано, что прокалённый морденит под действием щавелевой кислоты показывал большее соотношение Si/Al и меньшее количество мезопор, чем образец, обработанный азотной кислотой. Ли с соавторами в своей работе [30] подтвердили важность контроля значений pH в процессе dealюминирования цеолита NaY соляной кислотой. При значениях pH выше 2,3 dealюминирование вообще не происходило, тогда как при значениях ниже 0,5 оно происходило полностью.

К химическим реагентам, с помощью которых проводят dealюминирование цеолитов, относят также сильные хелатообразующие агенты, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) [31, 32], или вещества, способствующие изоморфному замещению атомов алюминия на атомы кремния, такие как гексафторсиликат аммония [26, 28, 33-35] или тетрахлорид кремния [14, 36, 37].

В работе [34] было показано, что использование гексафторсиликата аммония в качестве dealюминирующего агента приводит к незначительному образованию

мезопор в цеолите Y. При необходимости проведения сильного dealюминирования указанный выше реагент применять нецелесообразно, поскольку он может вызвать деградацию структуры цеолита вплоть до полного разрушения из-за очень быстрой экстракции атомов алюминия из каркаса [35].

Газообразный тетрахлорид кремния напрямую замещает атомы алюминия в каркасе на атомы кремния [37] и образует мезопоры, сохраняя при этом исходную систему микропор образца [36]. Кроме того, представляется возможным получить dealюминированные цеолиты Y, BEA, ZSM-5 и морденит после обработки тетрахлоридом аммония без мезопор из-за того, что кристаллические дефекты будут устранены [14, 26, 28, 34].

1.1.2 Десилилирование

Десилилирование представляет собой другой постсинтетический подход к образованию мезопор, который заключается в селективной экстракции атомов кремния из каркаса цеолита. Эта методика была хорошо известна ранее как способ получения цеолитов с низким отношением Si/Al [38-41], и лишь сравнительно недавно была показана возможность получать мезопористые цеолиты [42, 43]. Экстракция атомов кремния приводит к значительному росту доли мезопор. Предпочтительными точками роста являются внешние границы кристалла и дефекты с сохранившейся структурной целостностью. Кроме того, в работах [42, 43] было показано, что для десилилирования существует оптимальное отношение Si/Al, которое находится в диапазоне 25–50 для цеолита ZSM-5 (рисунок 1.2).

Результаты работы [41] указывают на то, что заряд решёточного алюминия препятствует экстракции соседнего атома кремния из цеолитной решётки. Поэтому наличие больших концентраций алюминия в решётке цеолита ZSM-5 препятствует экстракции атомов кремния; с другой стороны, для цеолита с отношением Si/Al больше 50 не наблюдается селективная экстракция, а происходит разрушение цеолита. Обработка гидроксидом натрия позволяет значительно увеличить площадь поверхности и создать мезопоры с широким распределением пор по диаметру [44].

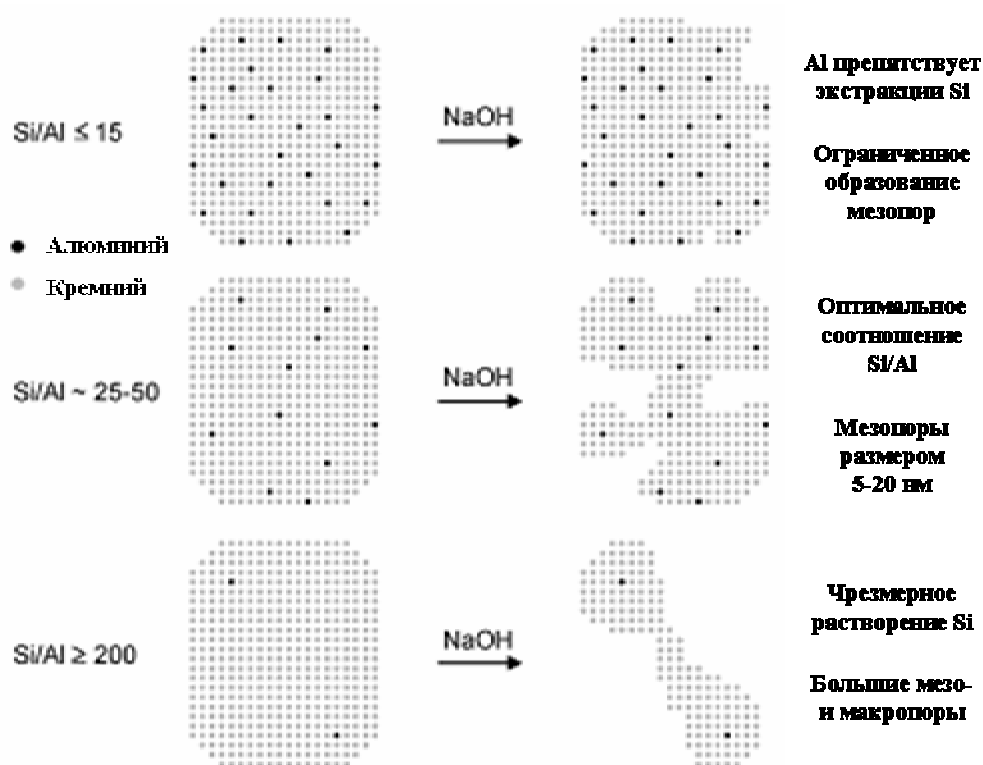


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение влияния содержания алюминия на результат обработки цеолита щёлочью [42]

На рисунке 1.3 представлены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцов цеолита ZSM-5 до и после десилилирования. Отчётливо видно, что экстракция кремнийкислородных частиц происходит преимущественно в областях кристаллов, не содержащих алюминия. Подобный эффект достигается и при использовании других неорганических оснований, таких как алюминат натрия $NaAlO_2$, карбонат натрия Na_2CO_3 , гидроксид лития $LiOH$ и гидроксид калия KOH [46, 47].

Использование данной методики для получения мезопор было показано и на примере других цеолитов: морденита [47], фожазита [48], Бэты [49, 50], ZSM-12 [51] и феррьерита [52] с мольным отношением $Si/Al = 25-50$. В работе [53] были подвергнуты обработке щёлочью агрегаты кристаллов морденита с низким отношением Si/Al (6–10). Это привело к увеличению межкристаллической пористости. Кроме того, для низкокремнистых цеолитов была разработана двухстадийная методика, включающая в себя десилилирование после dealюминирования [54]. Цеолит NaY подвергали обработке тетрагидроксидом кремния при температурах 300–480 °С с последующей обработкой раствором гидроксида натрия с $pH = 13$ при температуре 60 °С в течение 15 минут.

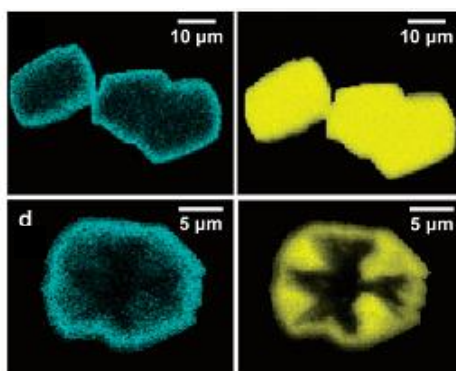


Рисунок 1.3 – Микрофотографии SEM-EDX необработанных (верхний ряд) и обработанных щёлочью (нижний ряд) кристаллов цеолита ZSM-5 [45]. Голубым и жёлтым цветом обозначены атомы алюминия и кремния соответственно

Цеолиты BEA [49] и ZSM-5 [55] с комбинированной микро-мезопористой структурой были успешно синтезированы в водных растворах органических оснований, таких как гидроксид тетрапропиламмония (ТРАОН) и гидроксид тетрабутиламмония (ТВАОН). Было показано, что эти основания менее реакционноспособны и менее селективны в процессе растворения кремния, чем их неорганические аналоги. Таким образом, обработка требует более высоких температур и/или большей длительности воздействия. Получаемые материалы в результате обладают более высоким отношением Si/Al, чем при аналогичной обработке гидроксидом натрия из-за того, что наряду с кремнием происходит вымывание алюминия из цеолитного каркаса. Важно отметить, что использование органических гидроксидов позволяет получать протонную форму МММ сразу после их прокаливании и не требует проведения ионного обмена. Было показано, что катионы органического темплата ТРА⁺ и ТВА⁺, обычно используемые как молекулярные структурообразующие агенты в гидротермальном синтезе цеолитов, защищают кристаллы цеолита от разрушения. Они взаимодействуют с поверхностью кристалла, тем самым стабилизируя структуру и препятствуя атаке гидроксильной группы из-за стерического эффекта [43]. В группе Перес-Рамиреса этот эффект был использован для контроля формирования мезопор в цеолите ZSM-5 в результате частичной замены гидроксида натрия на органические гидроксиды [55]. На примере свежесинтезированного цеолита BEA было показано изменение доли мезопор путём частичного удаления темплата ТЕАОН при прокаливании [50]. В работе сделан вывод, что формирование мезопор при щелочной обработке возможно только в областях цеолита, из которых был удалён темплат.

1.2 Конструктивные синтетические подходы

Открытие мезопористых материалов M41S с размером пор 30–60 Å, сделанное компанией Мобил в 1992 г. [56, 57], вызвало большой интерес научной общественности. Предполагалось, что эти материалы позволят значительно расширить отрасль применения молекулярно-ситовых катализаторов, в частности, использовать их в реакциях с участием крупных молекул. Однако уже через несколько лет стало понятно, что мезопористые материалы значительно уступают цеолитным как по кислотности, так и по гидротермальной устойчивости. Это стимулировало исследования по созданию материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой, т.е. мезопористых материалов, стенки которых «армированы» цеолитными фрагментами. В настоящее время разработано большое количество конструктивных подходов, направленных на создание материалов такого рода. Краткий обзор этих методов представлен в разделах 1.2.1–1.2.3.

1.2.1 Частичная рекристаллизация мезопористых материалов

Одним из способов синтеза материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой является частичная кристаллизация аморфного материала с упорядоченными мезопорами в присутствии темплата, используемого в синтезе цеолитов (рисунок 1.4). Впервые этот метод был предложен Клоэтстра с соавторами [58]; они пропитали мезопористый материал гидроксидом тетрапропиламмония. После этого образец подвергали гидротермальной обработке в присутствии воды или водяного пара, вследствие чего происходила частичная рекристаллизация аморфных пористых стенок.

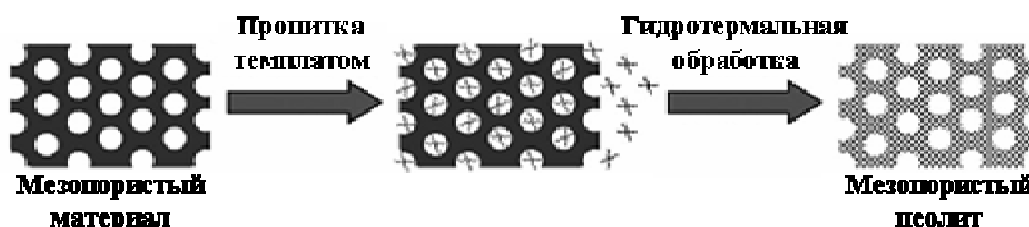


Рисунок 1.4 – Схема превращения упорядоченного мезопористого материала с аморфными стенками в мезопористый цеолит

В общем случае пропитка упорядоченных мезопористых алюмосиликатов приводит к образованию композита с нанокристаллами цеолита, находящимися на внешней поверхности, в его порах, или встроенными в его стенки [59, 60]. Тем не

менее, в большинстве случаев условия кристаллизации достаточно жёсткие (сильные основания и высокие температуры), что приводит к значительному разрушению мезопористого материала. Чтобы избежать разрушения, можно применять определённые подходы. В частности, использовать более устойчивый мезопористый материал, у которого толще стенки (например, SBA-15) [61, 62], или проводить рекристаллизацию в более мягких условиях (пониженные температуры, другие растворители (глицерин)). Это позволяет ограничить десилилирование и контролировать рост цеолита [58, 63]. Другой альтернативой является заполнение мезопор органическим веществом, которое после пиролиза в токе азота превратится в углеродный материал типа СМК, сдерживающий мезоструктуру в ходе рекристаллизации [64, 65].

Другой способ синтеза МММ с комбинированной структурой основан на использовании аморфной мезопористой матрицы в качестве подложки для прекурсоров цеолита или их нанокристаллов. После введения цеолитных зародышей в подготовленный мезопористый материал и обработки его при повышенной температуре получают мезопористые материалы с полукристаллическими цеолитными стенками [63, 66, 67].

Способ введения зародышей цеолита играет ключевую роль, поскольку он задаёт их распределение на подложке [67]. Пропитка из водного коллоидного раствора приводит к лучшему распределению кристаллов в матрице по сравнению с механическим перемешиванием порошков.

Тронг Он с соавторами [66] использовали аморфные мезопористые пены с диаметром пор порядка 16 нм. После пропитки они получали композит с кристаллами цеолитов ZSM-5 или NaY.

До недавнего времени считалось, что получить устойчивый композит на основе цеолита и мезопористого материала можно только в том случае, если последний имеет упорядоченную систему пор. Однако Махано с соавторами [68] удалось синтезировать микро-мезопористый композит паровой конверсией аморфных кремниевых агломератов, пропитанных раствором, содержащим источник алюминия и органический темплат. После кристаллизации были получены МММ с мезопорами размером ~ 9,5 нм. В литературе также показана возможность использования углеводов, таких как сахароза [69] или хитозан [70], в

качестве мезопористого темплата и стабилизатора. Размер мезопор может быть изменён путём варьирования количества вводимого углевода. Этот метод был успешно применён при синтезе материалов на основе цеолитов ZSM-5, ZSM-11, силикалита-1, силикалита-2 и NaY.

1.2.2 Синтез с использованием двух темплатов

Ниже будут рассмотрены методы создания материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой, основанные на использовании двух темплатов: темплата для синтеза цеолита и темплата для получения мезопористого материала.

1.2.2.1 Мягкотемплатный синтез

Данный способ синтеза MMM заключается в использовании смесей, содержащих одновременно темплат для формирования микро- и мезопор, а также алюмосиликатные прекурсоры.

В 1996 г. Клоэтстра с соавторами предложил одностадийный синтез, в котором исходный гель включал в себя структурообразующие агенты для синтеза цеолита Y и широкопористого материала MCM-41 [71]: катионы натрия и бромид цетилтриметиламмония, соответственно. Полученный гель сначала перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре, а потом при 120 °C в течение 24 часов. Было показано, что на начальных стадиях синтеза, когда концентрация натрия в реакционной смеси была высока, образовывался преимущественно цеолит NaY. После снижения содержания натрия начиналась кристаллизация мезопористого материала на внешней поверхности кристалла цеолита. Полученный материал представлял собой цеолит, покрытый слоем фазы MCM-41 и толщиной несколько нанометров. Изолированный материал MCM-41 был также обнаружен в ходе синтеза.

Карлссон с соавторами в работе [72] предложил использовать органические темплат на основе солей алкилтриметиламмония с разной длиной цепи ($C_nH_{2n+1}Me_3NBr$, где, например, $n = 6; 14$). Авторы чередовали режимы температурной обработки (охлаждение, либо нагрев), чтобы сбалансировать микропористую и мезопористую структуры, поскольку температуры синтеза цеолитной и мезопористой фаз находятся в непересекающихся диапазонах.

Варьируя значения “n” для цепи органического темплата и температурные обработки, они смогли получить различные композиты с различным составом фаз MFI и MCM-41. Результаты показали, что два темплата конкурируют между собой в ходе синтеза, что приводит к образованию либо цеолитной, либо мезопористой фаз, или к физической смеси обеих. Какой-либо корреляции между условиями синтеза и образуемыми материалами выявить не удалось.

В 2000 году группа Хуанга сообщила об использовании двухтемплатного подхода, основанного на двухстадийной кристаллизации [73]. Чтобы лучше контролировать взаимодействия между поверхностно-активным веществом (ПАВ) и неорганическими фрагментами («П-Н»), равно как и между молекулярным органическим темплатом и неорганическими фрагментами («О-Н»), они предложили добавить ещё 1 стадию, предшествующую гидротермальному синтезу: перемешивание молекулярного темплата с алюмосиликатными прекурсорами. В случае материала MCM-41/ZSM-5 смешение источника катионов тетрапропиламмония с неорганическими компонентами при повышенном pH способствовало усилению взаимодействий «О-Н» и сохраняло их в ходе последовательного образования мезоструктуры. Эта процедура предобработки позволила синтезировать мезопористый материал MCM-41, сокристаллизованный с цеолитом ZSM-5, при увеличении времени кристаллизации, температуре 125 °C и pH 9,5. При дальнейшем увеличении времени синтеза были обнаружены упорядоченные кристаллы цеолита, а мезоструктура MCM-41 становилась ламеллярной и неустойчивой при прокаливании образцов. Основная трудность данного синтеза заключается в сохранении стабильности структуры мезопористого материала в ходе роста цеолитных кристаллов. Полученные материалы ZSM-5/MCM-41 показали интересные результаты в реакциях крекинга благодаря улучшенной стабильности и кислотности.

Сложность такой синтетической процедуры, на примере той же неорганической системы, была показана в работе [74]. Размер кристаллов и морфология плохо поддавались контролю в ходе приготовления материалов. В конечном счёте, они представляли собой либо внедрённые кристаллы цеолита MFI в агрегаты MCM-41, либо кристаллы цеолита, покрытые тонкими слоями

мезоструктуры МСМ-41. Стоит отметить, что часто обе фазы содержали включения или вообще представляли собой физически разделённую смесь.

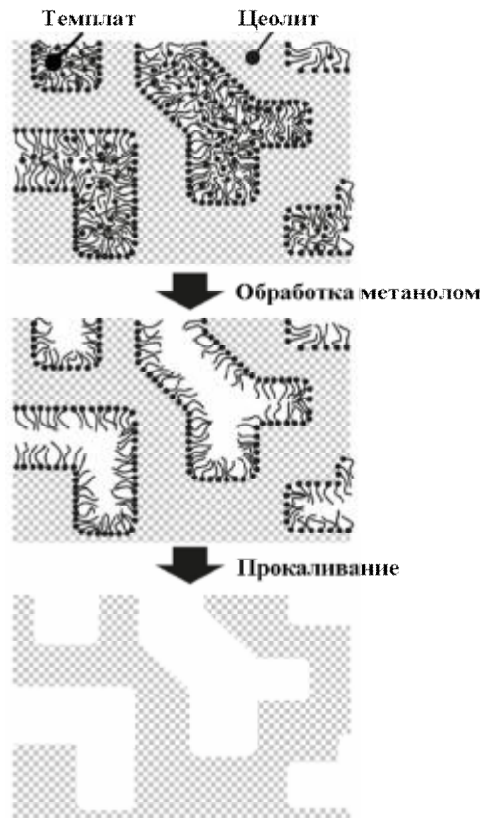


Рисунок 1.5 – Создание мезопор в цеолите LTA с помощью кремнийорганического темплата [75]

Улучшенный вариант синтетического подхода с использованием двух темплатов был предложен группой профессора Рио [75]. Их подход состоял в добавлении амфифильных кремнийорганических молекул в реакционную смесь в качестве мезоструктурирующего агента для синтеза молекулярных сит. Ковалентное связывание между частицами жидкого силикатного прекурсора и самоорганизующимися органическими цепочками позволяет вытеснить мезоструктуры, связанные с темплатом, из кристаллизующейся фазы цеолита в ходе реакции. В случае цеолита MFI диаметр мезопор контролировался размером молекулы темплата, добавляемого в качестве создателя мезопор в цеолитную реакционную смесь [76]. Данная методика была также применена к цеолитам типа LTA и микропористому алюмофосфату (рисунок 1.5). В случае цеолитов LTA диаметр мезопор после прокаливании становился значительно больше размера мицелл ПАВ из-за эффекта уширения пор избыточными молекулами ПАВ. Улучшенные диффузионные характеристики материалов были показаны с

помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ксенона, что, в свою очередь, положительно сказалось на увеличении конверсии метанола в диметиловый эфир и другие углеводороды.

В работе Ксиао [77] была использована смесь солей аммония с органическими заместителями (например, ТЕАОН) и катионных полимеров, таких как хлорид полидиаллилдиметиламмония, с молекулярным весом порядка 10^5 – 10^6 , чтобы синтезировать материалы с широким распределением мезопор, от 5 до 40 нм. Мезопоры были разупорядочены, поскольку исходные полимеры не амфифильны и не способны образовывать упорядоченные мезоструктурированные фазы. Тем не менее, улучшенная конверсия и селективность были продемонстрированы в реакции алкилирования бензола пропанолом-2 на микро-мезопористых материалах, полученных таким способом на основе цеолита ВЕА.

В работе группы Ванга в 2007 году [78] было сообщено о синтезе мезопористого цеолитного композита ZSM-5 при использовании только одного вида темплата, правда, в избыточном количестве. Данный избыток играл роль каркаса, позволяя создавать материал из доменов микропористого цеолита и разупорядоченной аморфной мезопористой матрицы. Используя двухстадийную процедуру, включающую гелеобразование и кристаллизацию, исследователям удалось получить 2 типа материалов, устойчивых в гидротермальных условиях, в которых доля мезопор и кислотные свойства контролировались температурой синтеза на определённых этапах.

1.2.2.2 Твердотемплатный синтез

В качестве реагентов, используемых для создания широкопористых материалов, можно также использовать твердые темплаты, которые добавляют в реакционный гель при формировании микропористой структуры цеолита.

Сама концепция твёрдого темплатирования была впервые описана независимо группами Стейна [79] и Якобсена [80] в 1999 году. Авторы работы [79] проводили кристаллизацию реакционного геля для синтеза силикалита-1 в пустотах матрицы полистирольных сфер размером 250 нм. Контролируемое прокалывание полученного материала приводило к удалению полимера и образованию макропористого материала с микропористыми цеолитными стенками.

Как было показано в той же работе, синтетические условия сильно влияли на процесс кристаллизации и на морфологию получаемых цеолитов.

Примерно в то же время группой Якобсена [80] была сформулирована концепция так называемого синтеза в ограниченном пространстве: размер конечных кристаллов контролировался с помощью инертной углеродной матрицы, при сгорании которой образовывались изолированные нанокристаллы.

Так, во избежание образования изолированных нанокристаллов цеолита, Якобсен в работе [81] предложил использовать небольшой избыток геля высокой концентрации, чтобы инертные твёрдые частицы темплата (в работах использовали сажу) были полностью им покрыты. Частицы последовательно пропитывали растворами компонентов цеолитного геля. При удалении матрицы образовывались монокристаллы мезопористого цеолита MFI (рисунок 1.6), имеющие бимодальное распределение пор благодаря дополнительной системе пор размером 10–100 нм, связанной с микропорами цеолита.

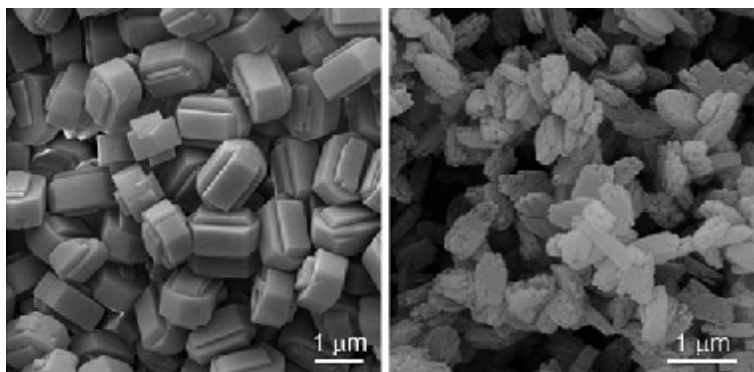


Рисунок 1.6 – Микроснимки СЭМ кристаллов цеолита MFI (слева) и мезопористого цеолита (справа), полученного с использованием сажи в качестве темплата

Публикация описанной выше методики инициировала значительное количество работ по использованию различных твёрдых темплатов. Так, в синтезе иерархических материалов использовали сажу [82-84], углеродные нанотрубки [85, 86], углеродные нановолокна [87], углеродные и полимерные аэрогели [88, 89], упорядоченный [90] и неупорядоченный [91] мезопористый уголь, клетки древесины [92], стебли ротанга [93] и кремнийсодержащие растения, например, полевой хвощ [94].

Сажа оказалась малопригодной в качестве твёрдого темплата, поскольку создаваемые поры были сильно искривлены, разупорядочены и имели очень

большой разброс по размерам. С помощью углеродных нанотрубок процесс удалось контролировать значительно лучше: были получены материалы с унимодальным распределением пор в диапазоне 12-30 нм, в зависимости от диаметра нанотрубки. Нановолокна стали использовать как дешевый аналог нанотрубок, однако это приводило к более широкому распределению пор по размерам [95].

Следует также отметить работы по созданию трёхмерных упорядоченных углеродных матриц [96]. Подобные матрицы можно получить пропиткой силикагеля смесью фурфурилового спирта и щавелевой кислоты и последующей обработкой при 70 °С в течение 2 дней для полной полимеризации спирта, а затем прокаливанием в токе азота до получения углеродного материала; силикагель удаляли с помощью концентрированной щёлочи при 150 °С в течение 2 дней. В результате получали темплаты, используемые как реплики при создании микро-мезопористых молекулярных сит.

Таким образом, варьирование типа твёрдого темплата позволяет контролировать размер, форму и взаимосвязанность системы мезопор в цеолите. В литературе описаны иерархические материалы на основе BEA [82], ZSM-12 [83], цеолита Y [88], A [89], ZSM-5 [96] и ZSM-11 [97], полученные методом твёрдотемплатного синтеза.

1.2.3 Синтез на основе цеолитных нанокристаллов

В 2000 году Лиу с соавторами [98] предложили новый способ создания мезопористых цеолитных материалов, основанный на сборке наноразмерных цеолитных прекурсоров с помощью темплата. После вызревания в течение 20 ч при температуре 100 °С, а затем при понижении рН до значения 9 в присутствии бромида цетилтриметиламмония авторы получили мезоструктурированный алюмосиликат MCM-41 из зародышей цеолита Y, устойчивый к обработке водяным паром.

Прекурсоры цеолита, также именуемые зародышами, нанокристаллами и протоцеолитными наночастицами, образуют классические кристаллы цеолита в гидротермальных условиях [99, 100] и могут быть использованы для создания структурированных материалов, как показано на рисунке 1.7. Зародыши

конденсируются вокруг структурообразующих частиц подобно источникам аморфного кремнезёма или кремнийорганическим соединениям. Наиболее полная информация о наноцеолитах, их синтезе и применении представлена в обзоре Тошевой [158].

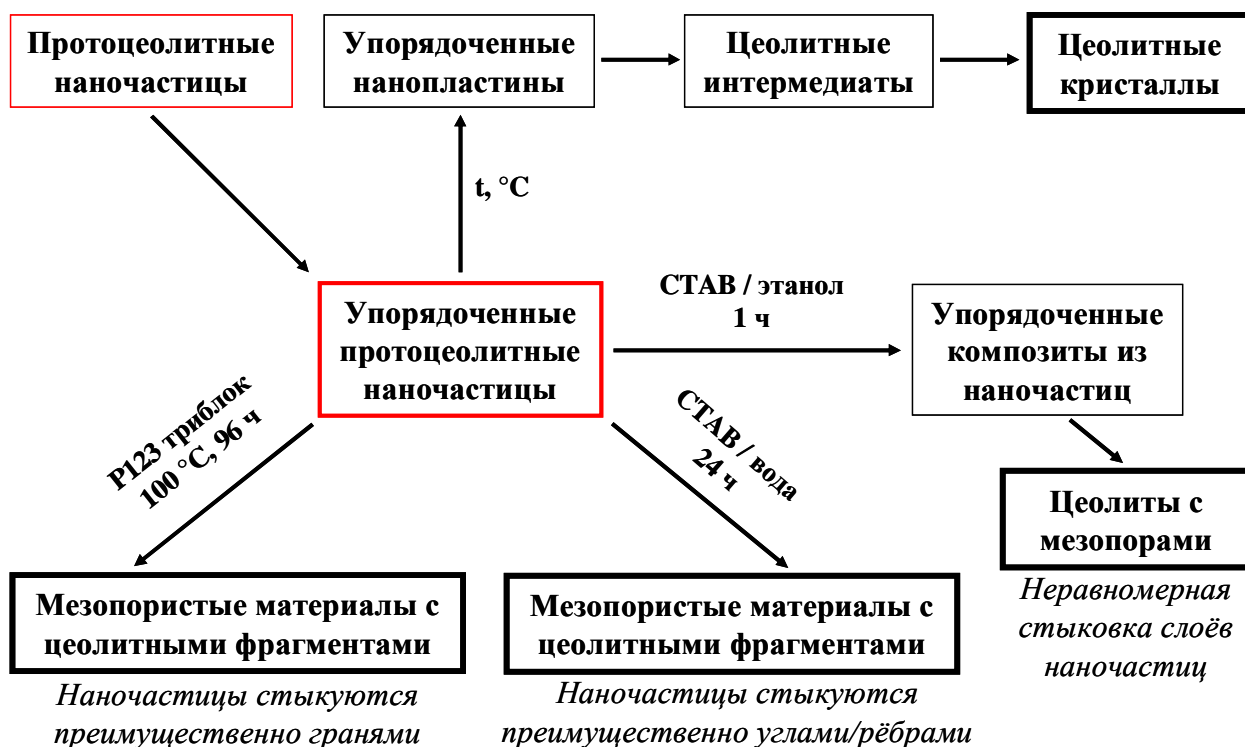


Рисунок 1.7 – Схема путей превращения прекурсоров цеолита в микропористые и мезопористые материалы [100]

На основе цеолитных нанокристаллов можно получить МММ, имеющие гексагональную, кубическую [101], червеобразную и пенообразную мезоструктуру [102]. Этот способ был успешно применён для цеолитов BEA [77, 103], FAU [98, 102, 103], MFI [77, 101, 104, 105], LTA [105] и LTL [106]. Из структуроформирующих агентов были использованы мезитилен [102], плуроники F127 [105] и P123 [106] в кислой среде и хлорид цетилтриметиламмония STACl [104], бромид цетилтриметиламмония СТАВ [106], катионный полимер PDAD-MAC [77, 103, 107], смола [108], полимерные гранулы [109] или органосиланы [110] в основной среде.

Наиболее часто используемой методикой получения материалов данным способом является добавление раствора, содержащего источник кремния (например, тетраэтилортосиликат ТЭОС), к цеолитному коллоидному раствору до гидротермальной обработки [101, 107, 111].

Бестемплатная методика получения МММ была предложена группой Хуанга [112]. Учёным удалось получить мембраны на основе мезопористого цеолита при прессовании под высоким давлением. После пропитки мембраны раствором зародышей цеолита последняя была подвергнута микроволновому облучению, в ходе которого происходила кристаллизация в межкристаллитных пустотах, улучшающая механическую прочность и уменьшающая размер мезопор.

Методика получения частиц цеолита ВЕА, встроенных в мезопористую аморфную фазу, была описана группой ван Оэрса [113]. Изначально были приготовлены наночастицы ВЕА. Они созревали при повышенной температуре синтеза и последующем охлаждении до комнатной температуры. Полученный раствор был подкислен до значений $\text{pH} < 0$, после чего следовала гидротермальная обработка.

Группа профессора Кормы [114] смогла создать расслоенные цеолитные структуры из прекурсоров феррьерита (ITQ-6). Данный тип материалов был получен расклиниванием слоёв цеолита под воздействием добавленного темплата. Удаление органического вещества инициирует распад структуры и образование материала с большим числом мезопор, состоящего из разупорядоченно сложенных цеолитных слоёв. При этом микропористая структура исходного цеолита сохраняется.

1.3 Деструктивно-конструктивные синтетические подходы

Эта категория методов обычно включает 2 стадии: на первой стадии происходит частичная деструкция цеолитного кристалла, а на второй стадии – сборка фрагментов в микро-мезопористый материал.

1.3.1 Рекристаллизация цеолитов

В ходе рекристаллизации деструкция цеолита может проходить как в щелочной среде [115-146], так и в присутствии спиртов, например, глицерина [147]. В первом случае она приводит к частичному или полному разрушению цеолитной структуры в результате процесса десилилирования, во втором случае – к деполимеризации цеолита. Следующий этап включает в себя сборку образованных в результате деструкции цеолитных фрагментов в мезопористую фазу, которая, в

зависимости от степени деструкции цеолита, может образовывать различные мезопористые цеолитные материалы. В качестве структурообразующего агента чаще всего используют СТАВ, а щелочную обработку проводят гидроксидом натрия, аммония или тетраметиламмония. В литературе также представлены синтетические подходы, в которых используют гидроксид цетилтриметиламмония (СТАОН), сочетающий в себе функции как основания, так и темплата [148].

В зависимости от степени деструкции цеолита и степени роста мезопористой фазы можно получить 3 типа материалов: мезоструктурированные цеолиты, покрытые мезопористой фазой; нанокомпозиты цеолит – мезопористая фаза; мезопористые материалы с цеолитными фрагментами в стенках. Эти материалы схематично представлены на рисунке 1.8 [149].

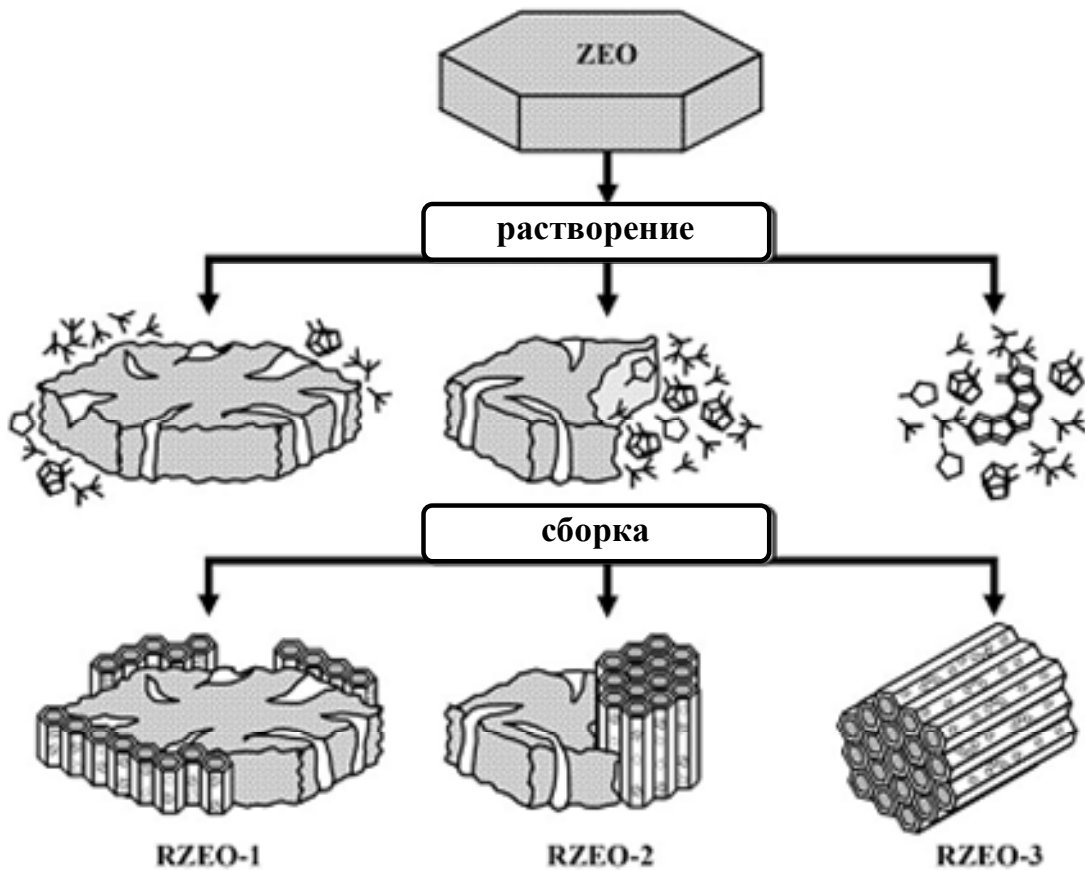


Рисунок 1.8 – Схематическое представление процесса рекристаллизации и образующихся материалов [149]

1.3.2 Мезоструктурирование цеолитов

Схожий с рекристаллизацией подход для получения микро-мезопористых материалов был описан в работах Гарсии-Мартинеса с сотрудниками [131, 132, 150]. Авторы проводили обработку цеолита щёлочью одновременно с обработкой ПАВ. При этом они предполагали, что в щелочной среде происходит разрыв связей Si-O-Si, что привносит некоторую степень свободы в кристаллическую структуру, которая, в свою очередь, перестраивается под мицеллы органического темплата. В итоге образуются кристаллы цеолита с однородными мезопорами (рисунок 1.9). Было также обнаружено, что в ходе синтеза не происходило десилилирования, а значит, не было перехода кремнийсодержащих частиц в раствор. Тем не менее, учёные не смогли объяснить, каким образом происходит структурная реорганизация на молекулярном уровне.

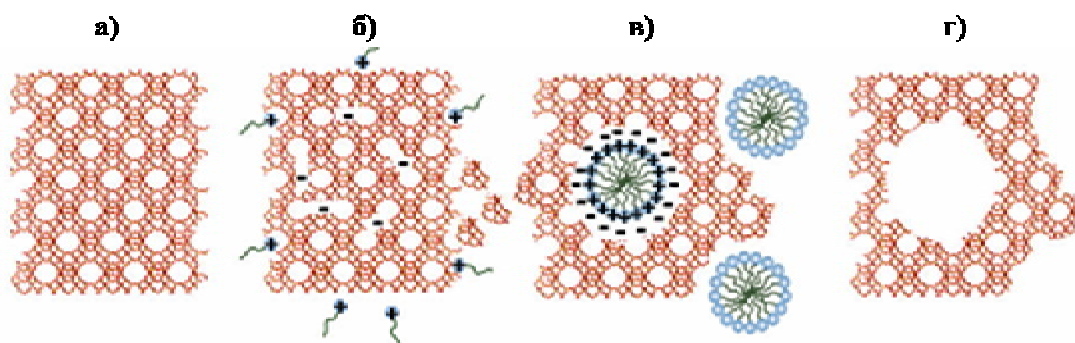


Рисунок 1.9 – Схема процесса образования мезопор: а) исходный цеолит; б) раскрытие связей Si-O-Si в щелочной среде; в) реорганизация структуры для вхождения мицелл; г) удаление органического темплата [131]

Полученные материалы авторы назвали мезоструктурированными [131]. Подробный анализ этих материалов показывает, что по своим свойствам они очень близки к материалам RZEO-1 (рисунок 1.9).

В таблице 1.1 представлены достоинства и недостатки различных синтетических подходов в создании мезопористых цеолитных материалов, проанализированные в обзоре Чал с соавторами [7].

Таблица 1.1 – Сравнение синтетических подходов для мезопористых цеолитных материалов [7]

Синтетический подход	Способ	Экономические затраты	Стабильность в гидротермальных условиях	Границы применения метода	Возможность регулирования мезопор	Промышленное внедрение
<i>Деструктивный</i>	Деалюминирование	Низкие (если цеолит без темплата)	Высокая	Средние	Нет	Да
	Десилилирование	Низкие (если цеолит без темплата)	Высокая	Узкие	Нет	Нет
<i>Конструктивный</i>	Частичная рекристаллизация мезопористых материалов	Высокие	Низкая	Средние	Есть	Нет
	Мягкое темплатирование	Средние/Высокие	Средняя/Высокая	Широкие	Есть/Не всегда	Нет
	Твёрдое темплатирование	Высокие	Высокая	Широкие	Не всегда	Нет
	Синтез на основе нанокристаллов	Высокие	Высокая	Широкие	Есть/Не всегда	Нет
<i>Деструктивно-конструктивный</i>	Рекристаллизация цеолитов	Средние	Высокая	Широкие	Есть	Нет
	Мезоструктурирование	Средние	Высокая	Широкие	Есть	Да

Как видно из таблицы, деструктивные подходы отличаются низкими затратами и являются более выгодными с экологической точки зрения, чем конструктивные. Однако к существенным недостаткам последних следует отнести отсутствие возможности контролировать мезопористую структуру конечного продукта, а также зависимость от состава исходного цеолита. Так, цеолиты с различным отношением Si/Al приводят к совершенно разным конечным продуктам.

Что же касается конструктивных методов, то основным недостатком данного подхода является высокая стоимость органического темплата, которая мешает дальнейшему развитию способов синтеза, а также промышленному использованию MMM. Бесспорным достоинством мягкотемплатного и мезоструктурирующего способов является формирование материалов с заданной мезопористой структурой и высокой стабильностью в гидротермальных условиях. Стоит отметить, что дальнейшее совершенствование этих способов возможно при недеструктивном удалении структуроформирующих частиц и их повторном использовании в синтезе.

Особое место среди создания MMM занимают методы рекристаллизации и мезоструктурирования. Эти способы относительно недороги и позволяют получать материалы с определённой микро-мезопористой структурой. На сегодняшний день это единственный тип материалов, который внедрились в промышленных масштабах. Так, в 2008–2009 гг. компания Rive Technology запатентовала метод приготовления микро-мезоструктурированного материала [151, 152], а уже в 2012 г. она объявила о получении промышленной партии мезопористого цеолита Y для крекинга вакуумного газойля [131]. Следует также отметить, что эти материалы показали высокую каталитическую активность в целом ряде процессов. Анализ их физико-химических и каталитических свойств посвящена следующая глава литературного обзора.

Глава 2. Рекристаллизованные материалы и их применение в гетерогенном катализе

Анализ литературных данных показывает, что в зависимости от условий проведения рекристаллизации можно получить 3 типа материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой: мезоструктурированные цеолиты, покрытые мезопористой фазой (RZEO-1); нанокомпозиты цеолит – мезопористая фаза (RZEO-2); мезопористые материалы с цеолитными фрагментами в стенках (RZEO-3) [149]. Далее будет рассмотрен каждый из этих типов, как это было сделано в обзоре [153].

2.1 Мезоструктурированные цеолиты (RZEO-1)

Как следует из микроснимков ПЭМ, представленных на рисунке 2.1, при получении материалов типа RZEO-1 цеолитные кристаллы сохраняют свой размер и форму, но внешняя поверхность частиц становится неоднородной, вероятно, в результате отложения на поверхности кристаллов слоев мезопористой фазы и продуктов растворения цеолита [126, 133]. Кроме того, внутри кристалла образуются нерегулярные мезопоры. По данным рентгеновской дифракции структура цеолита в ходе рекристаллизации полностью сохраняется, а образуемая мезопористая фаза не является структурированной, что подтверждается отсутствием рефлексов в области малых углов. Результаты низкотемпературной адсорбции азота указывают на то, что объем микропор в материалах RZEO-1 практически не изменяется, а объем мезопор возрастает по сравнению с исходным цеолитом [130].

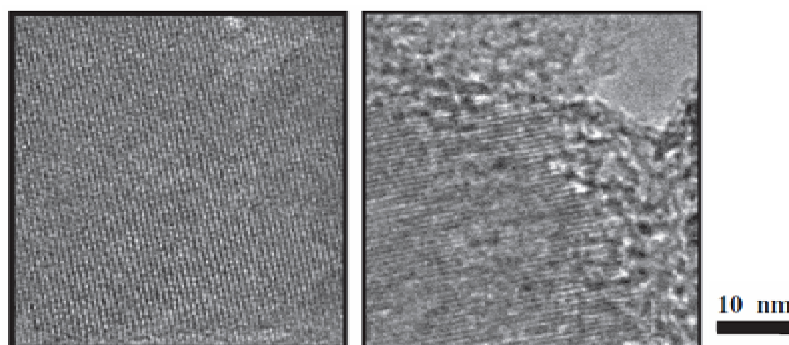


Рисунок 2.1 – Микроснимки ПЭМ исходного (слева) и рекристаллизованного цеолита RZEO-1 (на примере морденита) [130]

Исследование кислотных свойств материалов типа RZEO-1 показало, что для большинства цеолитных структур (MFI [120], MOR [126], FER [127]) рекристаллизация в мягких условиях не приводит к существенным изменениям в количестве и силе кислотных центров. Для цеолита BEA установлено, что концентрация кислотных центров в RBEA-1 увеличивается, в то время как их сила уменьшается. Данный факт был объяснен частичным разрушением локального окружения атомов кремния и алюминия в процессе щелочного десилилирования цеолита BEA на начальной стадии процесса рекристаллизации [119].

Свойства OH-групп в исходном цеолите и материале RZEO-1 аналогичны [119, 125-127, 130]. В ИК-спектре RMOR-1 интенсивность полосы, соответствующей силанольным группам (3745 см^{-1}), выше, чем у исходного цеолита, что может быть связано с образованием мезопористых слоев, у которых внутренняя поверхность пор покрыта силанольными группами. Исследование природы кислотных центров рекристаллизованных материалов RZEO-1 с использованием ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Py) показало, что рекристаллизация в мягких условиях не приводила к существенным изменениям в концентрациях бренstedовских и льюисовских кислотных центров [119, 125-127, 129].

Для рекристаллизованных материалов была изучена доступность кислотных центров, которую оценивали по адсорбции крупных молекул 2,4,6-коллидина. Установлено, что в материалах типа RZEO-1 доступность кислотных центров значительно увеличивается по сравнению с исходным цеолитом [119, 126, 127, 129, 130]. Результаты, представленные в работе [130], показывают, что в исходном MOR только 50% кислотных центров доступны для коллидина. Рекристаллизация в мягких условиях (RMOR-1) увеличивает индекс доступности (ИД) до 80%, что обусловлено более легкой диффузией молекул в мезопорах. Этот вывод был подтвержден при изучении диффузии кумола в порах RBEA-1: для этого материала коэффициент диффузии кумола в три раза выше по сравнению с исходным цеолитом BEA [123].

Таким образом, создание транспортных мезопор в кристаллах цеолита в процессе мягкой рекристаллизации улучшает диффузию крупных молекул и увеличивает доступность кислотных центров внутри кристалла.

Материалы типа RZEO-1 продемонстрировали повышенную активность и селективность в реакциях, требующих сильной кислотности, но имеющих некоторые ограничения по диффузии реагентов или продуктов в цеолитных микропорах. При использовании RZEO-1 в качестве катализаторов удалось значительно улучшить показатели процессов алкилирования бензола додецемом [124], трансалкилирования дифенила пара-диизопропилбензолом (п-ДИПБ) [115, 116], диспропорционирования толуола и кумола [130], крекинга вакуумного газойля [131, 132], гидрокрекинга алканов [121, 122, 129]. Кроме этого, в таких реакциях, как трансалкилирование бифенила пара-диизопропилбензолом [115, 116], изомеризация н-бутена [128] и диспропорционирование кумола [130], использование рекристаллизованных цеолитов приводило к значительному увеличению времени стабильной работы катализатора.

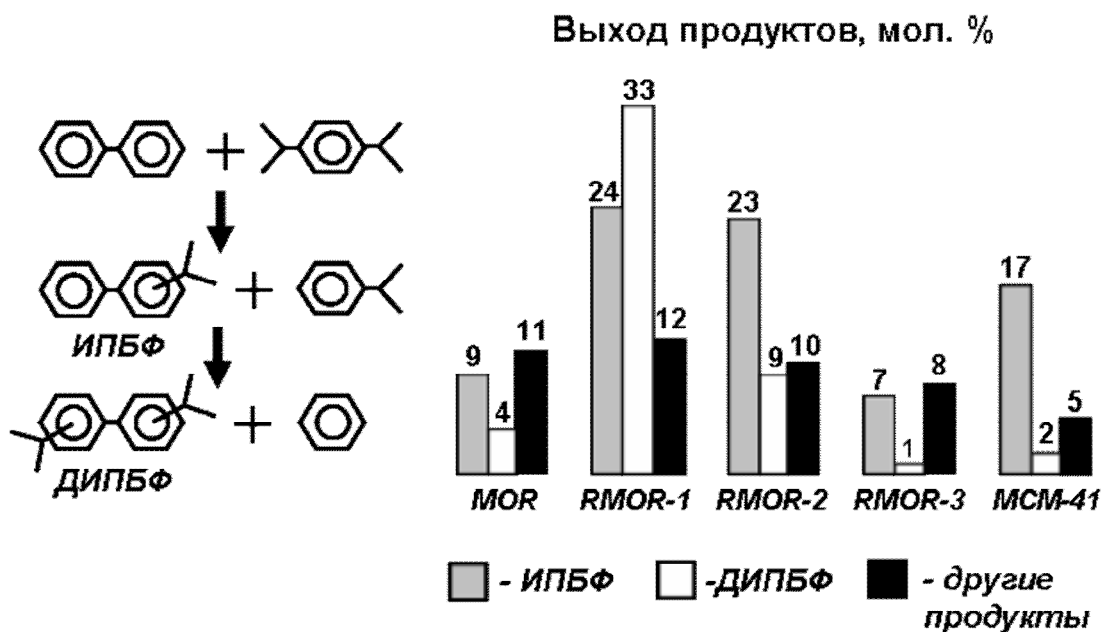


Рисунок 2.2 – Схема и продукты трансалкилирования бифенила пара-диизопропилбензолом на различных молекулярно-ситовых катализаторах [115, 116]

На рисунке 2.2 представлены каталитические свойства рекристаллизованных материалов RMOR-1 в реакции трансалкилирования бифенила пара-диизопропилбензолом [115, 116]. Основными продуктами этой реакции являются изопропилбифенил (ИПБФ), пара-диизопропилбифенил (п-ДИПБФ), кумол и бензол. В меньших количествах присутствуют полиалкилбифенилы и кватерфенилы. Целевым продуктом реакции является линейный п-ДИПБФ – ценное сырьё в синтезе современных полимерных

материалов с высокой термической и механической стабильностью или термотропных жидких кристаллов. Исходный цеолит MOR продемонстрировал довольно низкую конверсию и низкую селективность по п-ДИПБФ, что связано с диффузионными ограничениями в микропорах морденита. Рекристаллизация MOR в RMOR-1 приводит к двух-трехкратному увеличению конверсии бифенила, шести-семикратному увеличению конверсии п-ДИПБ по сравнению с исходным морденитом и к росту селективности образования п-ДИПБФ. В результате выход целевых продуктов значительно увеличивается (рисунок 2.2). В то же время глубокая рекристаллизация MOR в RMOR-2 и RMOR-3 приводит к формированию материалов с низкой каталитической активностью, близкой к активности мезопористого алюмосиликата со структурой MCM-41, что связано с низкой концентрацией и слабой силой кислотных центров этих катализаторов. Таким образом, наблюдаемый эффект для материала RMOR-1 обусловлен сочетанием его высокой кислотности, повышенной доступности активных центров и снятием диффузионных ограничений для транспорта крупных молекул.

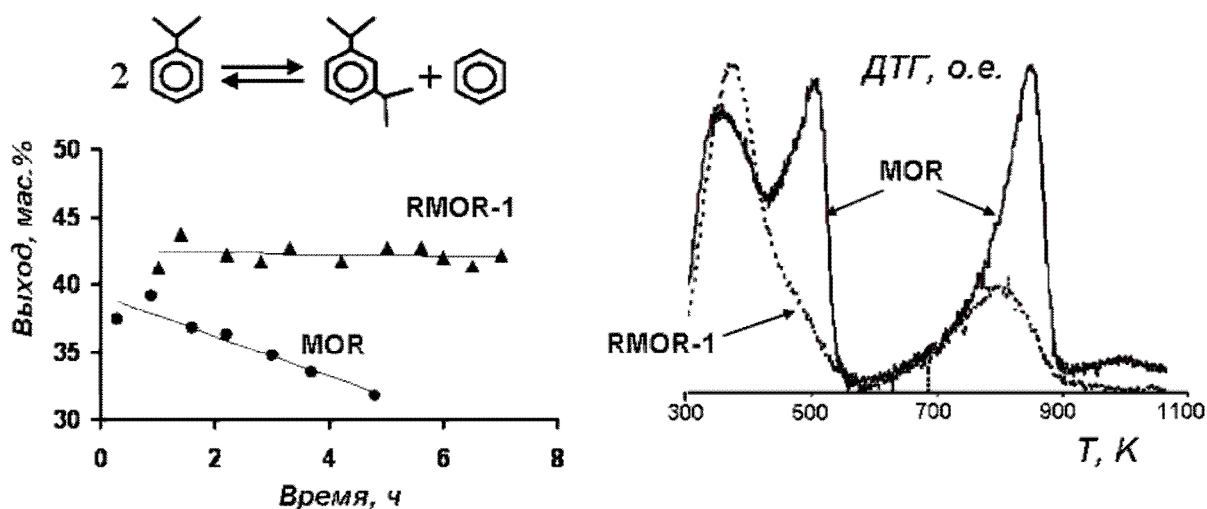


Рисунок 2.3 – Схема диспропорционирования кумола, результаты каталитических экспериментов (слева) и дифференциальной термогравиметрии (справа) [130]

Еще одно преимущество материалов типа RZEO-1 показано на примере каталитических свойств RMOR-1 в реакции диспропорционирования кумола [130]. Результаты, представленные на рисунке 2.3, показывают, что рекристаллизация MOR в RMOR-1 приводит к значительному увеличению времени стабильной работы катализатора. Это достигается благодаря уменьшению образования "легких" продуктов уплотнения (пик ДТГ при 420–520 К) внутри микропор морденита, а также "тяжелого" полиароматического кокса (пик ДТГ при

700-900 K), локализованного на внешней поверхности кристалла или в устьях пор. Уменьшение количества «легкого» кокса для материалов типа RMOR-1 связано с наличием транспортных мезопор внутри кристалла, что обуславливает снятие диффузионных ограничений при транспорте объемных молекул. Уменьшение образования «тяжелого» конденсированного ароматического кокса связано с покрытием цеолитных кристаллов тонкими мезопористыми слоями, защищающими устья пор от блокирования, а поверхность катализатора – от дезактивации [128, 130].

2.2 Микро-мезопористые композиты (RZEO-2)

Второй тип рекристаллизованных материалов (RZEO-2) является композитным материалом и содержит две фазы: цеолитную и мезопористую. Мезопористые фазы могут иметь упорядоченную систему пор, аналогично мезопористым силикатам со структурой MCM-41 [115-130, 134-142, 147] и MCM-48 [142], либо могут быть представлены аморфными материалами с неупорядоченной пористостью [147]. В некоторых случаях могут быть получены композитные материалы, содержащие три фазы. Например, материал, содержащий фазы MFI, AFI и MCM-41, был описан в работе [138].

Данные рентгеновской дифракции на малых и больших углах подтверждают наличие двух фаз: цеолитной (MFI) и мезопористой (MCM-41) [139, 140]. Формирование однородных мезопор диаметром 3–4 нм в фазе MCM-41 фиксируется по наличию подъема на изотерме низкотемпературной адсорбции азота в области $p/p_0 \approx 0,35$ (рисунок 2.4) [141]. Микроснимки СЭМ показывают частичное разрушение цеолитных кристаллов, покрытых мезопористой фазой [134], а микроснимки ПЭМ указывают на срастание цеолитной и мезопористой фаз друг с другом.

Исследование гидротермальной устойчивости композитов типа RZEO-2 показало, что упорядоченная мезопористая фаза сохраняется даже после длительной обработки (до 120 ч) в кипящей воде [136, 137]. Спектры ЯМР на ядрах ^{29}Si таких материалов указывают на то, что отношение Q_4/Q_3 в этих материалах значительно выше, чем в MCM-41 [136]. Этот факт свидетельствует о более высокой степени конденсации Si-O-H групп в материалах RZEO-2, что может

указывать на включение цеолитных фрагментов в состав стенок пор мезопористой фазы.

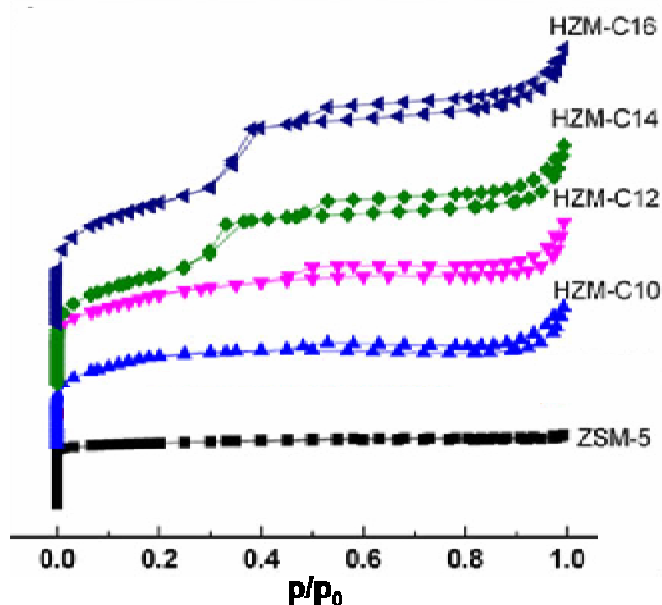


Рисунок 2.4 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота при 77 К исходного цеолита ZSM-5 и его рекристаллизованных аналогов с использованием молекул органического темплата с разной длиной углеводородной цепи (от C₁₀ до C₁₆) [141]

Кривые ТПД NH₃ цеолита MFI и рекристаллизованного материала RMFI-2 имеют одинаковое положение максимумов десорбции, но интенсивности максимумов для материала RMFI-2 значительно слабее. Этот результат говорит о том, что в рекристаллизованном цеолите RMFI-2 сила кислотных центров сохраняется, но концентрация центров уменьшается за счет частичного разрушения цеолита и внедрения цеолитных фрагментов в стенки мезопор [140].

Изменение интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированного пиридина указывает на то, что в RZEO-2 уменьшается концентрация как бренstedовских, так и льюисовских кислотных центров [119, 125-130].

Кроме того, для материалов типа RZEO-2 резко возрастает доступность бренstedовских кислотных центров, оцениваемая по адсорбции объемных молекул-зондов. Для широкопористых цеолитов, таких как BEA, MOR, FAU, в материалах RZEO-2 для молекул коллидинов становятся доступными все кислотные центры. Увеличение доступности кислотных центров для материалов

типа RZEO-2 связано с образованием мезопор внутри кристалла цеолита и с включением цеолитных фрагментов в состав стенок мезопор.

Изучение каталитических свойств нанокompозитных материалов типа RZEO-2 показало, что они обладают следующими преимуществами:

- 1) повышенной активностью в последовательных реакциях, требующих превращения больших молекул реагентов в мезопорах и меньших по размеру промежуточных продуктов в микропорах;
- 2) повышенной активностью и стабильностью в реакциях, протекающих в устьях пор цеолита;
- 3) улучшенной селективностью в ряде реакций, катализируемых металлом и чувствительных к размеру его частиц.

Первое из перечисленных свойств материалов типа RZEO-2 подтверждено на примере реакции dealкилирования алкилароматических углеводородов C_{10+} [135, 143, 144] (рисунок 2.5). Алкилароматические соединения с десятью и более атомами углерода могут быть преобразованы в триметилбензолы (C_9), ксилолы (C_8), толуол и бензол ($C_{<8}$) с помощью последовательных реакций dealкилирования. Исходные MOR и MCM-41 показывают довольно низкие конверсии алкилароматических соединений C_{10+} : цеолит – за счет диффузионных ограничений, а мезопористый материал – за счет низкой кислотности. Использование механической смеси MOR и MCM-41 в качестве катализатора приводит к незначительному улучшению показателей процесса: выходы продуктов состава C_9 , C_8 , $C_{<8}$ не превышают 10–11% (рисунок 2.5). Рекристаллизация исходного морденита в материал RMOR-2 приводит к двукратному увеличению конверсии C_{10+} и заметному увеличению выходов целевых продуктов: ксилолов, толуола и бензола. Этот результат объясняется тем, что в процессе синтеза материала RMOR-2 достигается образование пористой структуры, представляющей единую систему взаимосвязанных микро- и мезопор, при этом в стенках мезопор композитного материала присутствуют цеолитные фрагменты, обеспечивающие кислотность, необходимую для реакции dealкилирования [135, 143].

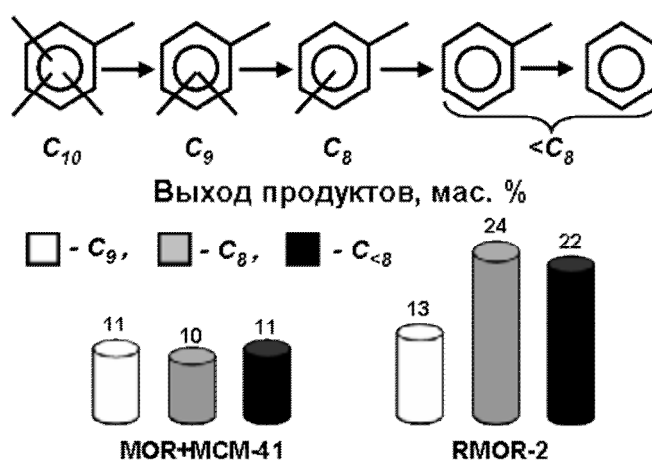


Рисунок 2.5 – Схема и продукты dealкилирования алкилароматических углеводородов C_{10+} на различных молекулярно-ситовых катализаторах [135, 143]

Каталитические процессы, идущие в устьях цеолитных пор, были изучены на примере реакции скелетной изомеризации бутена-1 на рекристаллизованном феррьерите (рисунок 2.6) [127, 128]. Феррьерит считается одним из наиболее перспективных катализаторов этого процесса благодаря его высокой активности, селективности и стабильности к гидротермальным и химическим обработкам. Тем не менее, в ходе каталитической реакции объем кристаллов феррьерита используется лишь частично, так как реакция происходит, в основном, в устьях пор. Кроме того, в результате закупоривания пор довольно быстро происходит дезактивация катализатора. Рекристаллизация феррьерита в RFER-2 приводит к значительному увеличению выхода изобутилена и стабильности работы катализатора [127, 128] (рисунок 2.6) за счет оптимального баланса между мезопористой и цеолитными фазами и создания новых устьев пор.

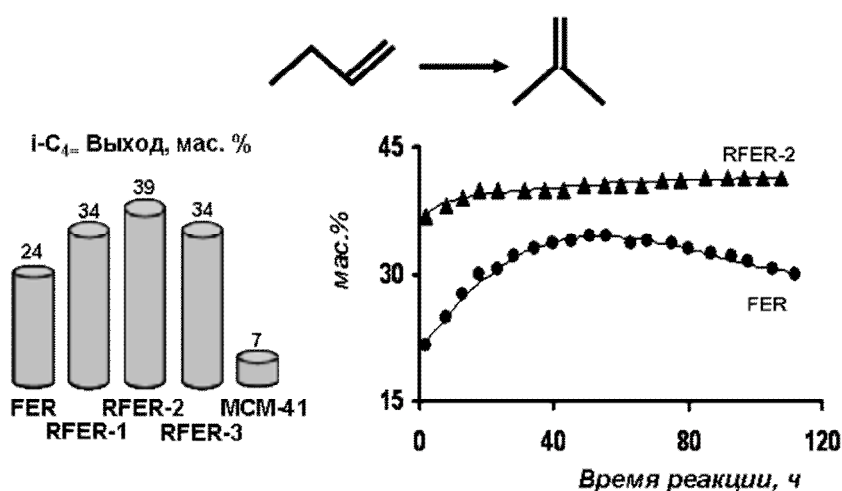


Рисунок 2.6 – Схема и результаты изомеризации бутена-1 на исходном и рекристаллизованных феррьеритах, а также на материале MCM-41 [128]

Преимущества материалов типа RZEO-2 в реакциях, катализируемых металлами, показаны на примере гидроизомеризации *n*-октана [129] (рисунок 2.7). Катализаторы гидроизомеризации обычно сочетают два типа активных центров: кислотный и металлический. Баланс между этими двумя типами центров имеет ключевое значение при приготовлении бифункционального катализатора с оптимальными свойствами. Создание вторичной мезопористости в цеолитных катализаторах и формирование композитных MMM существенно влияет на дисперсность металла. Так, Коннов и соавторы в работе [129] пришли к выводу, что создание вторичной мезопористой системы путем рекристаллизации цеолита способствует образованию частиц Pt, размер которых лежит в диапазоне 3-4 нм, локализованных в мезопористой фазе RMOR-2. Было установлено, что такие частицы Pt способствуют селективной гидроизомеризации *n*-октана (рисунок 2.7). При высоких уровнях конверсии селективность по изооктану увеличивается более чем на 20%, что приводит к почти двукратному увеличению выхода изооктана. Улучшение показателей процесса связано с улучшенным транспортом изооктана в пористой системе и оптимальным размером частиц Pt [129].

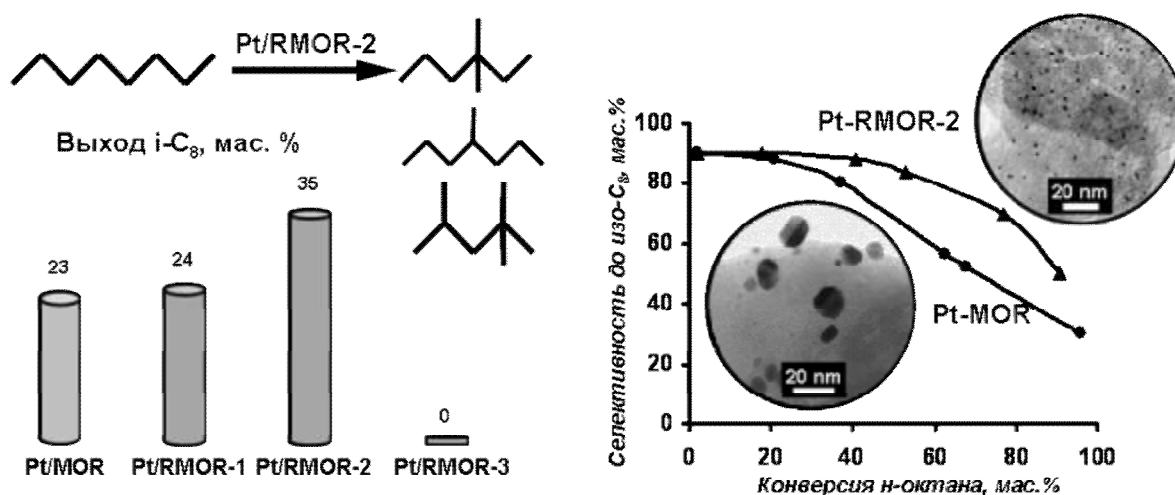


Рисунок 2.7 – Схема и результаты гидроизомеризации *n*-октана на Pt-содержащих катализаторах [129]

2.3 Мезопористые материалы с цеолитными фрагментами (RZEO-3)

Третий тип материалов (RZEO-3) образуется в результате полной рекристаллизации исходного цеолита и содержит только мезопористую фазу. Анализ литературных данных показывает, что материалы типа RZEO-3 в основном представляют собой аналоги мезопористых материалов со структурой MCM-41

[115-130, 143-146], однако есть данные, что материалы MCM-48 и SBA-15 также могут быть получены с помощью этого метода [117, 118].

Основные характеристики материалов типа RZEO-3 представлены на примере рекристаллизованного цеолита BEA. На рентгенограмме RBEA-3 присутствуют интенсивные максимумы (100), (110) и (200), соответствующие гексагонально упорядоченной фазе MCM-41 и отсутствуют рефлексы в диапазоне $2\theta = 6-70^\circ$ (рисунок 2.8), что указывает на разрушение кристаллической структуры цеолита [119]. Морфология частиц материалов типа RZEO-3 также характерна для мезопористых материалов.

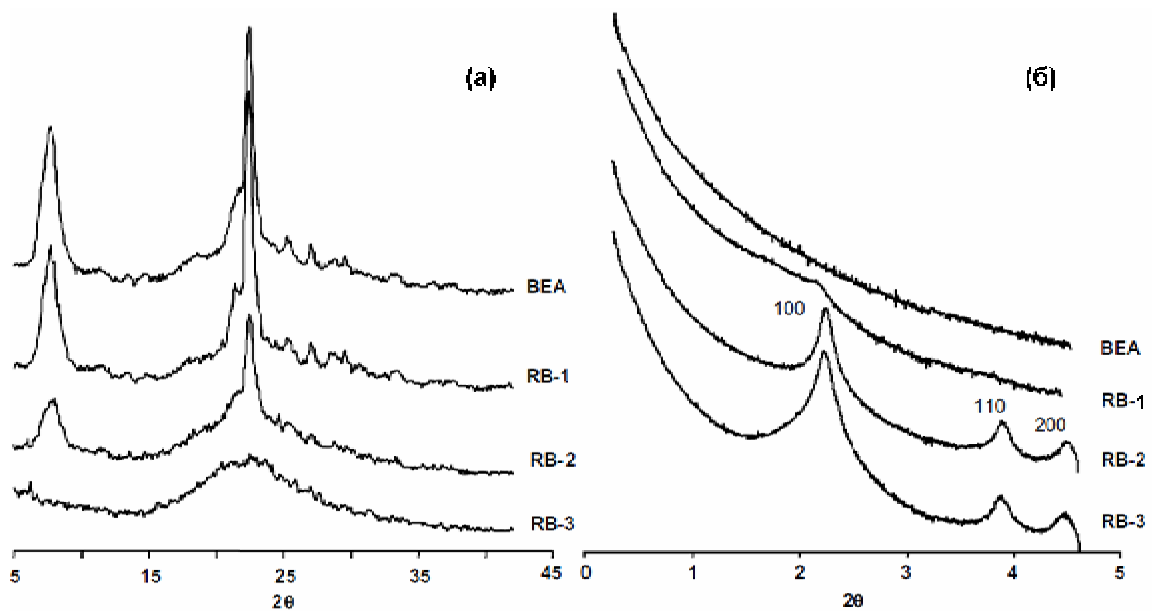


Рисунок 2.8 – Данные РФА (а) и МУРПИ (б) для цеолита BEA и рекристаллизованных материалов на его основе [119]

Несмотря на то, что фазовый состав и морфология материалов типа RZEO-3 соответствуют традиционным мезопористым материалам, существует несколько принципиальных отличий между ними. Прежде всего, это касается локальной структуры стенок мезопор, которые содержат цеолитные субъединицы. На существование цеолитных фрагментов в стенках мезопор указывают данные ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектре материала RBEA-3 присутствуют полосы 522, 572 см^{-1} [136], относящиеся к колебаниям двойных четырёхчленных колец и пятичленных кольцевых субъединиц в цеолите BEA [154]. Эти полосы отсутствуют в спектре материала MCM-41, полученного по традиционным методикам.

Изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 для материалов типа RZEO-3 являются типичными для упорядоченных мезопористых силикатов (рисунок 2.9)

[119]. По сравнению с исходным цеолитом, в RZEO-3 объем микропор близок к нулю, а объем мезопор аналогичен мезопористым материалам с упорядоченной структурой. Резкий подъем в области $p/p_0 \approx 0,35$ подтверждает образование однородных мезопор с диаметром около 3 нм, что согласуется с данными микроснимков ПЭМ (рисунок 2.10). Однако толщина стенки мезопор в материалах RZEO-3 оказывается намного больше [143], чем у молекулярного сита MCM-41, что объясняется включением цеолитных фрагментов. В самом деле, цеолитные фрагменты – продукты растворения цеолита, используемые в синтезе материалов типа RZEO-3, имеют жесткий каркас и больший объем по сравнению с алюмосиликатными частицами, используемыми в традиционном синтезе MCM-41. Повторная сборка из таких цеолитных фрагментов приводит к утолщению стенки мезопор и получению материалов, у которых распределение пор по размерам несколько шире, чем у MCM-41.

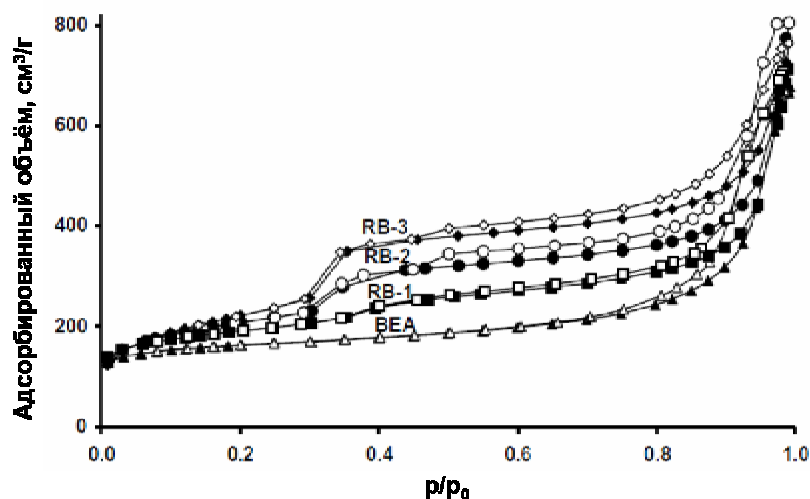


Рисунок 2.9 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота при 77 К исходного цеолита BEA и рекристаллизованных цеолитов, полученных при разных концентрациях NaOH: 0,75 М (RB-1), 2 М (RB-2) и 3 М (RB-3) [119]

Сравнение гидротермальной устойчивости материалов типа RBEA-3 и MCM-41, проведенное на основании результатов термопаровой обработки [145] показало, что основные рефлексы RBEA-3 в спектрах МУРРИ сохраняются после термопаровой обработки в течение 240 часов, в то время как в случае MCM-41 они полностью исчезают уже через 48 часов. Очевидно, повышенная термопаростабильность RBEA-3 обусловлена присутствием цеолитных фрагментов в стенках мезопор материала.

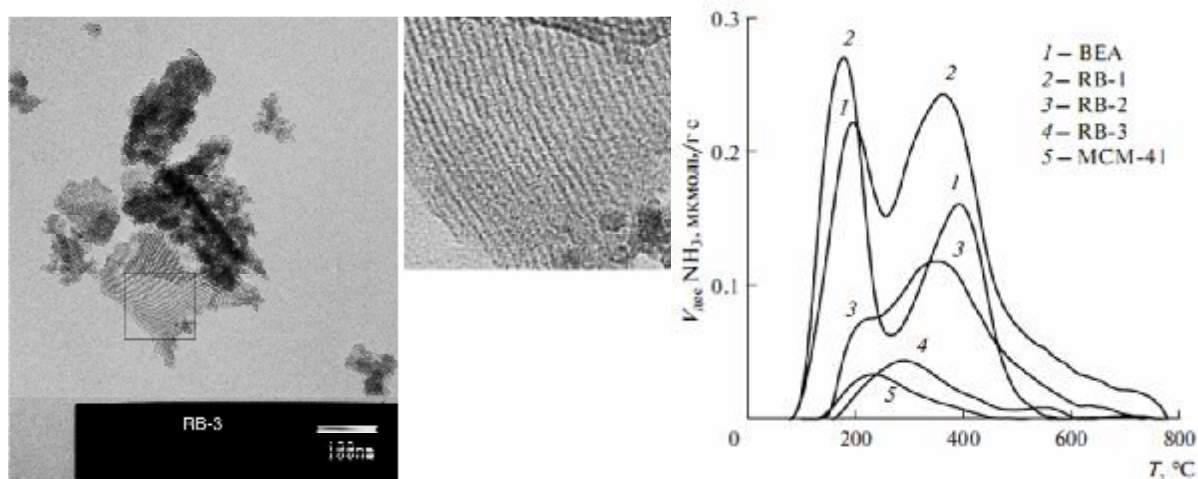


Рисунок 2.10 – Микроснимок рекристаллизованного образца RB-3 (слева), в котором выделена область упорядоченной мезопористой структуры, и кривые ТПД NH_3 (справа), полученные на образцах исходного и рекристаллизованного цеолита BEA, а также материала MCM-41 [119, 124]

Сравнение кислотных свойств материалов типа RBEA-3 с исходным цеолитом BEA и мезопористым материалом MCM-41 представлено на рисунке 2.10. По отношению к исходному цеолиту BEA, общее количество кислотных центров в RBEA-3 значительно снижается, но их содержание и сила заметно выше, чем у MCM-41 [124]. При этом, согласно ИК-спектрам адсорбированного пиридина, содержание кислотных центров Бренстеда в RBEA-3 резко уменьшается [149]. В то же время все центры становятся доступными для крупных молекул-зондов, таких как 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин (ДТБП), а значение индекса доступности для материалов типа RZEO-3 оказывается близким к 1.

В литературе описаны преимущества материалов типа RZEO-3 в катализе по сравнению с традиционными цеолитами, рекристаллизованными материалами и мезопористыми алюмосиликатами MCM-41. Эти материалы наиболее перспективны в следующих случаях:

- 1) для превращения крупных молекул реагентов, которые не могут проникнуть в пористую систему цеолитов и для превращения которых не могут быть использованы другие мезопористые материалы из-за их низкой кислотности;
- 2) для синтеза объемных соединений, образование которых затруднено из-за диффузионных ограничений в случае цеолитов и из-за низкой кислотности в случае мезопористых материалов;

3) для увеличения срока службы катализатора за счет более высокой гидротермальной устойчивости по сравнению с мезопористыми материалами.

Увеличение конверсии объемных реагентов было продемонстрировано на примере крекинга 1,3,5-триизопропилбензола (1,3,5-ТИПБ) [116], размер которого делает невозможным его доступ в микropоры цеолитов. Как показано на рисунке 2.11, на RMOR-3 наблюдается 5-кратное увеличение конверсии 1,3,5-ТИПБ по сравнению с исходным морденитом. Сравнение каталитических свойств RMOR-3 и MCM-41 показывает, что конверсия 1,3,5-ТИПБ на этих катализаторах достаточно близка, но для RMOR-3 значительно выше вклад глубокого крекинга. Этот факт подтверждает наличие в стенках мезопор материала RMOR-3 цеолитных фрагментов, способствующих глубокому каталитическому крекингу. Высокая каталитическая активность RMOR-3 была достигнута за счет улучшения доступности кислотных центров и снятия диффузионных ограничений при транспорте крупной разветвленной молекулы 1,3,5-ТИПБ в мезопорах катализатора. Вклад глубокого каталитического крекинга связан с более высокой кислотностью RMOR-3 по сравнению с MCM-41 [116].

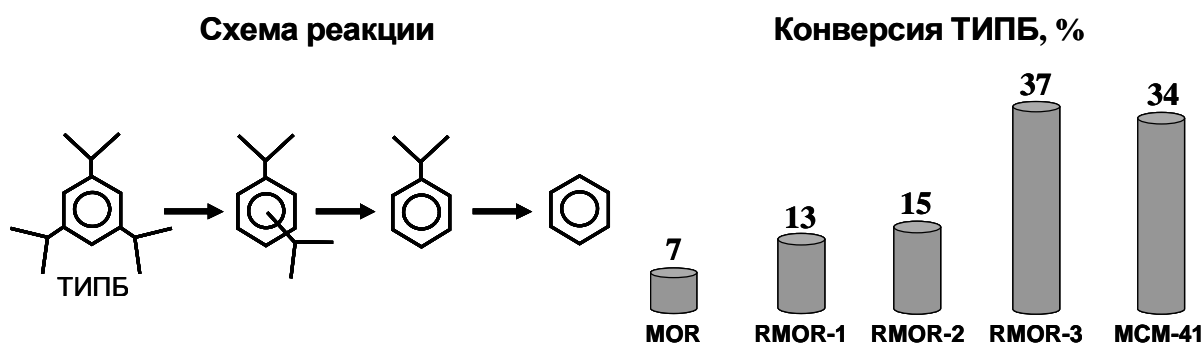


Рисунок 2.11 – Схема и результаты крекинга 1,3,5-триизопропилбензола (ТИПБ) [116]

Второе преимущество материалов типа RZEO-3 продемонстрировано на примере алкилирования фенола *трет*-бутанолом на катализаторе RMWW-3 [146] (рисунок 2.12). Целевые продукты этой реакции – 4-*трет*-бутилфенол (4-ТБФ) и 2,4-ди-*трет*-бутилфенол (2,4-ДТБФ). 4-ТБФ может образовываться и диффундировать внутри микropор цеолита MWW, в то время как 2,4-ДТБФ может быть получен только на внешней поверхности кристаллов цеолита. Рекристаллизация MWW в RMWW-3 приводит к существенному увеличению конверсии и селективности по 2,4-ДТБФ по отношению к исходному цеолиту

MWW за счет улучшения транспорта разветвленного 2,4-ДТБФ. Существенное увеличение выхода 2,4-ДТБФ на RMWW-3 по сравнению с MCM-41 (рисунок 2.12) связано с более высокой кислотностью RMWW-3.

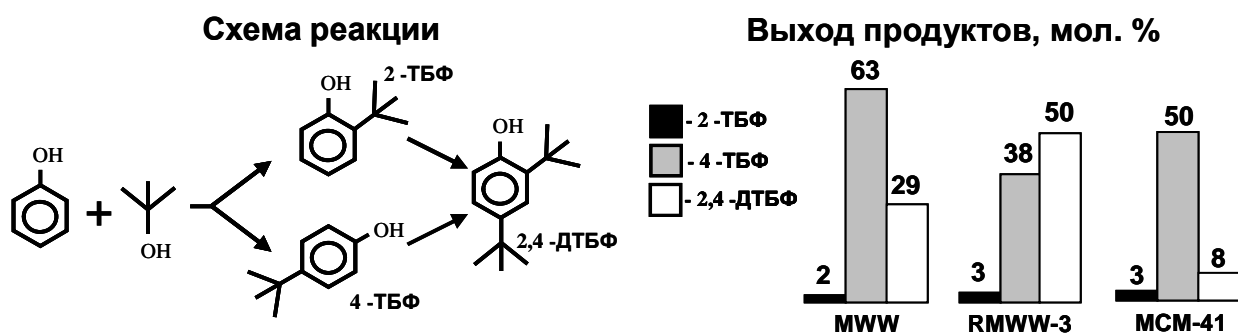


Рисунок 2.12 – Алкилирование фенола трет-бутанолом [146]

Наконец, эффективность материалов типа RZEO-3 рассмотрена на примере получения биотоплива [145] (рисунок 2.13). Использование бионефти, полученной пиролизом древесной биомассы, в качестве топлива для дизельных двигателей, газовых турбин и т.д. требует обогащения, которое обычно включает конверсию карбонильных соединений и кислот. Применение с этой целью цеолитов ограничено вследствие низкой доступности активных центров для крупных молекул. Диффузионные ограничения для молекул биотоплива снимаются в порах мезопористых молекулярных сит, но низкая кислотность и слабая гидротермальная устойчивость таких катализаторов препятствуют их использованию в данном процессе.

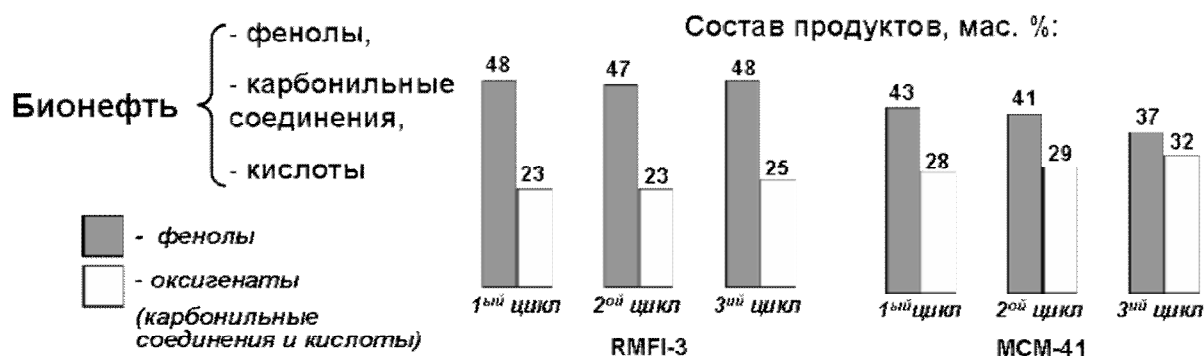


Рисунок 2.13 – Каталитическое превращение бионефти, полученной пиролизом древесной биомассы [145]

Ли и соавторы [145] сравнили свойства MCM-41 и RMFI-3 в процессе получения биотоплива. RMFI-3 показал более высокие степени превращения карбонильных соединений и кислот. Кроме того, RMFI-3 продемонстрировал высокую воспроизводимость каталитических свойств после нескольких циклов

реакции / регенерации (рисунок 2.13), что связано с высокой гидротермальной устойчивостью этого материала. В нескольких каталитических циклах гексагональная пористая структура MCM-41 была частично разрушена, а структура RMFI-3 сохранилась. Авторы объясняют более высокую эффективность материалов типа RZEO-3 синергетическим эффектом высокоразвитой системы мезопор, повышенной кислотности и высокой гидротермальной стабильности рекристаллизованного материала [145].

Таким образом, анализ литературных данных показал, что среди известных способов получения микро-мезопористых материалов метод рекристаллизации является одним из самых перспективных. Однако до последнего времени создание таких материалов не имело хорошей теоретической базы, и оптимизация параметров для конкретного практического применения осуществлялась исключительно методом проб и ошибок. Дальнейший прогресс в этой области связывают с разработкой методов направленного синтеза материалов с заданными свойствами. Для осуществления этой задачи необходима детальная информация о механизме рекристаллизации цеолитов.

В связи с этим, целью данной работы являлось определение основных стадий рекристаллизации цеолита и определение параметров синтеза МММ разного типа, а также исследование формирования их кислотных и каталитических свойств в модельных реакциях олигомеризации бутиленов и синтеза изобутилена из ацетона.

Глава 3. Объекты и методы исследования (экспериментальная часть)

Микро-мезопористые материалы готовили на основе коммерчески доступного деалюминированного морденита CBV 90A (Si/Al = 48) компании Zeolyst.

В работе были также использованы следующие реагенты:

- бромид цетилтриметиламмония ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$, х.ч.;
- гидроксид натрия NaOH, ч.д.а.;
- соляная кислота HCl, х.ч.;
- нитрат аммония NH_4NO_3 , ч.;
- бутан-бутиленовая фракция (ББФ, состав см. Таблица 3.3) производства Московского нефтеперерабатывающего завода;
- ацетат магния $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, ч.д.а.;
- ацетон C_3H_6O , осч.

3.1 Синтез микро-мезопористых материалов на основе морденита

Процедура рекристаллизации включала 4 этапа. Сначала исходный морденит обрабатывали водным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем к полученной суспензии добавляли водный раствор органического темплата бромид цетилтриметиламмония (СТАВ) и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. Гидротермальную обработку реакционной смеси проводили в автоклавах при температуре 383 К в течение 24 часов. Далее смесь охлаждали до комнатной температуры, понижали pH до значений 8,0 – 8,3 путём добавления водного раствора соляной кислоты и вновь подвергали автоклавной обработке при температуре 383 К в течение 24 часов.

Для определения влияния рекристаллизации на структуру конечных материалов¹ были синтезированы 3 серии образцов с разным отношением щёлочь/цеолит: 3 ммоль/г, 5 ммоль/г и 10 ммоль/г. В ходе синтеза образцов всех трёх серий использовали одинаковое количество органического темплата (4 ммоль

¹ Автор благодарит к.х.н. А.А. Маерле за помощь в приготовлении образцов микро-мезопористых материалов

на 1 г исходного морденита), отвечающее образованию трубчатых мицелл в растворе [155]. Описание образцов, полученных на различных этапах рекристаллизации, представлено в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Промежуточные и конечные продукты рекристаллизации морденита

Этапы рекристаллизации	Условия реакции	Серия RM1	Серия RM2	Серия RM3
		ОН ⁻ /MOR = 3 ммоль/г	ОН ⁻ /MOR = 5 ммоль/г	ОН ⁻ /MOR = 10 ммоль/г
I. Обработка водным раствором NaOH	ОН ⁻ /MOR = 3 – 10 ммоль/г, 298 К	RM1(I)-1М RM1(I)-30М	RM2(I)-1М RM2(I)-30М	RM3(I)-1М RM3(I)-30М
II. Добавление СТАВ	СТАВ/MOR = 4 ммоль/г, 298 К	RM1(II)-1М RM1(II)-30М	RM2(II)-1М RM2(II)-30М	RM3(II)-1М RM3(II)-30М
III. Первая гидротермальная обработка	383 К, pH = 12	RM1(III)-0H RM1(III)-1H RM1(III)-5H RM1(III)-10H RM1(III)-24H	RM2(III)-0H RM2(III)-1H RM2(III)-5H RM2(III)-10H RM2(III)-24H	RM3(III)-0H RM3(III)-1H RM3(III)-5H RM3(III)-10H RM3(III)-24H
IV. Вторая гидротермальная обработка после коррекции pH	383 К, pH = 8	RM1(IV)-0H RM1(IV)-12H RM1(IV)-24H	RM2(IV)-0H RM2(IV)-12H RM2(IV)-24H	RM3(IV)-0H RM3(IV)-12H RM3(IV)-24H

В таблице и далее в тексте приняты следующие обозначения: рекристаллизованные мордениты обозначены символом «RM», далее следует номер серии («1», «2» или «3»), в скобках указан этап рекристаллизации (от I до IV), а после знака «-» указано время обработки от начала этапа («М» – минуты,

«Н» – часы). Обозначение «ОН» принято для образцов, которые были извлечены из автоклавов сразу после достижения температуры 383 К.

Промежуточные и конечные продукты синтеза были отфильтрованы, тщательно промыты горячей (~ 363 К) дистиллированной водой и высушены при температуре 383 К в течение суток. Образцы исследовали как в свежесинтезированной, так и в прокалённой форме. Прокаливание образцов проводили в токе сухого воздуха при температуре 823 К в течение 12 часов.

3.2 Модифицирование образцов

3.2.1 Декатионирование

Для получения протонных форм образцов была использована методика ионного обмена. Образец помещали в 0,1 М раствор нитрата аммония NH_4NO_3 из расчёта 10 мл на 1 г материала, смесь перемешивали в течение 3 часов при температуре 353 К. После этого смесь охлаждали, фильтровали, промывали дистиллированной водой и в течение 1,5 часов выдерживали в сушильном шкафу при температуре 363 К. Всю процедуру повторяли 3 раза. После сушки образец прокаливали при 823 К в течение 6 часов.

3.2.2 Получение магнийсодержащих образцов

Для проведения каталитических экспериментов по конверсии ацетона в изобутилен было необходимо получить образцы, содержащие магний. Синтез таких образцов проводили методом пропитки по влагоёмкости раствором ацетата магния.

Сначала готовили фракцию 0,5–1,0 мм морденита и рекристаллизованных образцов и определяли адсорбционную ёмкость по дистиллированной воде. Затем образцы сушили при 383 К в течение 6 часов, пропитывали водным раствором, содержащим рассчитанное количество соли ацетата магния $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, и снова сушили при 423 К в течение суток.

Перед каталитическим экспериментом образцы прокаливали в реакторе в токе воздуха при следующем режиме:

1. нагревание до 823 К в течение 2 часов;
2. выдержка при 823 К в течение 4 часов.

3.3 Методики химического и физико-химического исследования образцов

3.3.1 Рентгенофазовый анализ

Данные рентгеновской дифракции² получали на автоматизированном рентгеновском дифрактометре Stoe Stadi P в геометрии θ – θ (образец расположен горизонтально, трубка и детектор перемещаются по кругам гониометра). Режим генератора 40 кВ, 40 мА, рентгеновская трубка с медным анодом (λ Cu K α = 1,5418 Å), монохроматор на вторичном пучке, точечный сцинтилляционный детектор. Исследуемый порошок помещали в стальную кювету, плотно надавив до образования таблетки. Съёмку дифрактограммы производили при вращении образца в горизонтальной плоскости в интервале угла 2θ 5–60° с шагом 0,05°, ширина щелей на выходе из трубки и перед детектором 1 мм, время регистрации в точке – 2 с. Обработку дифрактограмм проводили по программе WINXPOW.

Съёмку дифрактограмм малоуглового рассеивания рентгеновского излучения (МУРРИ)³ в области углов 2θ = 1–6 проводили на приборе Anton Paar SAXSess с использованием монохроматического CuK α излучения.

3.3.2 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические изображения⁴ детемплатированных образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2010 с использованием электронного пучка 200 кэВ и сканирующем электронном микроскопе CAMSCAN.

3.3.3 Спектроскопия ЯМР

Спектры ЯМР твёрдого тела на ядрах ¹H, ¹³C, ²³Na, ²⁷Al и ²⁹Si регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE II 400WB с использованием датчика с системой вращения под «магическим» углом (ВМУ) с внешним диаметром ротора 4 мм. В таблице 3.2 представлены условия съёмки спектров ЯМР твёрдого тела.

² Автор благодарит к.х.н. И.В. Добрякову за исследование рекристаллизованных образцов методом РФА

³ Автор благодарит д.х.н. А.А. Ширяева за исследование рекристаллизованных образцов методом МУРРИ

⁴ Автор благодарит к.х.н. В.И. Зайковского за снятие микроснимков образцов методом ПЭМ

Таблица 3.2 – Условия съёмки спектров ЯМР твёрдого тела

Ядро	Частота, МГц	Импульсная методика	Возбуждающий импульс, ° / длительность импульса, мкс	Время прохождения между спектрами, с	Скорость вращения образца, кГц
^1H	400,1	Одиночный импульс	90° / 2,5 мкс	10	10
^{13}C	100,6	Кросс-поляризация (КП)	90° / 2,1 мкс (^1H), время контакта – 2 мс	1,5	
^{23}Na	105,8	Одиночный импульс	15° / 0,7 мкс	0,2	
^{27}Al	104,3	Одиночный импульс	15° / 0,7 мкс	0,5	
^{29}Si	79,5	Одиночный импульс	90° / 3,0 мкс	60	8
		Кросс-поляризация (КП)	90° / 2,1 мкс (^1H), время контакта – 2 мс	5	

Для получения дополнительной информации об атомах кремния и углерода, в ближайшем окружении которых присутствуют протоны, была использована спектральная методика кросс-поляризации (КП ВМУ).

3.3.4 Низкотемпературная адсорбция азота

Исследование характеристик пористой структуры исходного морденита и рекристаллизованных цеолитов⁵ проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2000 фирмы Micromeritics. Предварительно все прокалённые образцы были вакуумированы при температуре 623 К до 10^{-3} Па. Адсорбцию проводили при 77 К. Изотермы регистрировали в виде зависимостей:

$$V_{адс.г.}(cm^3/g) = f(p/p_0).$$

⁵ Автор благодарит к.х.н. Л.И. Родионову за исследование пористой структуры микро-мезопористых материалов методом низкотемпературной адсорбции азота

Объём пор определяли как $V_{\text{пор}} = V_{\text{адс}}/646,9$, где 646,9 – отношение молярных объёмов газообразного и жидкого азота ($V_{\text{ж}} = 34,65$ мл/моль, $V_{\text{г}} = 22414$ мл/моль).

Общий адсорбционный объём ($V_{\text{общ}}$) пор измеряли в точке $p/p_0 = 0,945$ из адсорбционной ветви изотермы. Для определения объёма микропор ($V_{\text{микро}}$) использовали t-метод де Бура и Липпенса; при расчёте отношения объёма микропор к объёму мезопор ($V_{\text{микро}}/V_{\text{мезо}}$) исходили из предположения, что объём макропор много меньше значения $V_{\text{мезо}}$, поэтому:

$$V_{\text{мезо}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{микро}}$$

3.3.5 Химический анализ

Элементный состав⁶ всех использованных в работе образцов определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Scientific ARL PERFORM'X WDXRF с операционной родиевой трубкой и мощностью 2,5 кВт. Для проведения анализа 0,1–0,2 г прокалённого образца прессовали в таблетку с ~ 1 г порошкообразной борной кислоты.

3.3.6 Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализы осуществляли на приборах SDT Q600 фирмы TA Instruments и TG 209 F1 фирмы NETZSCH. Навеску исследуемого материала массой около 20 мг подвергали прокаливанию в токе воздуха (20 мл/мин) со скоростью подъема температуры, равной 10 °/мин. При этом, в автоматическом режиме фиксировали изменение массы образца, а также тепловой поток. С помощью указанных методов определяли:

- 1) содержание органического темплата в свежесинтезированных материалах и мольное отношение СТА/Al;
- 2) содержание кокса в образцах катализаторов после проведения каталитических экспериментов.

⁶ Автор благодарит к.х.н. С.В. Коннова за исследование рекристаллизованных образцов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии

3.3.7 ИК-спектроскопия

ИК-спектры⁷ регистрировали на Фурье-спектрометре Protégé 460 Nicolet с МСТ-детектором. Спектры записывали с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$. Диаметр таблетки для регистрации ИК-спектров составлял 16 мм.

Удаление воды с образцов и адсорбцию молекул-зондов проводили на вакуумной установке с рабочим вакуумом $5 \cdot 10^{-4}$ Па, оснащённой датчиками абсолютного давления. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 3.1. Таблетку образца помещали в ИК-ячейку, нагревали в течение 2 часов до 723 К и выдерживали 1 час при этой температуре; затем проводили адсорбцию молекул-зондов. Количество адсорбированных молекул-зондов определяли по падению давления. Адсорбцию пиридиновых оснований проводили при 423 К до получения постоянных интенсивностей полос алкилпиридинов в спектре, затем удаляли слабо адсорбированные основания путём вакуумирования образцов при 423 К в течение 30 минут.

Обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью программного пакета OMNIC ESP 7.3. Спектры нормировали на массу исследуемой таблетки образца.

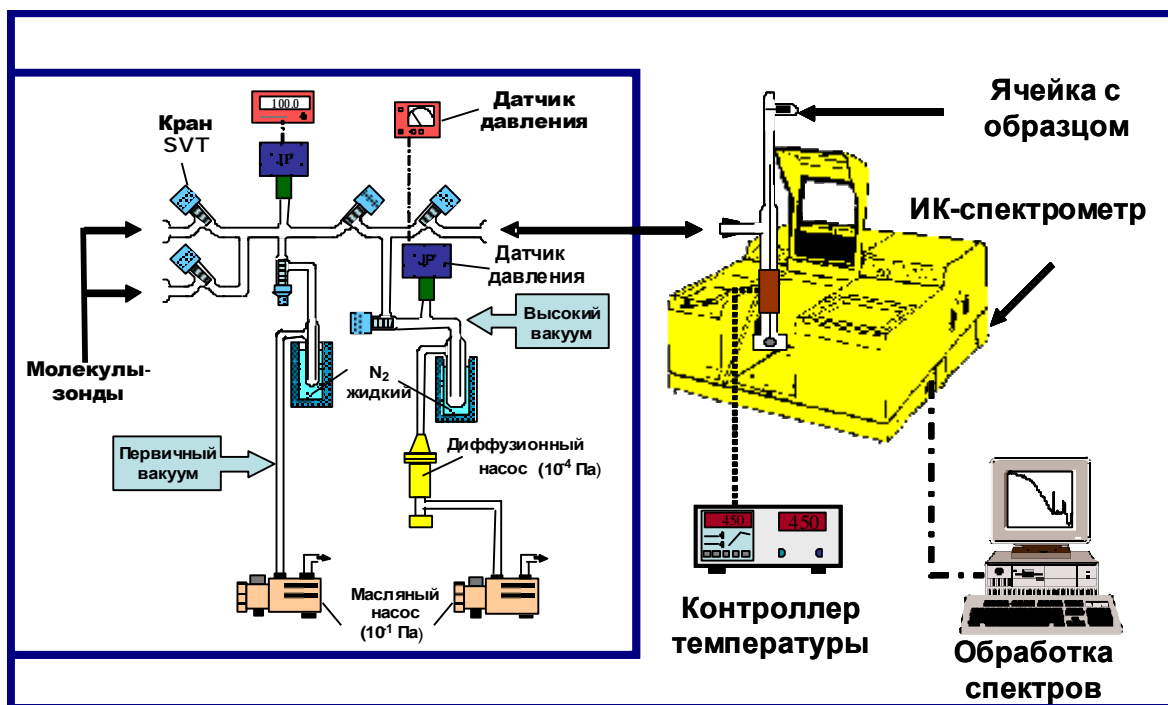


Рисунок 3.1 – Схема вакуумной установки для проведения ИК-исследований в статических условиях

⁷ Автор благодарит к.х.н. А.Г. Попова и к.х.н. В.Л. Сушкевича за исследование рекристаллизованных образцов методом ИК-спектроскопии адсорбированных пиридиновых оснований

3.3.8 Термопрограммированная десорбция аммиака

Термопрограммированную десорбцию аммиака⁸ (ТПД NH₃) проводили на сорбционном анализаторе УСГА-101 фирмы «Унисит». Перед адсорбцией аммиака образцы прокаливали *in situ* в токе осушенного воздуха при 773 К в течение 1 часа, а затем охлаждали до 333 К в токе азота. Насыщение проводили в токе аммиака, разбавленного гелием (1:1) при 333 К в течение 30 минут. Удаление физически адсорбированного аммиака осуществляли при 373 К в токе гелия в течение 1 часа. Кривые термодесорбции аммиака получали в температурном интервале 350–1050 К в токе гелия при скорости подъема температуры 8°/мин.

3.4 Методики проведения каталитических экспериментов

3.4.1 Олигомеризация бутиленов

3.4.1.1 Каталитическая установка

Эксперименты по олигомеризации бутиленов проводили на лабораторной каталитической установке УЛКат-1 фирмы «Унисит» с реактором проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Схема установки представлена на рисунке 3.2.

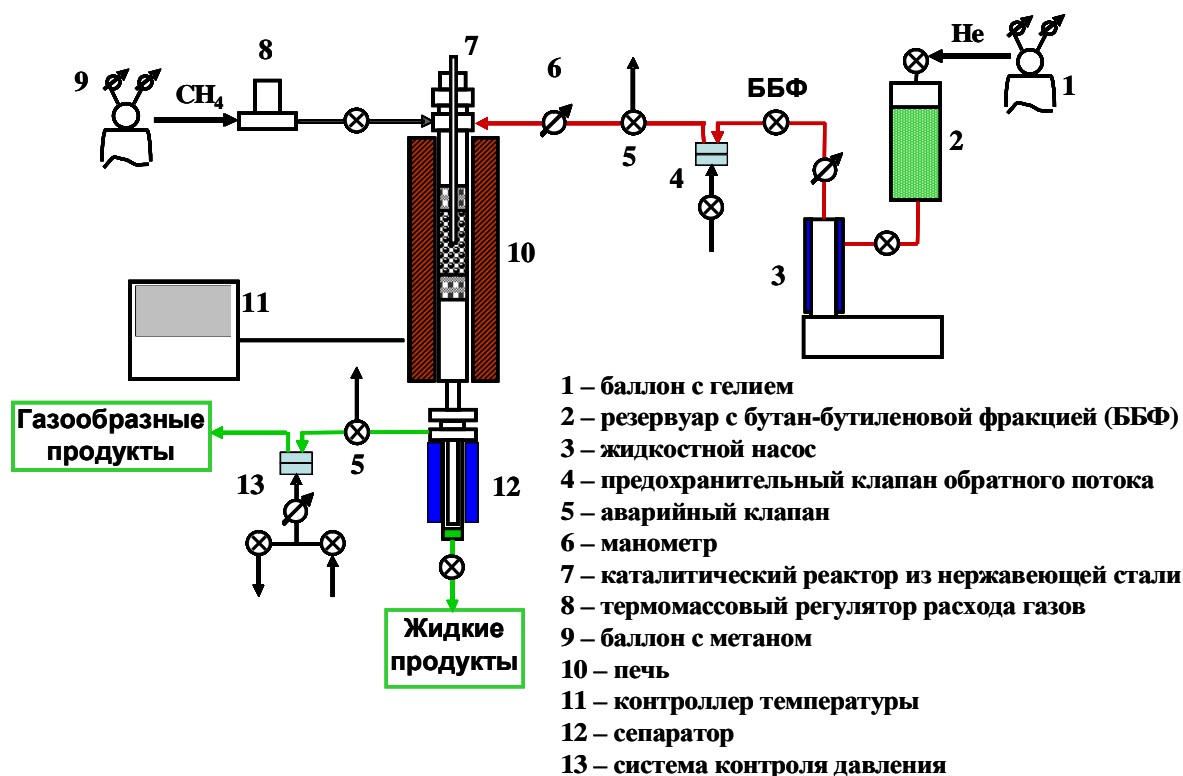


Рисунок 3.2 – Схема проточной каталитической установки для проведения реакции олигомеризации

⁸ Автор благодарит М.В. Белову за исследование рекристаллизованных образцов методом ТПД NH₃

Установка позволяет проводить исследования как в жидкофазном, так и в газо-жидкофазном режимах.

3.4.1.2 Проведение каталитического эксперимента

Каталитические эксперименты проводили при давлении 1,5 МПа, температуре 573 К, массовой скорости подачи сырья $2,5 \text{ Г}_{\text{сырья}}/(\text{Г}_{\text{катализатора}} \cdot \text{ч})$, в токе метана (7,5 мл/мин).

Для проведения эксперимента навеску катализатора в виде фракции 0,5-1,0 мм массой 2 г загружали в реактор. Реактор с катализатором помещали в печь, температуру в которой поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$ с помощью регулятора температуры. Температуру реакционной зоны контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, размещённой в слое катализатора. Через регулятор расхода газов в системе создавали необходимое давление, перед началом каждого эксперимента систему проверяли на герметичность. В качестве сырья использовали бутан-бутиленовую фракцию, состав которой приведён в таблице 3.3. Сырье, хранящееся в баллоне под давлением 3 МПа, подавали в реактор с помощью поршневого насоса.

Таблица 3.3 – Состав бутан-бутиленовой фракции

Углеводород	Пропен	Изобутан	Бутан	Бутилены различного состава	Пентан
Количество, мас. %	0,1	4,9	14,2	77,5	3,3

Перед подачей сырья температуру в реакторе с катализатором поднимали до 573 К за 60 минут в токе метана (10 мл/мин) и выдерживали при этой температуре в течение 15 минут, после чего пускали сырье.

Сбор продуктов реакции начинали через 1 час после начала подачи сырья. Жидкие продукты реакции конденсировали с помощью сепаратора и отбирали каждые 40-60 минут. Газовые продукты реакции анализировали в режиме «on-line» с помощью хроматографа. Опыт вели в течение 6 часов. Точность эксперимента составляла 5 отн. %.

3.4.1.3 Хроматографический анализ продуктов

Продукты реакции анализировали на жидкостном хроматографе Кристалл-2000М фирмы «Хроматэк Аналитик» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой с нанесённой фазой SE-30 (30 м). В качестве газа-носителя использовали азот. Анализ проводили в следующем температурном режиме: 3 минуты при 318 К, затем подъем со скоростью 10 °/мин от 318 до 473 К, 11 минут при 473 К, затем подъем со скоростью 20 °/мин от 473 К до 513 К и 30 минут при 513 К. Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программно-аппаратного комплекса «Хроматэк Аналитик». Продукты реакции идентифицировали путём сопоставления их времён удерживания со временами удерживания эталонных веществ при добавлении эталонного вещества в смесь продуктов реакции. Во всех исследованиях относительная ошибка хроматографического анализа составляла не более 3%.

Лёгкие углеводороды состава C₂-C₅ анализировали на кварцевой капиллярной колонке PLOT-Al₂O₃/KCl длиной 50 м и диаметром 0,32 мм при температуре термостата колонок 353 К, с использованием водорода в качестве газа-носителя и пламенно-ионизационного детектора. Обработку хроматограмм осуществляли с помощью программы «Экохром».

3.4.1.4 Обработка экспериментальных данных

Расчёт конверсии производили по алкенам состава C₄. Бутан и изобутан в расчётах не учитывали, т.к. они не претерпевали превращений в выбранных условиях реакции. Конверсию (в %) рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\sum(S_i \cdot k_i \cdot n_i / M_i)}{\sum(S_i \cdot k_i \cdot n_i / M_i) + \sum(S_j \cdot k_{\text{бутилен}} / M_{\text{бутилен}})} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где S_i – площадь хроматографического пика i-го продукта, образованного из бутиленов,

S_j – площадь хроматографического пика j-го реагента,

M_i – молекулярная масса i-го продукта,

v_i – коэффициент, позволяющий учесть количество молекул бутиленов, вошедших в i-ый продукт,

k_i – коэффициент соответствия между площадью пика и массовой долей продукта для пламенно-ионизационного детектора.

Селективность по продукту i (мас. %) определяли как:

$$X_i = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum(S_i \cdot k_i)} \cdot 100. \quad (3.2)$$

Выход i -го продукта реакции (мас. %) рассчитывали по формуле:

$$V_i = \frac{K \cdot X_i}{100}. \quad (3.3)$$

3.4.2 Синтез изобутилена из ацетона

3.4.2.1 Каталитическая установка

Схема проточной каталитической установки для проведения конверсии ацетона в изобутилен представлена на рисунке 3.3.

В работе использовали кварцевый реактор проточного типа с неподвижным слоем катализатора.

3.4.2.2 Проведение каталитического эксперимента

Каталитические эксперименты проводили при атмосферном давлении (0,1 МПа), температуре 723 К, массовой скорости подачи сырья $2 \text{ г}_{\text{сырья}}/(\text{г}_{\text{катализатора}} \cdot \text{ч})$, в токе азота (20 мл/мин).

Для проведения эксперимента навеску катализатора в виде фракции 0,5-1,0 мм массой 0,79 г загружали в реактор. Реактор с катализатором помещали в печь, температуру в которой поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$ с помощью регулятора температуры. Температуру реакционной зоны контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, размещённой в слое катализатора. Ацетон подавали с помощью автоматического шприцевого микродозатора (Bioblock) со скоростью 2,0 мл/ч. Погрешность измерения скорости подачи составляла 5%.

Перед подачей реакционного сырья все катализаторы проходили предобработку. Температуру в реакторе поднимали до 823 К за 1 час в токе воздуха, выдерживали при 823 К 15 минут в токе воздуха, затем ещё 15 минут в токе азота (20 мл/мин), после чего температуру снижали до температуры реакции. Спустя 15 минут начинали подачу ацетона в систему.

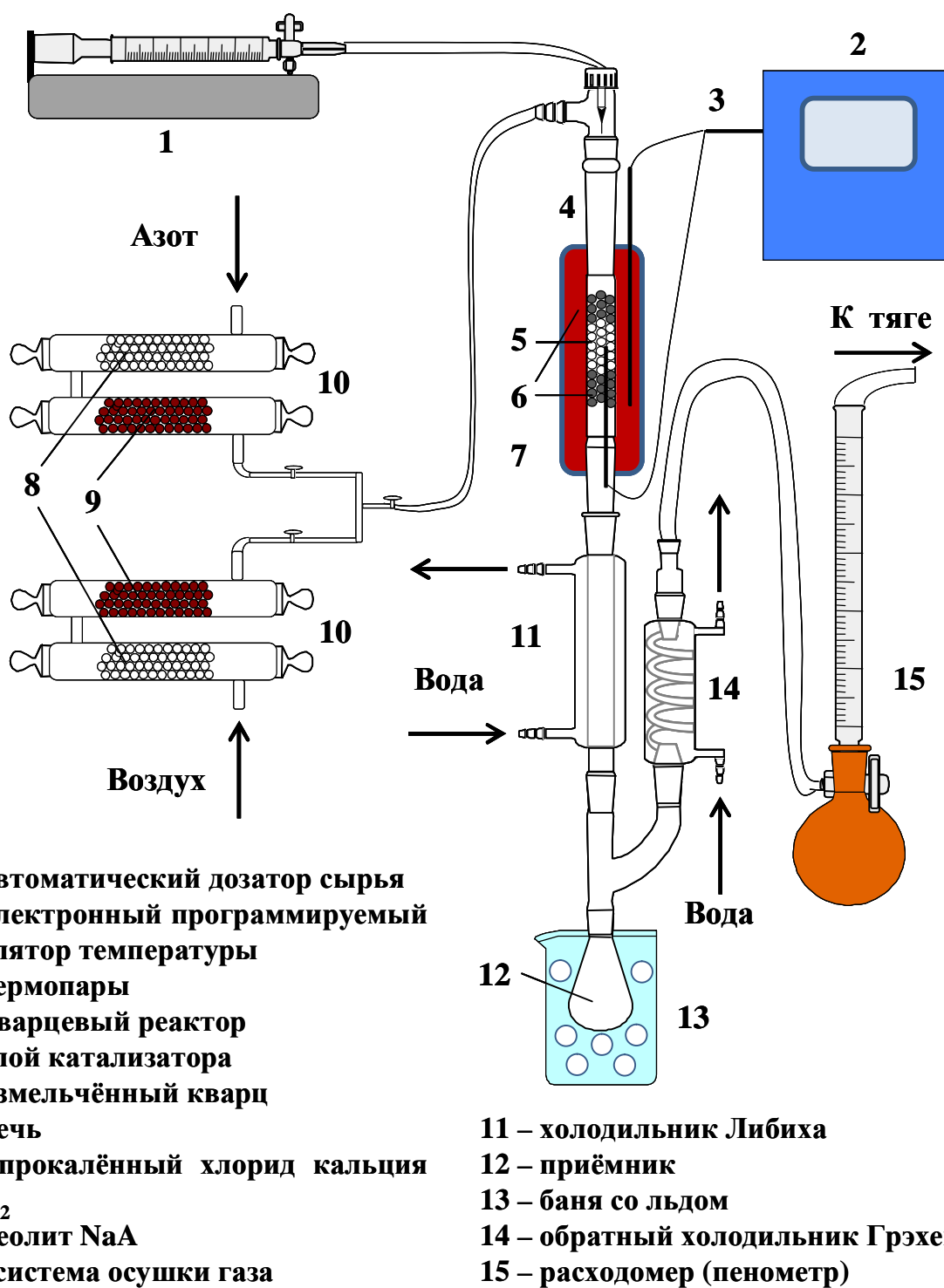


Рисунок 3.3 – Схема проточной каталитической установки для синтеза изобутилена из ацетона

Сбор продуктов реакции начинали через 40 минут после начала подачи сырья. Жидкие продукты реакции конденсировали в холодильнике и собирали в охлаждаемом льдом приёмнике. Пробы жидкого катализатора отбирали каждые 30 минут. Все продукты реакции анализировали с помощью хроматографического

метода анализа. Опыт вели в течение 4 часов. Точность эксперимента составляла 5 отн. %.

3.4.2.3 Хроматографический анализ продуктов

Продукты реакции анализировали на жидкостном хроматографе Кристалл-2000М фирмы «Хроматэк Аналитик» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой с нанесённой фазой SE-30 (30 м). В качестве газа-носителя использовали азот. Анализ проводили в следующем температурном режиме: 3 минуты при 320 К, а затем подъем со скоростью 10 °/мин от 320 до 523 К, 7 минут при 523 К.

Для определения содержания образующегося в ходе реакции углекислого газа газообразные продукты анализировали на хроматографе Кристалл-2000М фирмы «Хроматэк Аналитик» с катарометром в качестве детектора, газ-носитель – водород. Анализ проводили в следующем температурном режиме: 5 минут при 423 К, затем подъем за 1 минуту до 443 К, 19 минут при 443 К.

Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программно-аппаратного комплекса «Хроматэк Аналитик». Продукты реакции идентифицировали путём сопоставления их времён удерживания со временами удерживания эталонных веществ, а также методом хромато-масс-спектрометрии. Во всех исследованиях относительная ошибка хроматографического анализа составляла не более 3%.

Молекулярные массы продуктов реакции определяли на хромато-масс-спектрометре Thermo DSQ-II, совмещенном с газовым хроматографом Trace GC с кварцевой капиллярной колонкой с нанесенной неполярной фазой «DB-5» длиной 15 м. Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программно-аппаратного комплекса фирмы Hewlett Packard.

3.4.2.4 Обработка экспериментальных данных

Конверсию ацетона (в %) рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\sum(S_i \cdot k_i \cdot x_i / M_i)}{\sum(S_i \cdot k_i \cdot x_i / M_i) + S_{\text{ацетон}} \cdot k_{\text{ацетон}} / M_{\text{ацетон}}} \cdot 100, \quad (3.4)$$

где S_i – площадь хроматографического пика i -го продукта, образованного из ацетона,

M_i – молекулярная масса i -го продукта,

ξ_i – коэффициент, позволяющий учесть количество молекул ацетона, вошедших в i -ый продукт,

k_i – коэффициент соответствия между площадью пика и массовой долей продукта для пламенно-ионизационного детектора.

Селективность по продукту i (мас. %) определяли по формуле (3.2).

Выход i -го продукта (мас. %) рассчитывали по формуле (3.3).

В главах 4-7 будут детально обсуждены результаты экспериментов по созданию микро-мезопористых материалов, их физико-химическому анализу и каталитической активности, а также будут предложены основные подходы для создания таких материалов для различного применения в гетерогенном катализе.

Глава 4. Механизм рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы

Стратегия исследования механизма рекристаллизации включала отбор промежуточных продуктов в ходе каждой из стадий синтеза и их комплексное изучение с помощью физико-химических методов анализа. Результаты исследования приведены в разделах 4.1–4.4 для каждой из стадий синтеза серии образцов RM2, полученной в условиях средней щёлочности (щёлочь/цеолит: 5 ммоль/г).

4.1 Стадия I: Обработка щёлочью

Первая стадия рекристаллизации морденита включала обработку исходного образца раствором щёлочи заданной концентрации. По данным РФА (рисунок 4.1) серьёзные изменения в структуре и морфологии морденита в ходе щелочной обработки отсутствуют, однако в ходе первой стадии рекристаллизации происходят изменения в локальной структуре цеолита, что видно из спектров ЯМР твёрдого тела (рисунок 4.2).

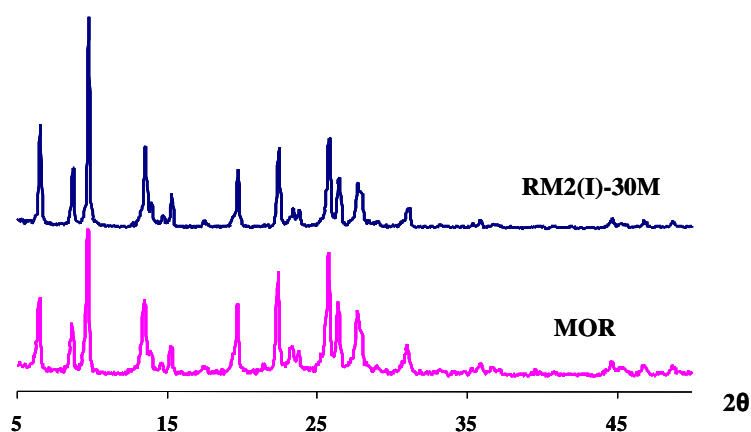


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы исходного морденита и образца серии RM2, полученного на первой стадии рекристаллизации

Спектр ЯМР ВМУ на ядрах ^{29}Si исходного цеолита MOR имеет интенсивный широкий пик с максимумами около -112 и -115 м.д., соответствующими атомам кремния в разных кристаллографических позициях в положении Q_4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) кристаллической решётки, и два небольших пика в области -103 и -106 м.д. Первый из них относится к дефектам типа Q_3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$) в решётке морденита, тогда как

второй указывает на наличие атомов Al в ближайшем окружении атомов Si – $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OAl}$. Спектры ЯМР ^{29}Si КП ВМУ морденита подтверждают это предположение.

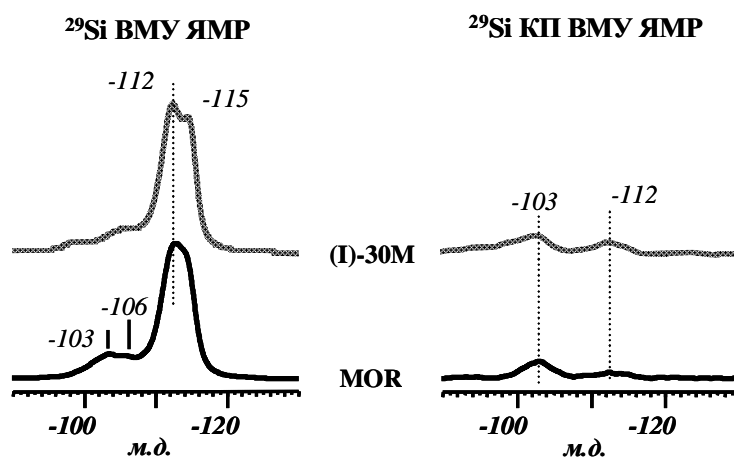


Рисунок 4.2 – Спектры ЯМР ^{29}Si ВМУ (слева) и ЯМР ^{29}Si КП ВМУ (справа) исходного морденита (MOR) и образца RM2(I)-30M после щелочной обработки

Обработка щёлочью приводит к уширению пика Q_3 в спектрах ЯМР ^{29}Si ВМУ и его смещению в область слабых полей из-за образования различных типов дефектов в ходе десилилирования цеолита. Эти данные находятся в хорошем соответствии со спектрами ЯМР ^{23}Na ВМУ (рисунок 4.3), на которых появляется интенсивный пик в области -9 м.д., относящийся к катионам Na^+ в мордените [156].

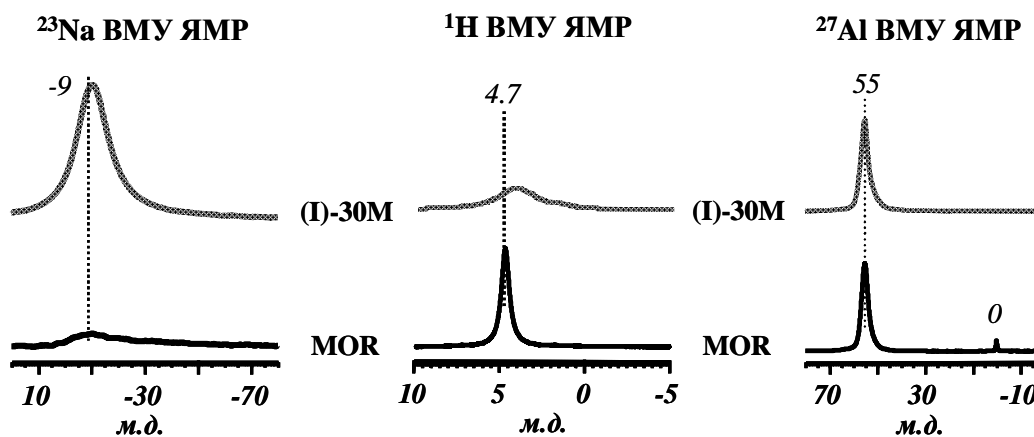


Рисунок 4.3 – Спектры ЯМР ^{23}Na , ^1H и ^{27}Al ВМУ исходного морденита (MOR) и образца RM2(I)-30M после щелочной обработки

В спектре ЯМР ^1H ВМУ исходного морденита имеется только один пик на 4.7 м.д., соответствующий молекулам воды, взаимодействующим с протонными центрами цеолита. Щелочная обработка приводит к уменьшению и уширению указанного пика. Таким образом, спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{23}Na указывают на быстрый ионный обмен протонов цеолита на ионы натрия

В спектре ЯМР ^{27}Al ВМУ цеолита MOR имеется 2 пика: пик на 55 м.д., относящийся к атомам алюминия в тетраэдрическом окружении в решётке морденита, и пик с $\delta = 0$ м.д., соответствующий атомам алюминия в октаэдрическом окружении вне структуры цеолита. Вероятно, алюминийсодержащие фрагменты с координационным числом равным шести появились в ходе деалюминирования морденита. Обработка цеолита гидроксидом натрия приводит к исчезновению пика на 0 м.д., т.е. к вымыванию частиц с внерешёточными атомами Al.

Данные спектроскопии ЯМР хорошо согласуются с данными химического анализа образцов (рисунок 4.4). Было обнаружено, что уже через 1 минуту после начала рекристаллизации происходит резкое уменьшение отношения Si/Al (от 48 для исходного морденита до ~ 40 для образцов серии RM2) из-за десилилирования и резкое увеличение содержания натрия в образцах. Тот факт, что мольное отношение Na/Al больше единицы, говорит о том, что происходит не только замещение протонных центров цеолита, но и образование групп $\equiv\text{SiONa}$ при деструкции морденита.

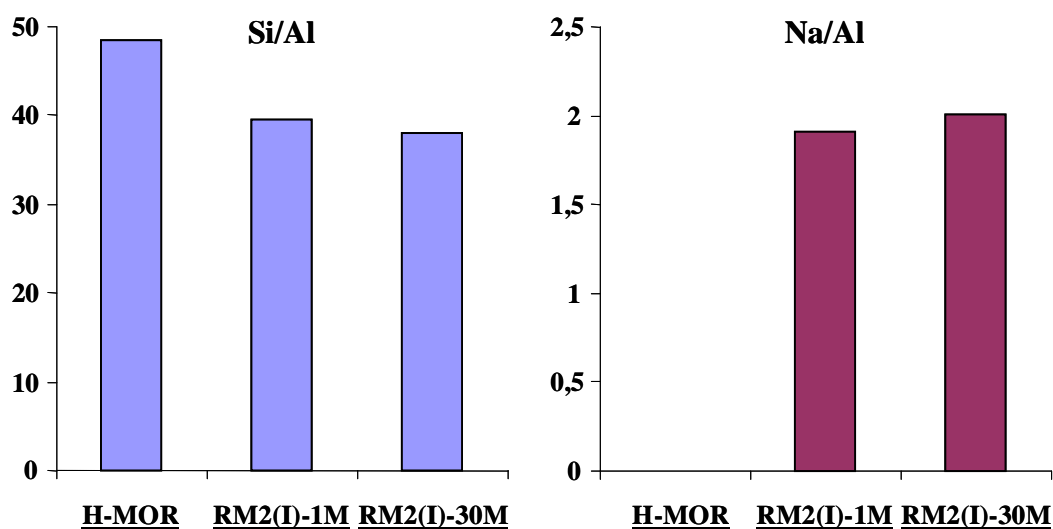


Рисунок 4.4 – Изменения отношений Si/Al и Na/Al в ходе первой стадии рекристаллизации морденита в серии RM2

Микроснимки ПЭМ (рисунок 4.5) образца MOR указывают на то, что исходный материал состоял из кристаллитов размером 100-300 нм, агрегированных между собой. На первой стадии рекристаллизации происходит расслаивание агломератов на мелкие кристаллиты. Кроме того, можно видеть образование небольших мезопор размером 3-20 нм внутри кристаллов. Эти поры разного

размера неравномерно распределены в кристалле цеолита и образуют большие полости внутри цеолитов.

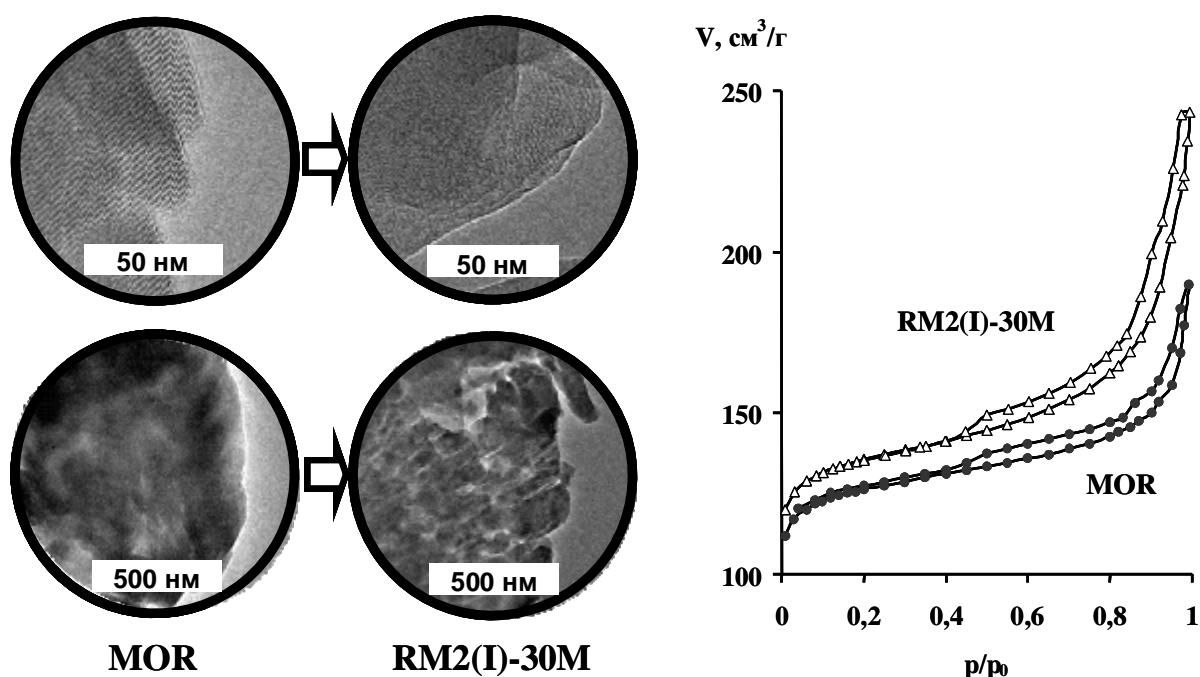


Рисунок 4.5 – Микроснимки ПЭМ (слева) и изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 (справа) исходного морденита и продукта первой стадии рекристаллизации в серии RM2

Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для исходного морденита и образцов, полученных на первой стадии рекристаллизации, указывают на незначительное уменьшение объема микропор в ходе синтеза. На изотермах адсорбции (рисунок 4.5) появляется небольшой изгиб петли гистерезиса вверх в области $p/p_0 = 0,8-1$, что говорит об образовании неупорядоченных мезо- и макропор преимущественно в межкристаллитном пространстве, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

Суммируя полученные результаты, можем заключить, что на первой стадии рекристаллизации морденита происходят следующие изменения:

- быстрый обмен протонов цеолита на катионы Na^+ ;
- частичное десилилирование цеолита;
- расслаивание агломератов кристаллов и образование межкристаллических и внутрикристаллических мезопор.

Стоит также отметить, что основные изменения происходят в первые минуты обработки. Увеличение времени обработки не приводит к иным изменениям в структуре или текстуре образцов.

4.2 Стадия II: Обработка СТАВ в присутствии щёлочи

При обработке реакционной смеси раствором СТАВ происходит диффузия молекул органического темплата внутрь кристаллов цеолита и, в конечном счёте, вытеснение молекул воды. Это подтверждается данными термогравиметрического анализа (рисунок 4.6). Так, исчезновение пика при 350 К говорит об уменьшении количества воды в образце, а появление пиков в области 500–550 и 600–680 К – о наличии темплата во внутрикристаллическом пространстве цеолита.

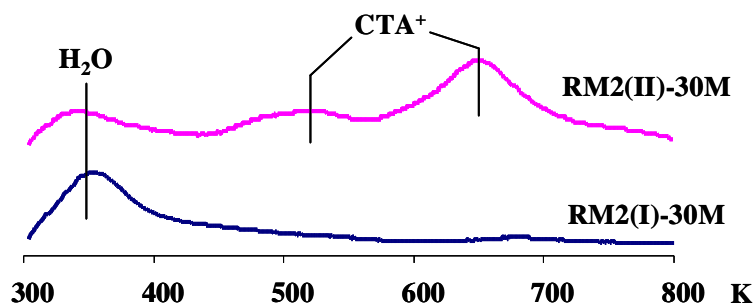


Рисунок 4.6 – Дериватограммы дифференциального термогравиметрического анализа для образцов серии RM2

Добавление раствора СТАВ к реакционной смеси приводило к появлению трёх пиков в спектрах ЯМР ^1H ВМУ (рисунок 4.7). Сигнал в области 0.9 м.д. относится к метильной группе углеводородного хвоста молекулы агента; пик на 1.3 м.д. соответствует протонам метиленовых групп углеводородной цепи, а пик на 3.2 м.д. относится к метильным и метиленовой группам около атома азота. Химические сдвиги близки к тем, что получены для водного раствора молекул СТАВ [157]. Необходимо также отметить уменьшение сигналов от протонов молекул воды, наблюдаемое в ходе второй стадии рекристаллизации. Это объясняется тем, что молекулы СТАВ проникают в поры цеолита и замещают молекулы воды во внутрикристаллическом пространстве.

Взаимодействие между структурообразующим агентом и морденитом отражено также в спектрах ЯМР ^{13}C ВМУ. Химические сдвиги немного смещены по сравнению с данными для водного раствора [158], однако спектры ^1H и ^{13}C образца RM2(II)-30M находятся в хорошем соответствии друг с другом. В области спектра, соответствующей метиленовой группе около атома азота в молекуле СТАВ, наблюдаются два пика на 67,5 и 69 м.д.: первый пик, предположительно, относится к молекулам органического темплата в мицеллах, а второй – к одиночным молекулам темплата в порах цеолита.

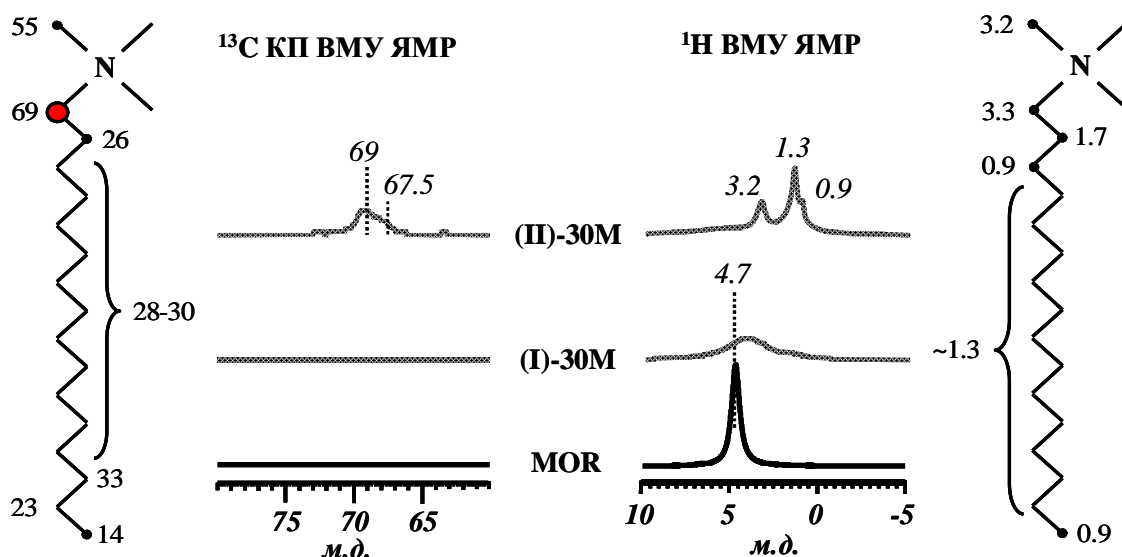


Рисунок 4.7 – Спектры ЯМР ^{13}C КП ВМУ (слева) и ЯМР ^1H ВМУ (справа) исходного морденита (MOR), образца RM2(I)-30M после щелочной обработки и образца RM2(II)-30M после добавления СТАВ

Данные спектров ЯМР ^{23}Na ВМУ (рисунок 4.8) указывают на уменьшение интенсивности пика, соответствующего катионам Na^+ , что говорит об ионном обмене указанных катионов на катионы цетилтриметиламмония (СТА^+). Однако стоит отметить, что ионный обмен в условиях второй стадии рекристаллизации проходит не полностью – этот факт подтверждается данными химического и термогравиметрического анализа, представленными на рисунке 4.9.

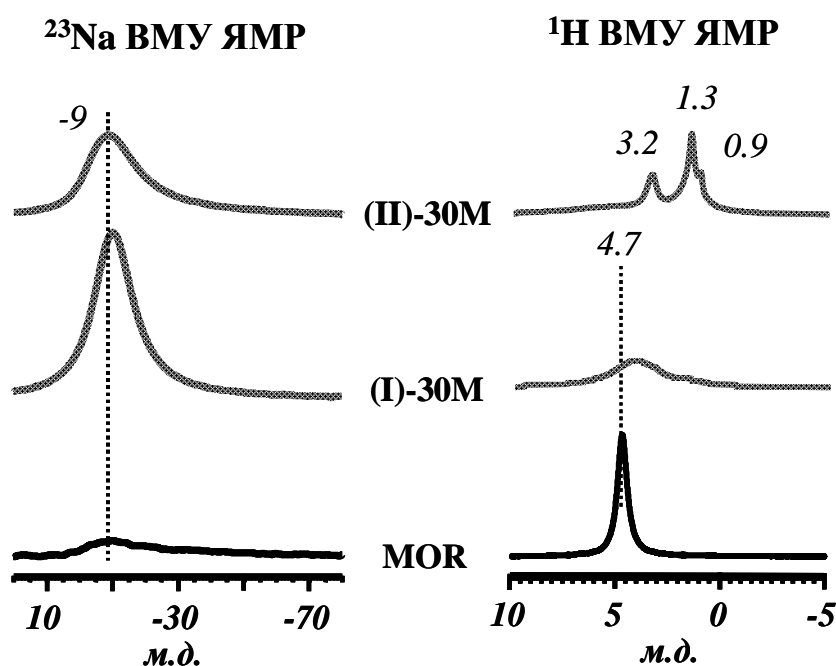


Рисунок 4.8 – Спектры ЯМР ^{23}Na и ^1H ВМУ исходного MOR, образца RM2(I)-30M после щелочной обработки и образца RM2(II)-30M после добавления СТАВ

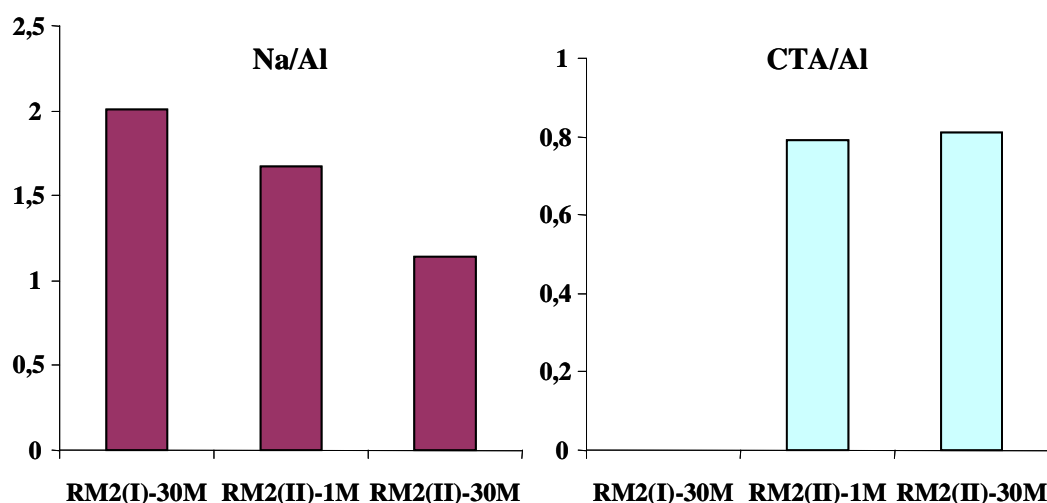


Рисунок 4.9 – Изменения отношений Na/Al и STA/Al в ходе второй стадии рекристаллизации морденита в серии RM2

Следует отметить, что при добавлении к реакционной смеси раствора СТАВ не происходит значительных изменений в локальной структуре атомов кремния (рисунок 4.10). В спектрах ^{29}Si КП ВМУ ЯМР появляются пики на -103 и -112 м.д., указывающие на кросс-поляризацию кремнийсодержащих частиц цеолита с протонами молекул темплата и подтверждающие взаимодействие молекул темплата с морденитом. Кроме того, наблюдается уширение и смещение пика на 54 м.д. в спектрах ЯМР ^{27}Al ВМУ, что связано с искажением тетраэдрического окружения атомов Al в присутствии катионов цетилтриметиламмония.

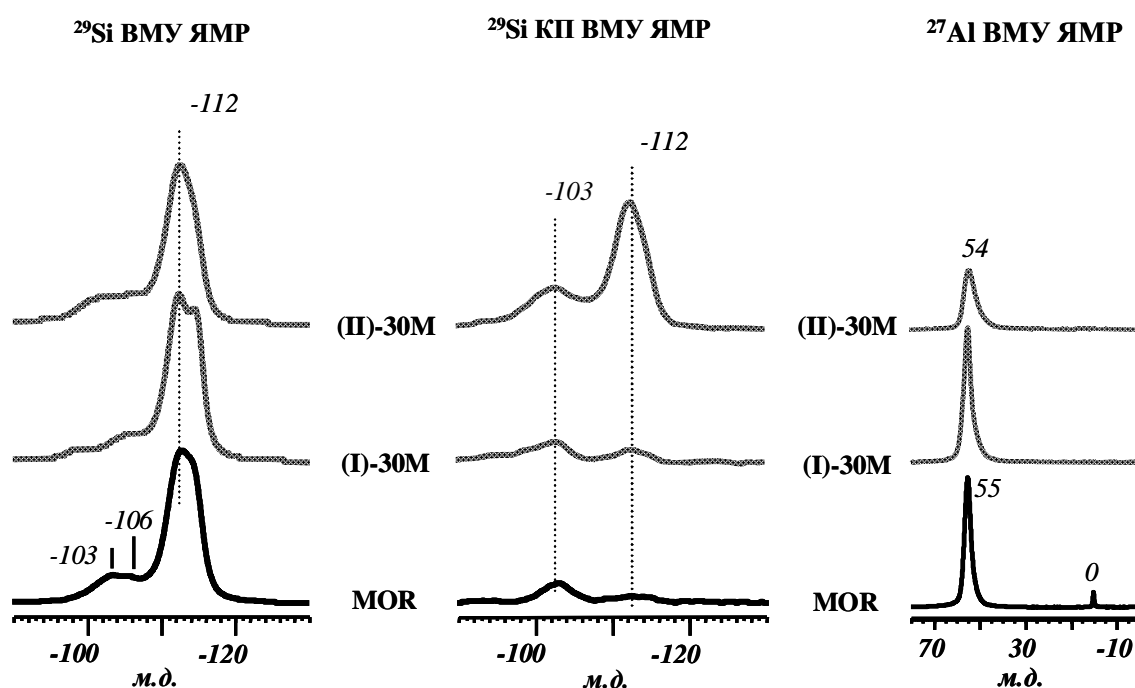


Рисунок 4.10 – Спектры ЯМР ^{29}Si и ^{27}Al ВМУ исходного MOR, образца RM2(I)-30M после щелочной обработки и образца RM2(II)-30M после добавления СТАВ

Данные РФА указывают на отсутствие каких-либо изменений в структуре и морфологии кристаллов (рисунок 4.11).

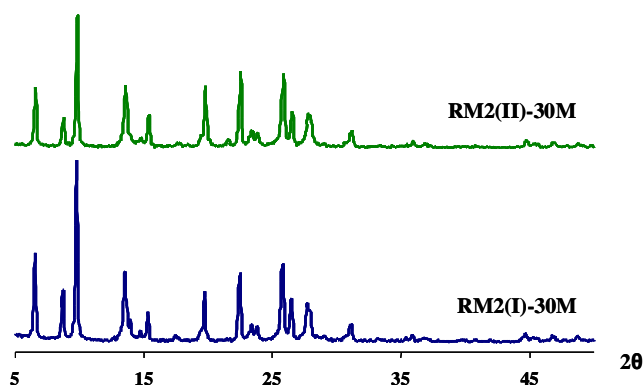


Рисунок 4.11 – Дифрактограммы образцов серии RM2, полученных на первой и второй стадиях рекристаллизации

Сравнение изотерм адсорбции азота для образцов, полученных на первой и второй стадиях рекристаллизации, указывает на увеличение вклада мезопор (рисунок 4.12). Данные адсорбции хорошо согласуются с текстурными изменениями, наблюдаемыми на микроснимках ПЭМ: диффузия молекул темплата в межкристаллитные пустоты приводит к расклиниванию частиц морденита и к их дальнейшему расслаиванию и сегрегации кристаллитов.

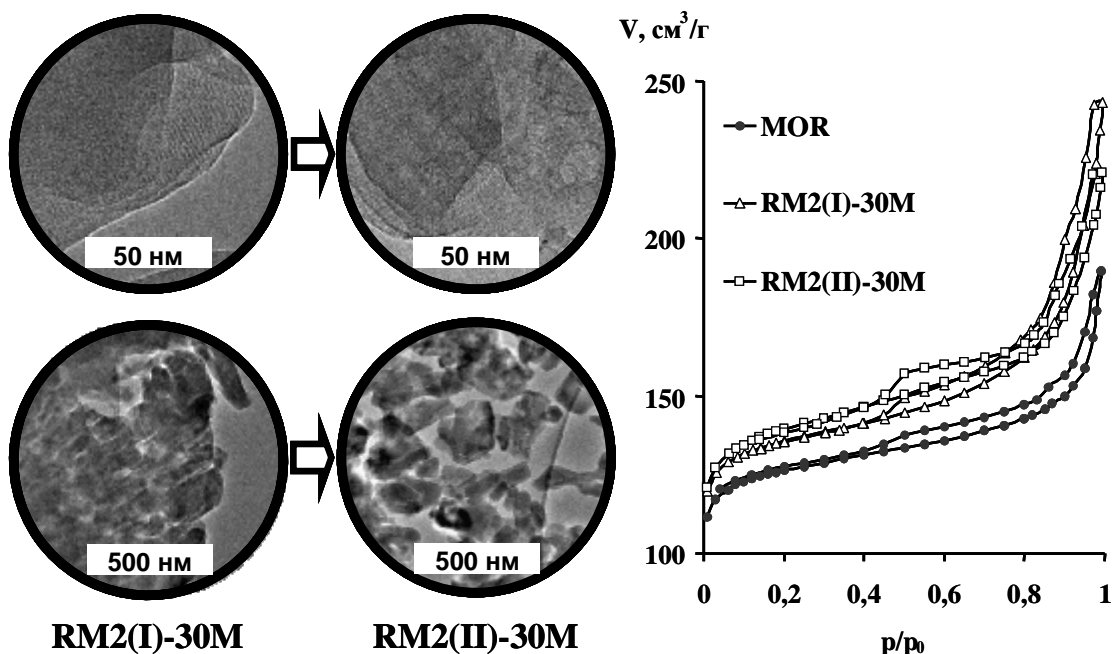


Рисунок 4.12 – Микроснимки ПЭМ продуктов стадий рекристаллизации I и II в серии RM2 (слева) и изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 исходного цеолита MOR, образца RM2(I)-30M после щелочной обработки и образца RM2(II)-30M после добавления СТАВ (справа)

Полученные данные в ходе второй стадии рекристаллизации морденита позволяют отметить следующие изменения:

- обмен катионов Na^+ на катионы цетилтриметиламмония;
- диффузия катионов темплата в межкристаллитные и внутрикристаллитные мезопоры цеолита;
- дальнейшая сегрегация кристаллитов;
- образование мицелл.

4.3 Стадия III: Гидротермальная обработка

В ходе гидротермальной обработки образцов были обнаружены существенные изменения в структуре морденита. Причём, как следует из данных комплексного физико-химического исследования, эти изменения происходят уже в первые часы обработки.

В спектрах ЯМР ^{29}Si ВМУ серии RM2 видно значительное уменьшение интенсивности пика на -112 м.д., относящегося к атомам кремния Q_4 в структуре морденита (рисунок 4.13). Кроме того, в спектрах появляется пик на -99 м.д., соответствующий фрагментам $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$. Полученные результаты свидетельствуют о конденсации кремнийкислородных фрагментов, удалённых из цеолита в ходе десилилирования.

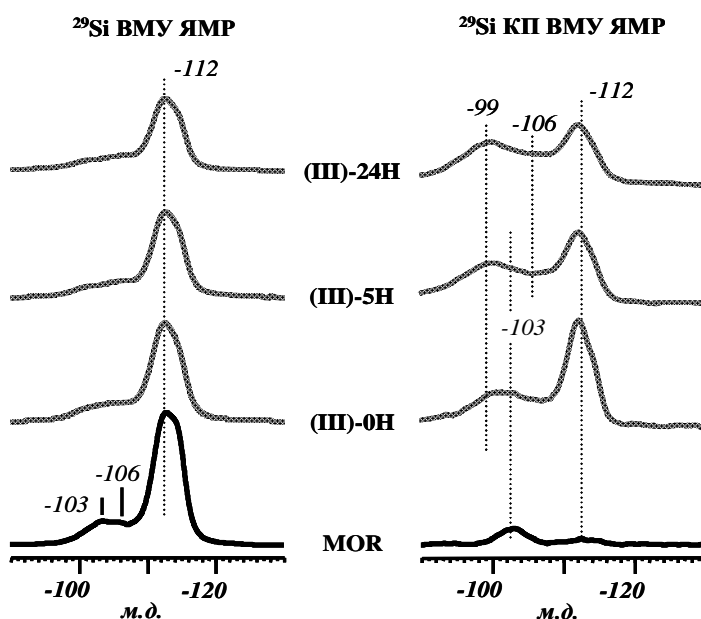


Рисунок 4.13 – Спектры ЯМР ^{29}Si ВМУ (слева) и ЯМР ^{29}Si КII ВМУ (справа) исходного морденита (MOR) и образцов серии RM2 на разных этапах гидротермальной обработки (383 K, pH = 12)

Из спектров ЯМР ^{13}C ВМУ следует, что при увеличении продолжительности гидротермальной обработки всё большее количество молекул темплата связывается с кремнийсодержащими частицами – это следует из увеличения интенсивности сигналов от катионов цетилтриметиламмония. В области сигналов 60-80 м.д. наблюдается рост пика на 67,5 м.д., соответствующего образованию мицелл, что коррелирует с образованием мезопористой фазы в ходе рекристаллизации (рисунок 4.14). Данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{23}Na ВМУ свидетельствуют о дальнейшем ионном обмене катионов Na^+ на ионы CTA^+ .

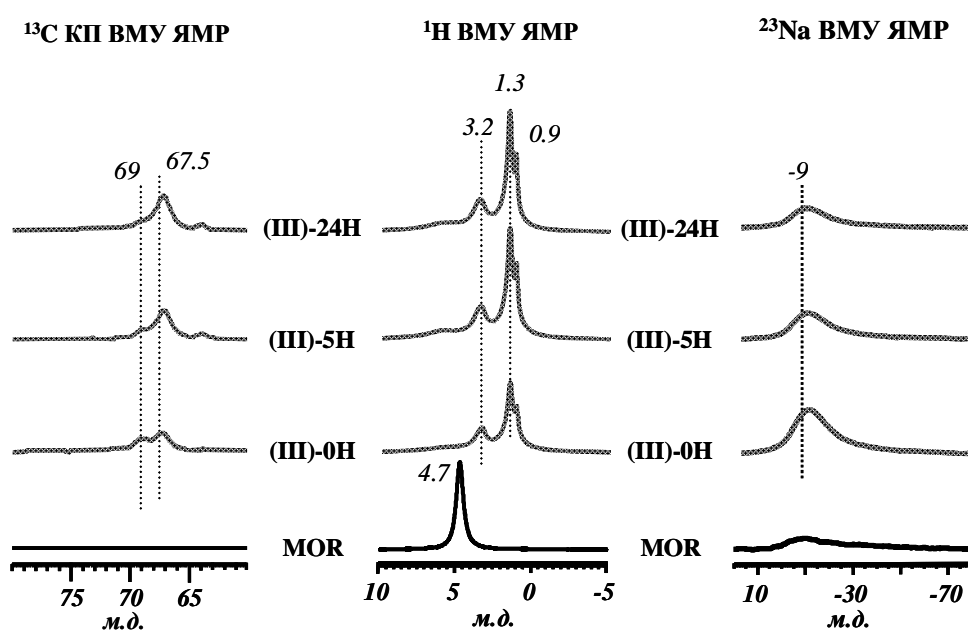


Рисунок 4.14 – Спектры ЯМР ^{13}C КП ВМУ, ЯМР ^1H и ^{23}Na ВМУ исходного морденита (MOR) и образцов серии RM2 на разных этапах гидротермальной обработки (383 К, pH = 12)

На рисунке 4.15 представлены результаты термогравиметрического анализа. Как видно из дериватограмм, в результате гидротермальной обработки происходит увеличение пиков в области 450-550 и 600-680 К, что подтверждает вхождение CTA^+ в поры образующегося микро-мезопористого материала.

Описанные выше результаты хорошо согласуются с данными химического и элементного анализа. Из диаграмм, представленных на рисунке 4.16, хорошо видно уменьшение отношения Na/Al и увеличение отношения CTA/Al со временем гидротермальной обработки. Что касается отношения Si/Al , то оно резко падает уже в начале обработки, что связано с усилением десилилирования цеолитных кристаллов при повышенных температурах.

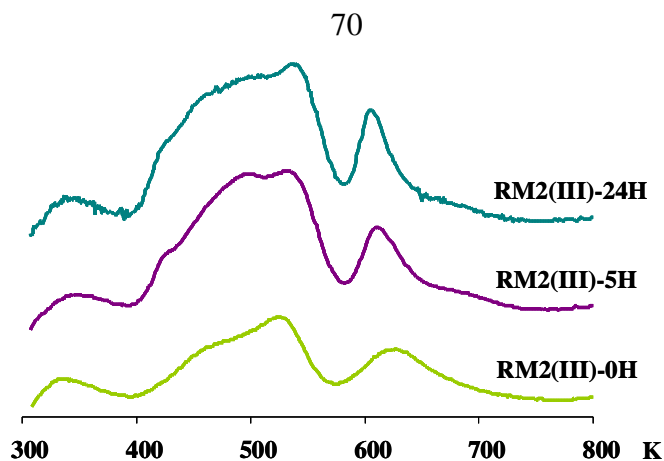


Рисунок 4.15 – Дериватограммы дифференциального термогравиметрического анализа для образцов серии RM2, полученных в ходе гидротермальной обработки при $pH = 12$

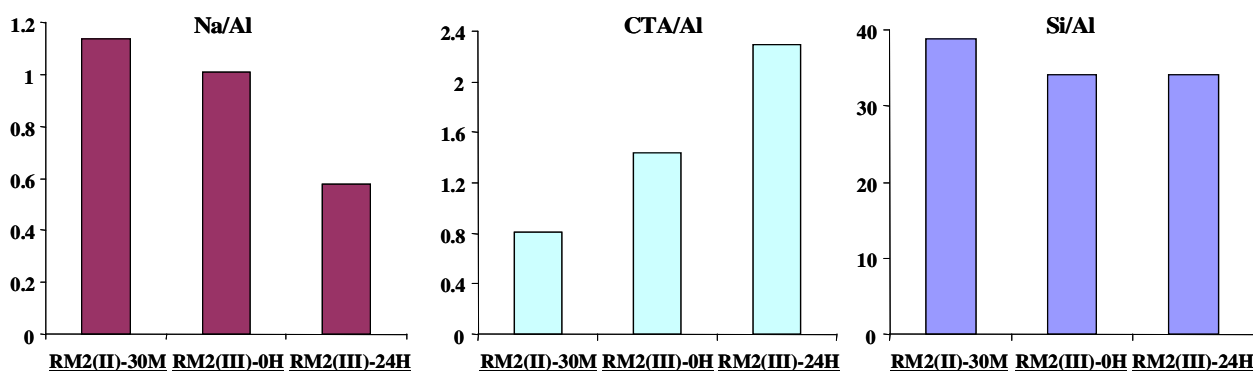


Рисунок 4.16 – Изменения отношений Na/Al , STA/Al и Si/Al в ходе третьей стадии рекристаллизации морденита в серии RM2

Данные РФА свидетельствуют о постепенном разрушении структуры морденита и росте мезопористой фазы (рисунок 4.17) при увеличении длительности гидротермальной обработки. Следует отметить, что образуемая в ходе гидротермальной обработки мезопористая фаза является неупорядоченной, на что указывают данные МУРРИ.

Результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота указывают на образование однородных мезопор с размером 3–4 нм, что следует из подъёма изотермы в области относительно давления $p/p_0 = 0,3–0,45$. Подъём изотерм в области $p/p_0 = 0,8–1$ становится менее выраженным, что свидетельствует о зарастании крупных меж- и внутрикристаллических пор образующейся мезопористой фазой (рисунок 4.18). Эта гипотеза подтверждается данными ПЭМ (рисунок 4.18), указывающими на рост «червеобразной» мезопористой фазы на внешней поверхности кристаллов и в межкристаллических и внутрикристаллических мезопорах, образованных в результате десилилирования.

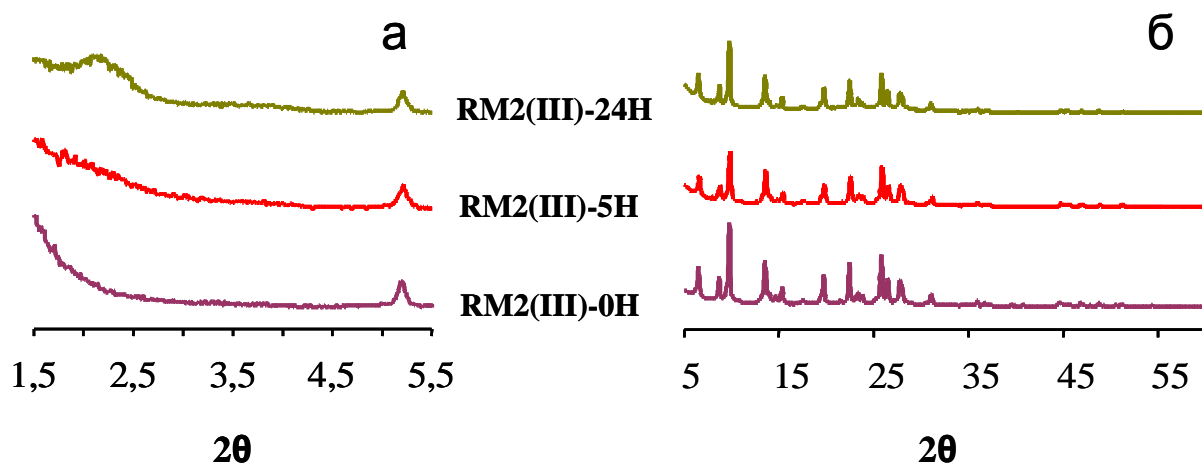


Рисунок 4.17 – Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (а) и дифрактограммы (б) образцов серии RM2, полученных в ходе гидротермальной обработки

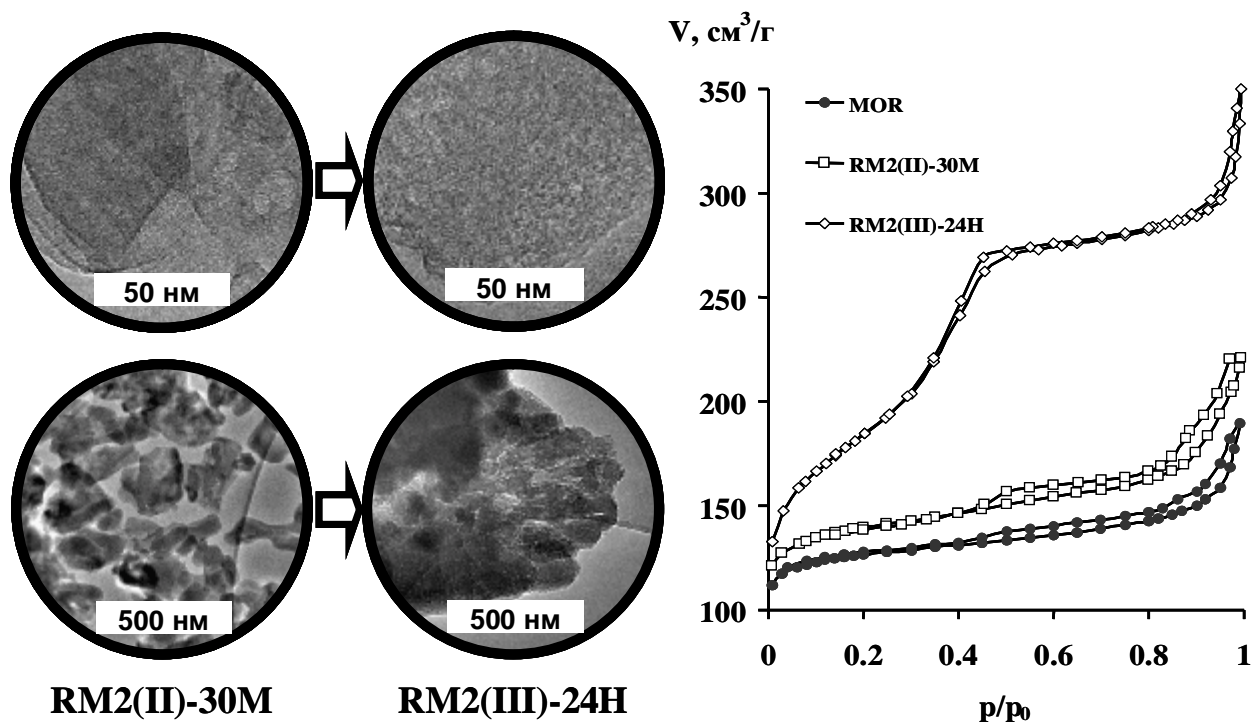


Рисунок 4.18 – Микроснимки ПЭМ продуктов стадий рекристаллизации II и III в серии RM2 (слева) и изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 исходного цеолита MOR и образцов, полученных в ходе гидротермальной обработки (справа)

На основании полученных результатов можно заключить, что гидротермальная обработка приводит:

- к дальнейшему десилилированию;
- росту неструктурированной мезопористой фазы на поверхности кристалла и в межкристаллитных и внутрикристаллитных мезопорах.

4.4 Стадия IV: Гидротермальная обработка при pH = 8–9

Снижение pH реакционной смеси до pH = 8–9 способствует ускорению конденсации кремнийсодержащих частиц вокруг положительно заряженных мицелл, что подтверждается данными химического анализа. Отношение Si/Al возрастает до 48, что характерно для исходного морденита (рисунок 4.19). Это означает, что все растворённые кремнийсодержащие частицы реакционной смеси принимают участие в образовании мезопористой структуры. Выход конечного продукта достигает 100%.

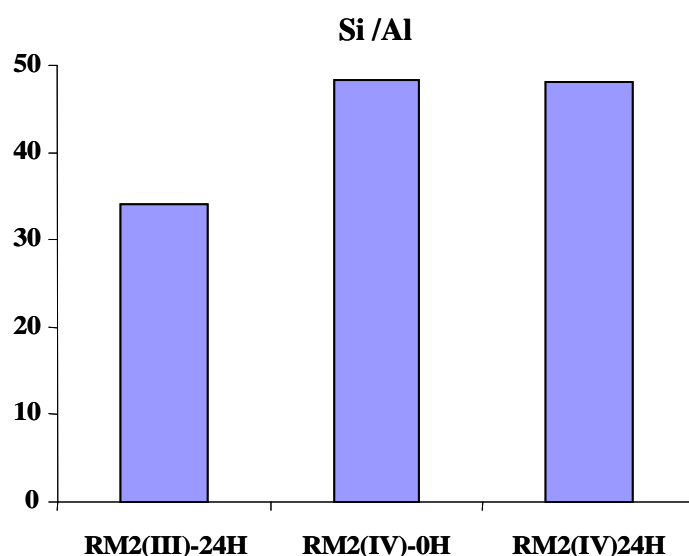


Рисунок 4.19 – Изменение отношения Si/Al для образцов серии RM2, полученных в ходе гидротермальной обработки при pH = 8

Согласно данным РФА, корректировка pH и последующая гидротермальная обработка не приводят к серьёзным изменениям структуры, что следует из дифрактограмм на больших углах 2Θ (рисунок 4.20). Напротив, данные МУРРИ указывают на появление рефлексов (100), (110) и (200), соответствующих гексагональной упаковке мезопор, характерной для материала MCM-41.

Результаты химического анализа и рентгеновских исследований позволяют предположить, что мезопористая фаза образуется преимущественно из продуктов десилилирования исходного морденита. Микроснимки ПЭМ (рисунок 4.21) продукта рекристаллизации указывают на образование микро-мезопористого нанокompозита, включающего сокристаллизованные фазы морденита и мезопористого материала MCM-41.

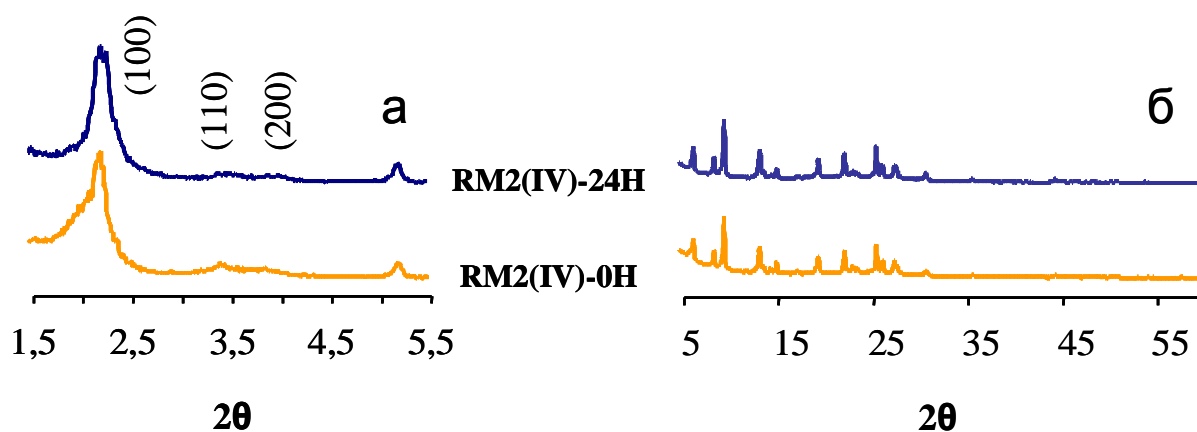


Рисунок 4.20 – Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (а) и дифрактограммы (б) образцов серии RM2, полученных в ходе гидротермальной обработки при $pH = 8$

Данные низкотемпературной адсорбции азота образца RM2(IV)-24H свидетельствуют о наличии однородных мезопор размером 3-4 нм (рисунок 4.21). Следует отметить, что общая доля микропор сохраняется в ходе повторной гидротермальной обработки, а более чётко выраженная ступень при $p/p_0 = 0,3-0,45$ указывает на структурированную мезопористую фазу.

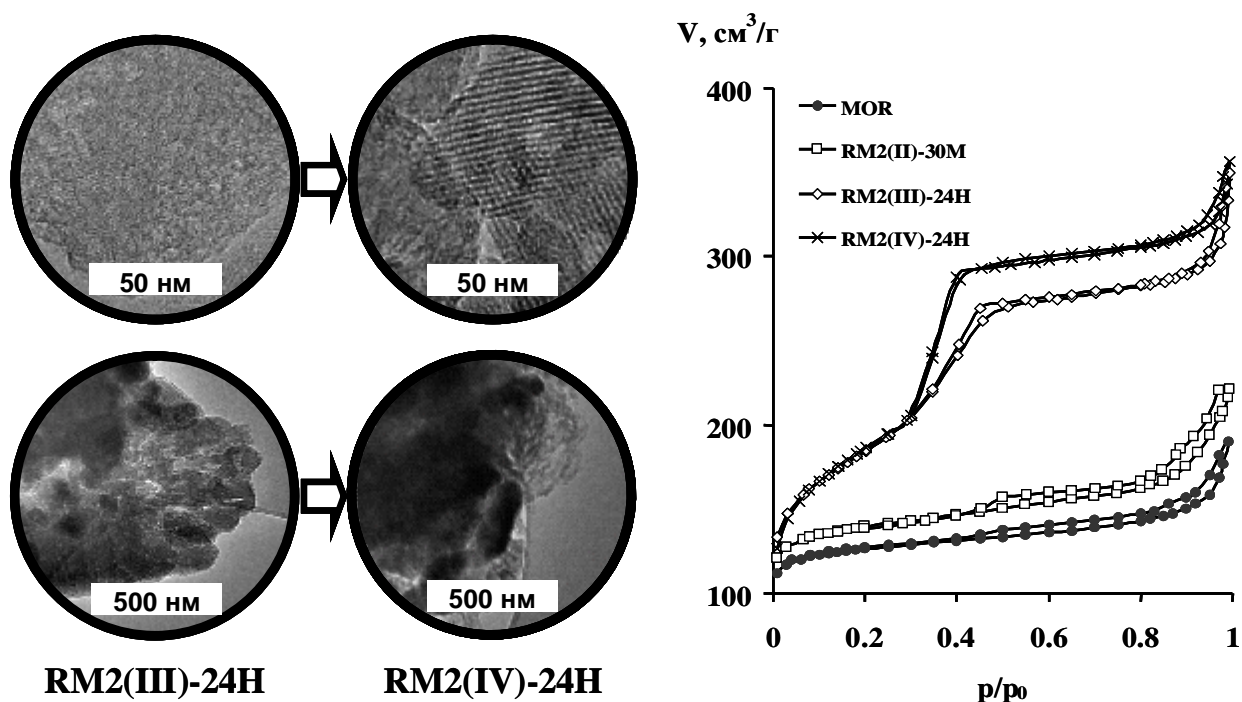


Рисунок 4.21 – Микроснимки ПЭМ продуктов стадий рекристаллизации III и IV в серии RM2 (слева) и изотермы низкотемпературной адсорбции N_2 исходного цеолита MOR и образцов, полученных в ходе гидротермальной обработки (справа)

Все сделанные выше наблюдения согласуются с данными спектроскопии ЯМР. Так, в спектре ЯМР ^{29}Si ВМУ образца RM2(IV)-24H присутствуют как

сигналы исходного морденита, так и сигналы упорядоченного мезопористого материала MCM-41.

Таким образом, регулирование рН реакционной смеси позволяет добиться полной конденсации кремнийсодержащих фрагментов и структурирования мезопористой фазы.

4.5 Механизм рекристаллизации

Анализ совокупности полученных данных позволил предложить механизм формирования микро-мезопористых материалов на основе цеолита MOR, представленный на рисунке 4.22.

Обработка щёлочью морденита на первой стадии приводит к разрушению Si-O-Si связей сначала между кристаллитами, а затем и внутри кристаллитов. При этом образуются структурные дефекты, подтверждаемые спектроскопией ЯМР на ядрах ^{29}Si . Химический анализ промежуточных продуктов указывает на быстрое десилилирование и быстрый ионный обмен между протонами цеолита и катионами Na^+ щёлочи. Степень десилилирования зависит от концентрации раствора щёлочи, используемого для рекристаллизации: высокая основность приводит к более низким значениям Si/Al. В результате десилилирования происходит расслаивание кристаллитов и создание мезопор между ними; небольшие поры размером 3–20 нм формируются внутри кристаллитов, а поры более 30 нм образуются в межкристаллитном пространстве. Количество пор увеличивается с увеличением отношения щёлочь/цеолит.

Добавление темплата к реакционной смеси на второй стадии рекристаллизации приводит к частичному вытеснению воды в цеолите молекулами органического темплата, что следует из данных термогравиметрического анализа и спектров ЯМР ВМУ на ядрах ^1H и ^{13}C . Этот процесс сопровождается частичным обменом катионов натрия на катионы цетилтриметиламмония. Образование отрицательно заряженных частиц в ходе десилилирования стимулирует диффузию катионов темплата к центрам с отрицательным зарядом. Это приводит к дальнейшему расслаиванию и сегрегации цеолитных кристаллитов. Данные термогравиметрии и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{13}C указывают на образование мицелл.

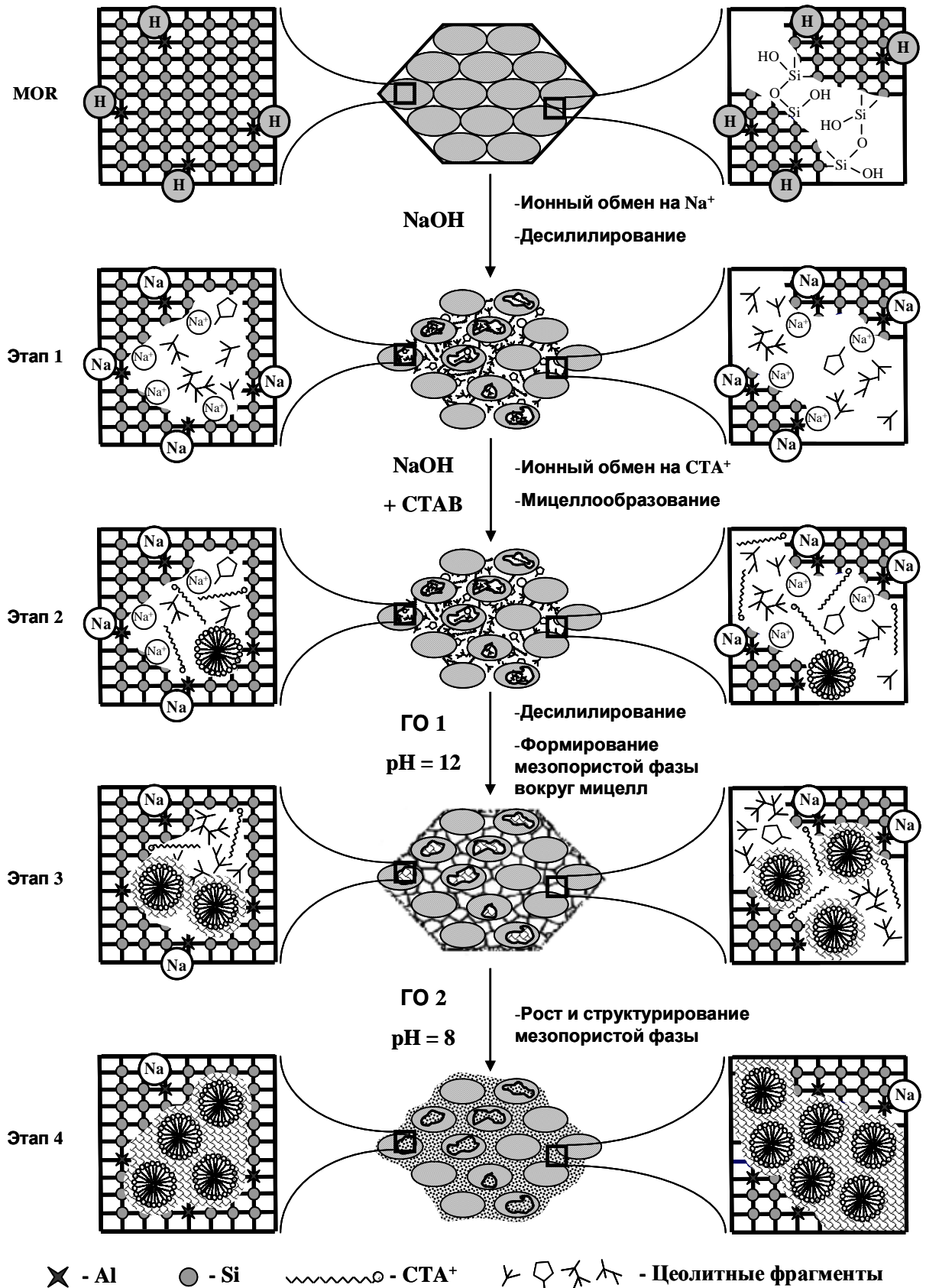


Рисунок 4.22 – Схематическое представление основных стадий процесса рекристаллизации цеолита MOR в щелочной среде с использованием органического темплата

Предполагается, что катионный обмен является движущей силой мицеллообразования в полостях морденита, а значит и зародышеобразования мезопористой фазы как на внутренней, так и на внешней поверхности материала. К похожему заключению пришли Клоэтстра с соавторами в работе [71], изучавшие нарастание мезопористых покрытий на поверхности цеолита из реакционной смеси для синтеза материала MCM-41.

Гидротермальная обработка при $\text{pH} = 12$ является ключевым этапом всей рекристаллизации, поскольку наиболее серьёзные структурные изменения происходят именно в этот период. Нагревание реакционной смеси при повышенном давлении ускоряет десилилирование и диффузию катионов темплата внутрь пор и стимулирует дальнейший обмен катионов Na^+ на STA^+ . Кроме того, гидротермальная обработка приводит к конденсации кремнийсодержащих частиц вокруг мицелл, сформированных на предыдущей стадии, и, следовательно, к образованию мезопористой фазы с однородным распределением пор мицеллярного размера – 3–4 нм. Внутри- и межкристаллитное пространство «зарастает» мезопористым материалом, причём степень разрушения цеолитной фазы и роста мезопористой фазы зависит от содержания щёлочи в реакционной смеси. Высокая концентрация основания приводит к почти полной деструкции цеолита и превращению его в мезопористый материал. Стоит отметить, что в ходе этой стадии не образуется упорядоченной системы мезопор, что подтверждается данными МУРРИ.

Мезопористая фаза, имеющая дальний порядок, формируется только в ходе 4 стадии после снижения pH реакционной смеси до значения 8. Корректировка pH ускоряет конденсацию кремнийсодержащих частиц и приводит к их превращению в упорядоченную мезопористую фазу. Это способствует значительному увеличению содержания кремния в образце и росту выхода конечного продукта. Образование фазы MCM-41 подтверждается результатами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, а также данными ПЭМ и МУРРИ. Отношение Si/Al в конце рекристаллизации приближается к значению для исходного цеолита, а выход продукта достигает 100%. Важно подчеркнуть, что упорядоченная мезопористая фаза может быть сформирована только в случае высокой степени деструкции

цеолита, когда в реакционной смеси присутствует большое количество кремнийсодержащих частиц.

Глава 5. Основные параметры синтеза, определяющие формирование микро-мезопористых материалов разного типа

Рассмотренный выше механизм рекристаллизации цеолитов предполагает, что структура микро-мезопористого материала, образующегося в ходе рекристаллизации, определяется 2-мя основными факторами:

- степенью деструкции цеолита;
- степенью роста мезопористой фазы.

В соответствии с литературными данными, десилилирование цеолитов зависит от типа и концентрации щёлочи, температуры, продолжительности обработки щёлочью и порядка смешения щёлочи с органическим темплатом. Образование мезопористой фазы определяется типом и содержанием структурообразующего агента, рН реакционной среды, температурой и продолжительностью гидротермальной обработки.

Для установления основных факторов, определяющих структуру конечного продукта рекристаллизации, было изучено влияние концентрации щелочи, порядка смешения щёлочи с органическим темплатом, рН реакционной среды при гидротермальной обработке, а также влияние температуры и продолжительности обработок [159, 160].

5.1 Влияние концентрации щёлочи

Влияние концентрации щёлочи в исходной реакционной смеси на получаемые продукты рекристаллизации было изучено на примере образцов серий RM1 (щёлочь/цеолит = 3 ммоль/г), RM2 (щёлочь/цеолит = 5 ммоль/г) и RM3 (щёлочь/цеолит = 10 ммоль/г). Результаты химического анализа (рисунок 5.1) указывают на то, что в условиях низкой концентрации щёлочи образцы RM1 подвергаются десилилированию в незначительной степени, тогда как в случае образцов RM2 и RM3 отношение Si/Al ниже и резко уменьшается в ходе

гидротермальной обработки (ГО). Кроме того, было показано замещение катионов натрия на катионы цетилтриметиламмония в ходе рекристаллизации, причём повышение температуры усиливало данный обмен.

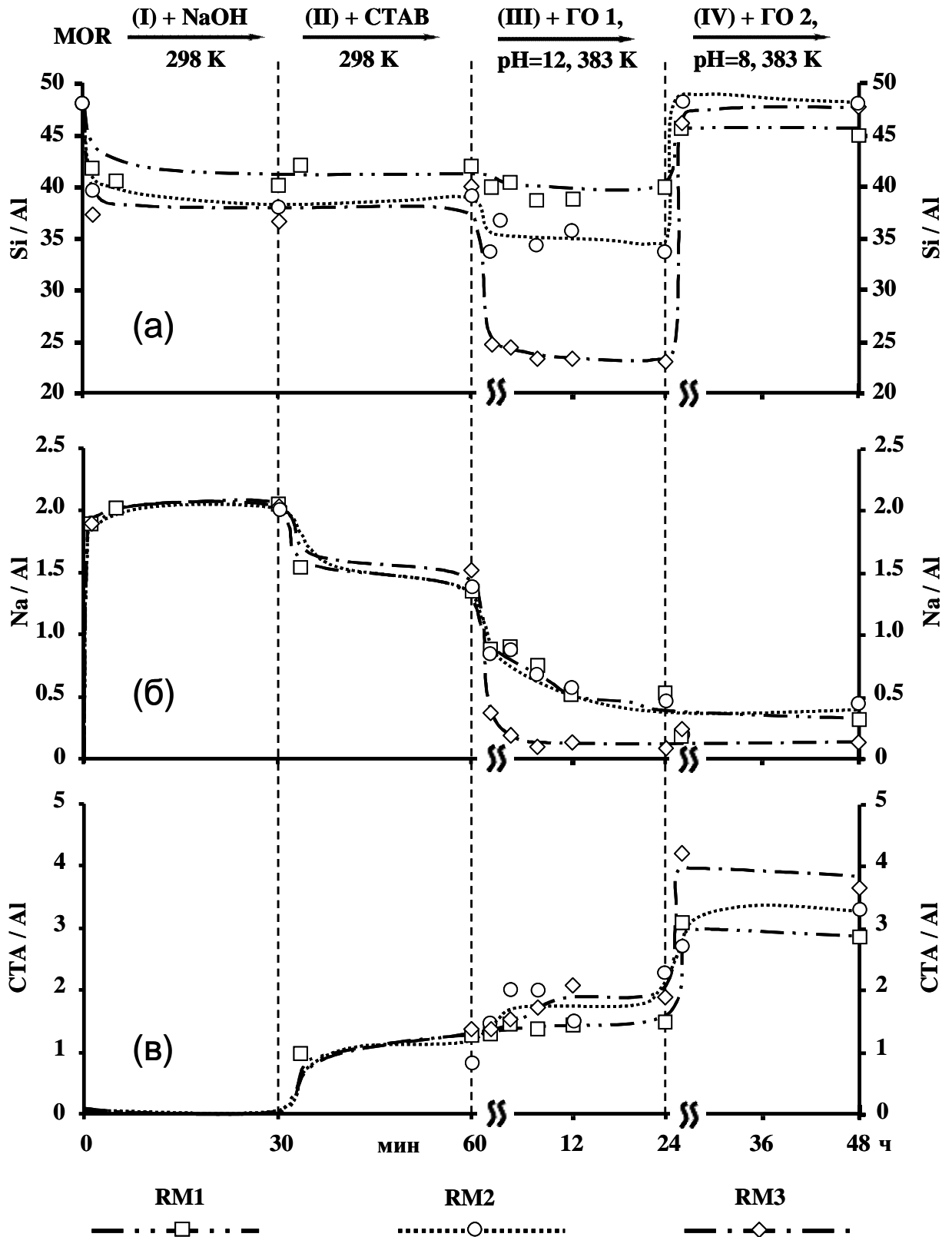


Рисунок 5.1 – Изменение отношения Si/Al (а), Na/Al (б) и CTA/Al (в) в ходе рекристаллизации образцов трёх серий RM1, RM2 и RM3

Десилирование цеолита приводит к частичному или полному разрушению цеолитной структуры, о чем свидетельствуют данные РФА (рисунок 5.2). В случае образца серии RM1 структура цеолита сохраняется, и степень кристалличности меняется незначительно. Образец RM2 сохраняет около 60% кристаллической фазы, в то время как образец RM3 практически полностью аморфизуется.

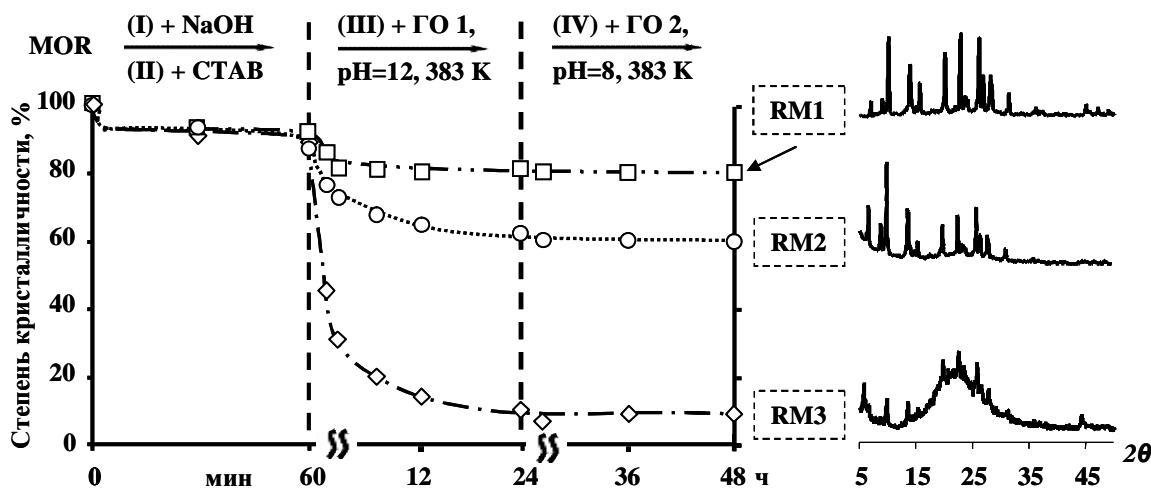


Рисунок 5.2 – Изменение степени кристалличности образцов трёх серий RM1, RM2 и RM3 в ходе рекристаллизации

В ходе гидротермальной обработки удаленные из цеолита кремнийкислородные фрагменты конденсируются вокруг мицелл, образуя мезопористую фазу на поверхности цеолитных кристаллов и внутри мезопор. При этом, в зависимости от степени деструкции цеолита и наращивания мезопористой фазы образуются материалы, характеризующиеся разным вкладом микро- и мезопор в общий объём (рисунок 5.3).

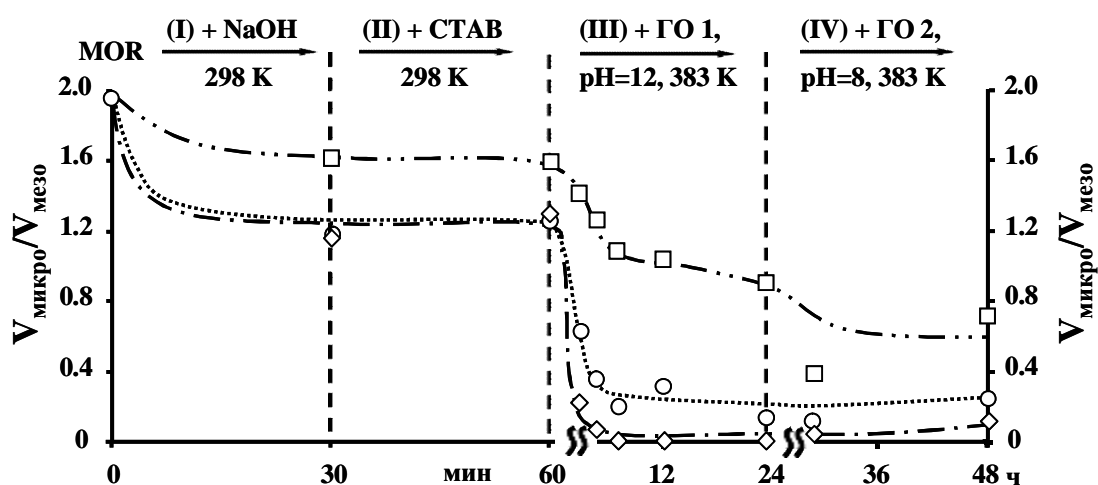


Рисунок 5.3 – Изменение отношения $V_{\text{микро}}/V_{\text{мезо}}$ образцов трёх серий RM1, RM2 и RM3 в ходе рекристаллизации

Таким образом, результаты показывают, что путём варьирования концентрации щёлочи можно получить МММ трёх типов:

- первый тип материалов (RM1) представляет собой мезоструктурированный цеолит с мезопорами, образованными в ходе десилилирования; внутренняя поверхность мезопор и внешняя поверхность кристаллов такого материала может быть покрыта тонким слоем мезопористого материала;

- второй тип материалов (RM2) является композитным и содержит 2 фазы: цеолитную и мезопористую;

- третий тип материалов (RM3) образуется в результате полной рекристаллизации исходного цеолита и содержит только мезопористую фазу, при этом стенки мезопор содержат цеолитные фрагменты.

Микроснимки ПЭМ и изотермы низкотемпературной адсорбции азота полученных материалов приведены на рисунке 5.4.

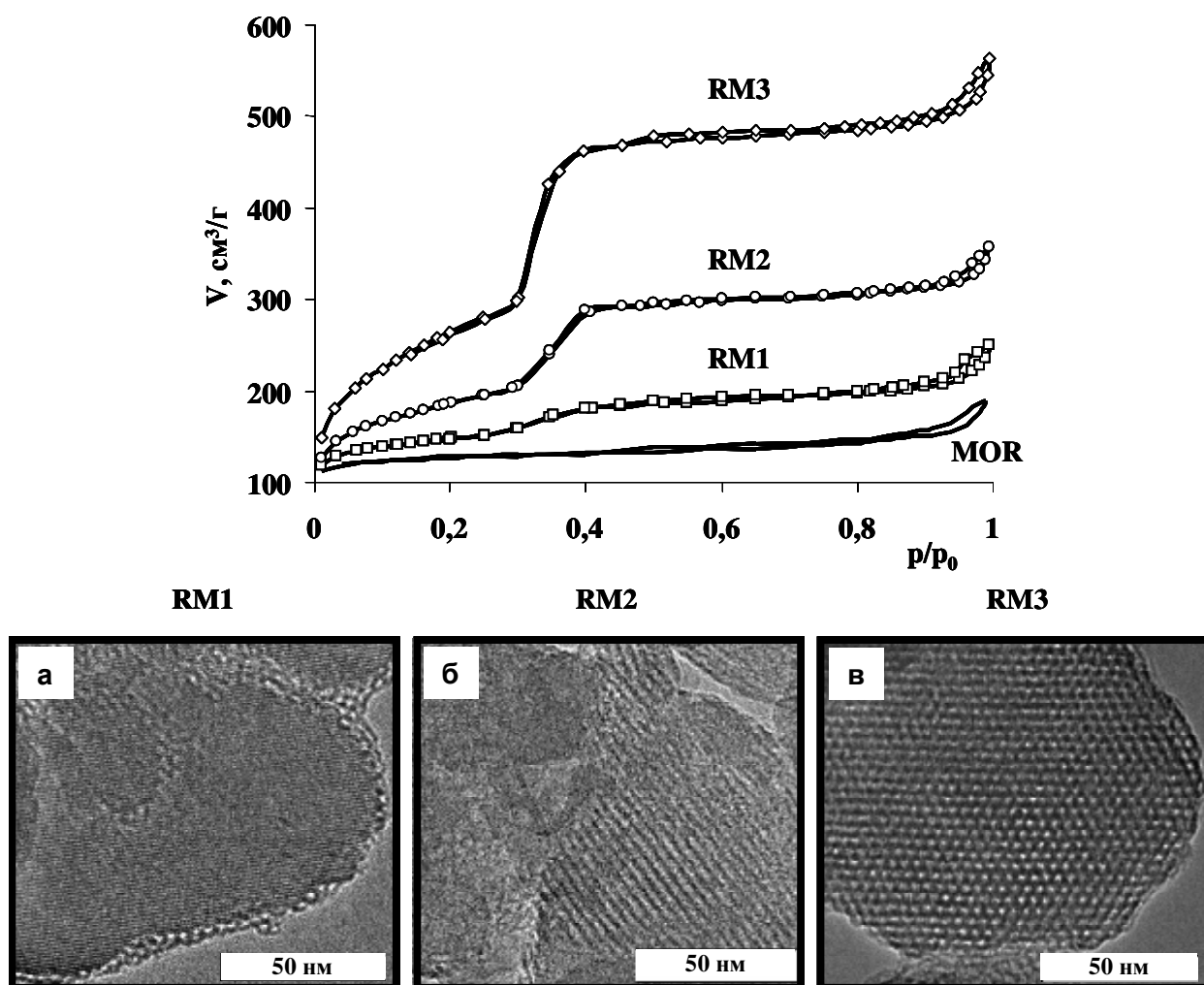


Рисунок 5.4 – Микроснимки продуктов рекристаллизации морденита серии RM1 (а), RM2 (б) и RM3 (в)

5.2 Порядок смешения щёлочи и органического темплата

Как было показано ранее, в литературе предложены методики, в которых рекристаллизацию проводят как при последовательном смешении щёлочи и темплата, так и при одновременном смешении этих компонентов.

Чтобы оценить влияние данного фактора на получаемые продукты, была синтезирована серия образцов при одновременном смешении реагентов исходной смеси, при этом состав реакционной смеси был полностью идентичным составу серии RM3 [159]. Однако стадии I и II, описанные выше, происходили одновременно.

По данным химического анализа (рисунок 5.5) можно заключить, что образец претерпевает близкие изменения: в обоих случаях происходит десилилирование и ионный обмен протонов на катионы Na^+ . Разница в отношении объёмов микро- и мезопор связана, вероятно, с тем, что молекулы темплата при попадании в полости цеолита защищают его от неконтролируемого разрушения.

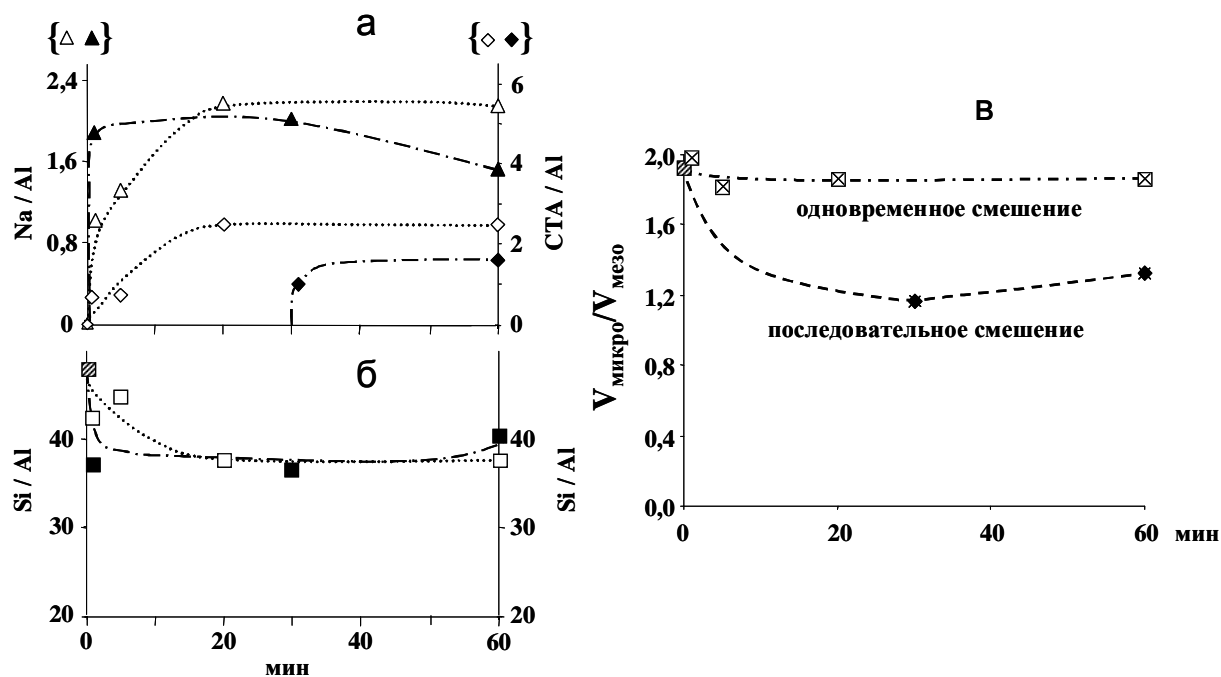


Рисунок 5.5 – Изменение отношений Na/Al $\{\Delta\}$ и STA/Al $\{\diamond\}$ (а), Si/Al $\{\square\}$ (б) и параметра $V_{\text{микро}}/V_{\text{мезо}}$ (в) при последовательном смешении реагентов (RM3) (закрашенные символы) и одновременном смешении темплата и щёлочи (незакрашенные символы)

Однако в ходе гидротермальной обработки этот эффект нивелируется и в итоге в обоих случаях происходит заметное уменьшение доли микропор (рисунок

5.6). Из данных по химическому составу промежуточных продуктов видно, что тренды изменения отношений Na/Al и CTA/Al идентичны в обеих сериях. Так, можно заключить, что после гидротермальной обработки образцы практически идентичны по своему составу и по текстуре. Завышенное значение CTA/Al в случае одновременного смешения темплата и щёлочи получилось вследствие очень прочного закрепления органических молекул на поверхности цеолитных кристаллов. Так, из рисунка видно, что количество катионов натрия, перешедших в раствор, значительно меньше катионов CTA^+ , не вымытых водой после синтеза.

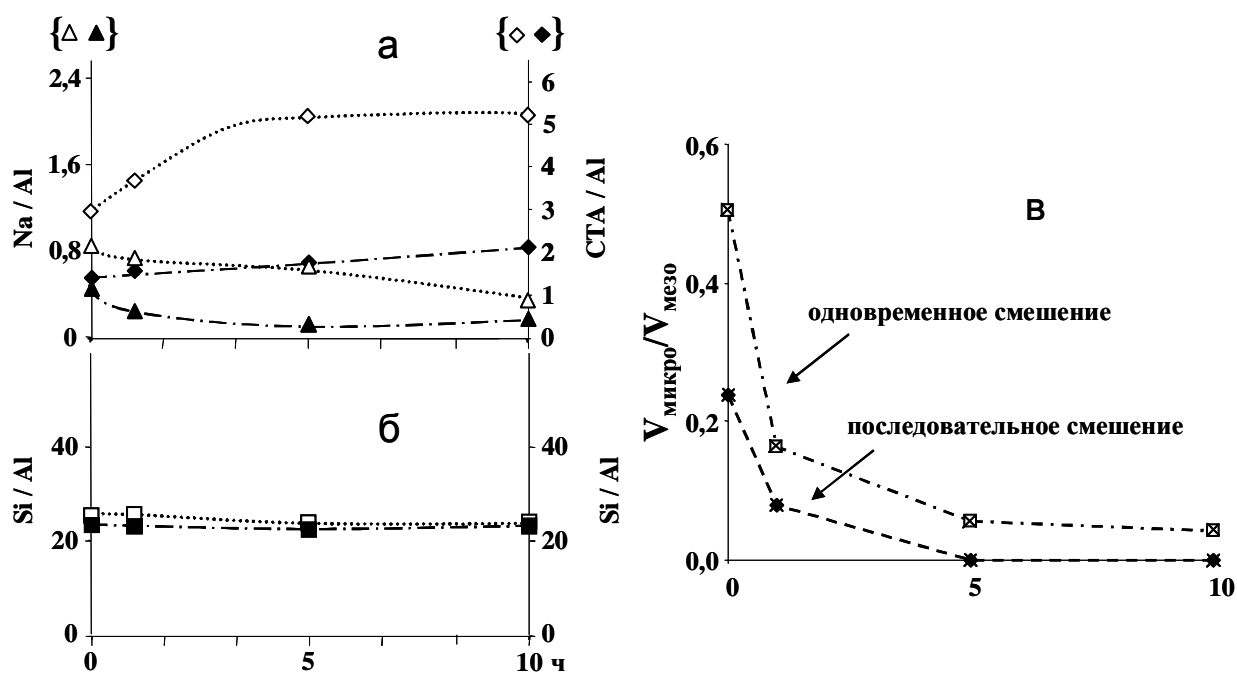


Рисунок 5.6 – Изменение отношений Na/Al $\{\Delta\}$ и CTA/Al $\{\diamond\}$ (а), Si/Al $\{\square\}$ (б) и параметра $V_{\text{микро}}/V_{\text{мезо}}$ (в) в ходе гидротермальной обработки образцов, полученных путём последовательного смешения реагентов (RM3) (закрашенные символы) и путём одновременного смешения темплата и щёлочи (незакрашенные символы)

5.3 Влияние pH среды в ходе гидротермальной обработки

Определяющим фактором формирования мезопористой фазы оказался pH реакционной среды в ходе гидротермальной обработки. Из рисунка 5.1 видно, что понижение pH до значений порядка 8 стимулирует конденсацию кремнийкислородных фрагментов: наблюдается резкое увеличение отношения Si/Al до 46–48, что близко к исходному мордениту. Подкисление реакционной

смеси позволяет достигнуть 100% выходов конечного продукта, т.е. практически полностью осадить кремнийсодержащие частицы из раствора. При этом образуется упорядоченная система мезопор, о чём свидетельствуют данные МУРПИ (рисунок 5.7). Таким образом, была показана необходимость подкисления реакционной смеси для получения материалов, содержащих структурированную мезопористую фазу.

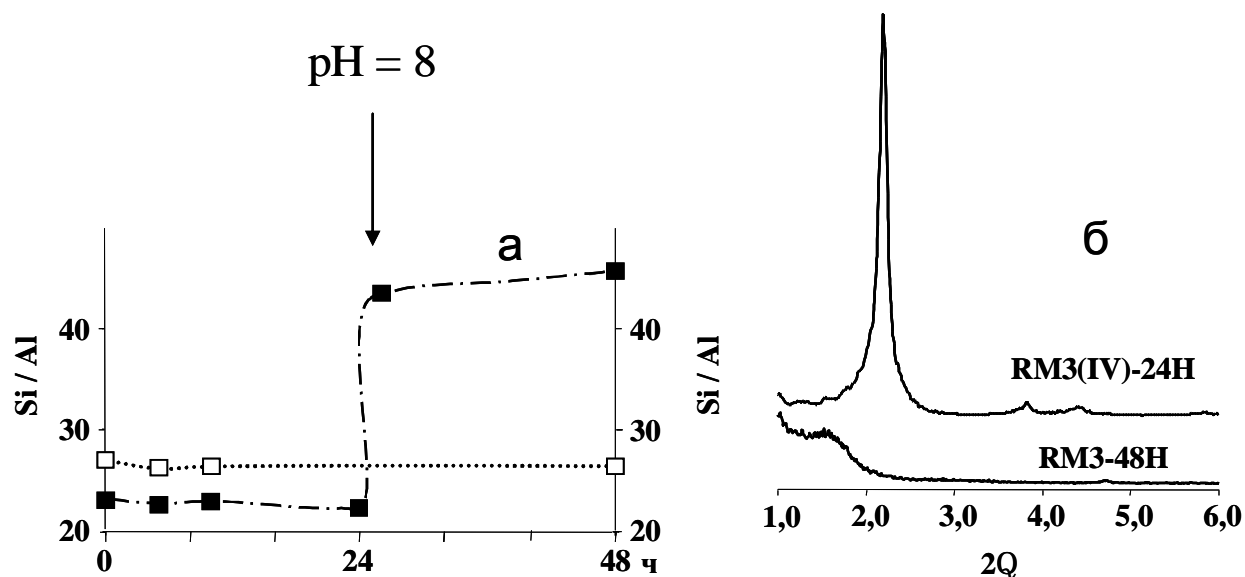


Рисунок 5.7 – Изменение отношения Si/Al $\{\square\}$ в ходе гидротермальной обработки с корректировкой pH (RM3) (закрашенные символы) и без корректировки pH (RM3-48H) (незакрашенные символы) (а); кривые малоуглового рентгеновского рассеяния конечных продуктов обеих серий (б)

Образование упорядоченной мезопористой фазы при снижении pH среды хорошо видно в случае серий RM2 и RM3 с глубокой степенью десилилирования. На рисунке 5.8 сопоставлены данные МУРПИ и ПЭМ для образцов серий RM1, RM2 и RM3 после первой и второй гидротермальной обработок. Показано, что снижение pH приводит к структурированию мезопористой фазы и образованию фазы MCM-41 в случае образцов серий RM2 и RM3. В серии RM1 структурированная мезопористая фаза не образуется, что связано с низкой степенью десилилирования в данном случае.

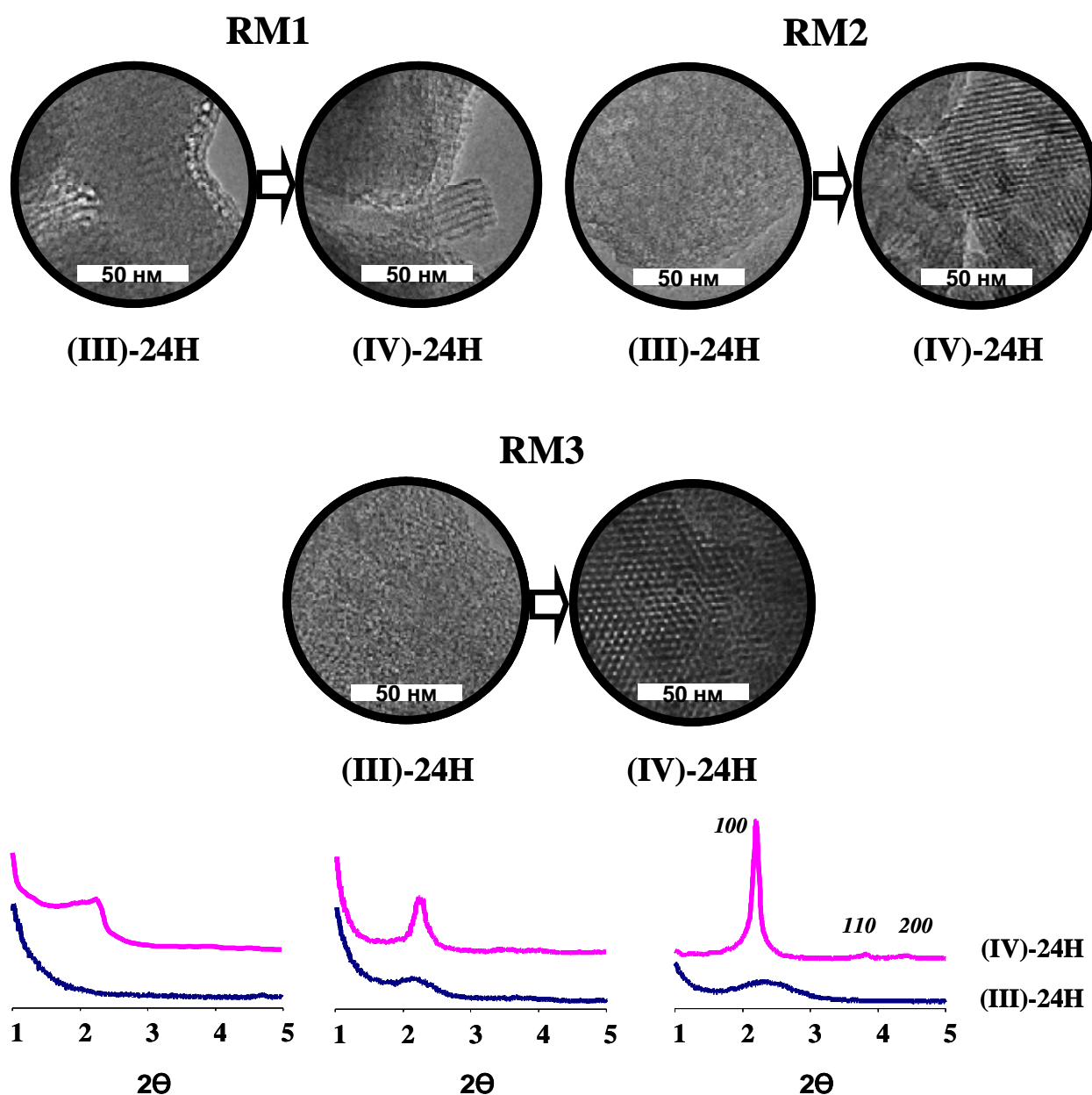


Рисунок 5.8 – Микроснимки (вверху) и кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (внизу) продуктов рекристаллизации морденита после 1-ой и 2-ой гидротермальных обработок серий RM1, RM2 и RM3

5.4 Длительность проведения отдельных стадий рекристаллизации

Из экспериментальных данных для серий RM1, RM2 и RM3, а также для серии с одновременным смешением щёлочи и темплата на первой стадии можно сделать следующие выводы:

а) Процессы ионного обмена и десилилирования проходят достаточно быстро как при комнатной, так и при повышенной температуре, поэтому длительность $I^{ой}$ и $II^{ой}$

стадий не влияет на процесс рекристаллизации и на структуру конечных продуктов;

б) Адсорбционные данные (рисунок 5.3) указывают на то, что увеличение длительности проведения гидротермальной обработки приводит к уменьшению доли микропор в условиях низкой концентрации щёлочи (серия RM1) и практически не влияет на результат в случае более жёстких условий (серии RM2 и RM3).

5.5 Температура гидротермальной обработки

Из литературных данных следует, что увеличение температуры гидротермальной обработки влияет как на степень деструкции цеолита, так и на степень роста мезопористой фазы. Однако в рамках данной работы было обнаружено, что в интервале температур 383–423 К существенных различий в спектрах ^{29}Si ВМУ ЯМР и на дифрактограммах образцов серий RM2 и RM3 не наблюдалось. Следовательно, проведение гидротермальной обработки при 383 К является более предпочтительным в виду меньших затрат энергоресурсов.

На основании полученных результатов и анализа литературных данных была разработана стратегия синтеза различных типов рекристаллизованных материалов, представленная на рисунке 5.9. Было установлено, что основным фактором, определяющим степень деструкции цеолита, является концентрация щелочи, а рост мезопористой фазы определяется pH гидротермальной обработки.

Мезоструктурированные цеолиты типа **RZEO-1** требуют малой степени деструкции цеолита, которая может быть достигнута в мягких условиях щелочного десилилирования: $\text{OH}/\text{ZEO} = 2\text{--}5$ ммоль/г; использование щёлочи низкой концентрации и умеренной температуры (295–315 К). Обработку щелочью и ПАВ можно проводить одновременно; при таком способе ПАВ защищает цеолит от неконтролируемого интенсивного разрушения и обеспечивает образование более однородных мезопор. Т.к. мезопористая фаза, образующаяся в ходе синтеза материалов типа RZEO-1, не упорядочена, регулировать pH не обязательно.

Вторую гидротермальную обработку можно не проводить, в этом случае мезопористые слои на поверхности цеолитных кристаллов не образуются.

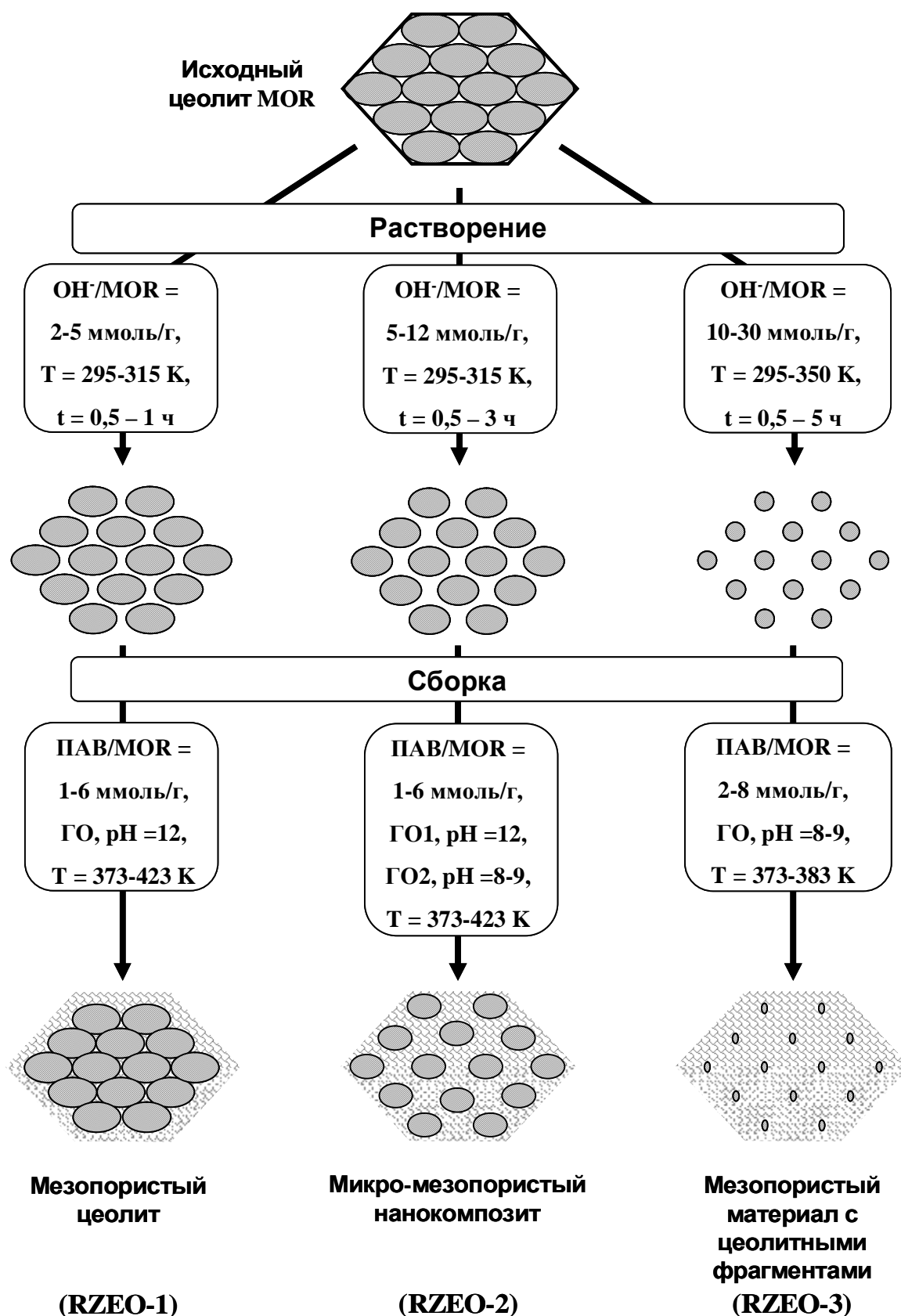


Рисунок 5.9 – Стратегии синтеза различных материалов с использованием методики рекристаллизации

Для получения материалов типа **RZEO-2** требуется более высокая степень деструкции цеолитов и, следовательно, более жесткие условия их десилилирования: $\text{OH/ZEO} = 5\text{--}12$ ммоль/г, высокие концентрации щёлочи, более длительная обработка при повышенной температуре. Для лучшего контроля степени деструкции цеолита предпочтительно использовать последовательное добавление щелочи и ПАВ. Для получения композитных материалов, в которых цеолитные кристаллиты срастаются с упорядоченной мезопористой фазой, необходимы две последовательные гидротермальные обработки с промежуточным регулированием рН до 8–9. Первая обработка необходима для образования мезопористой фазы на поверхности или внутри кристаллов цеолита, а вторая способствует более высокой степени конденсации и формированию упорядоченной мезопористой фазы.

Для приготовления материалов типа **RZEO-3** требуются самые жесткие условия щелочной обработки: $\text{OH/ZEO} = 10\text{--}30$ ммоль/г, высокие концентрации щёлочи, температура щелочной обработки до 350 К, продолжительность обработки до 5 ч. Для получения RZEO-3 необходима полная деструкция протяженного цеолитного каркаса цеолита при сохранении высокого содержания цеолитных фрагментов. Для достижения более высокой степени растворения цеолита необходимо использовать последовательное добавление щелочи и ПАВ. Гидротермальную обработку можно проводить в одну стадию непосредственно после регулирования рН.

Глава 6. Закономерности формирования кислотных центров микро-мезопористых материалов

За изменениями в кислотных свойствах морденита в ходе рекристаллизации следили методами ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов и ТПД NH_3 : с помощью ИК-спектроскопии получали информацию о природе и доступности кислотных центров, а метод ТПД NH_3 использовали для определения количества и силы центров.

6.1 Природа кислотных центров

На рисунке 6.1 приведены ИК-спектры в области колебаний ОН-групп и спектры адсорбированного пиридина для образцов серии RM2. В области колебания ОН-групп спектр исходного морденита содержит полосы при 3745, 3608 и 3595 см^{-1} (рисунок 6.1а). Полоса при 3745 см^{-1} относится к терминальным силанольным группам цеолита, а полосы при 3608 и 3595 см^{-1} соответствуют мостиковым ОН-группам, которые располагаются в главных каналах и на границе главных и латеральных карманов, соответственно. В спектрах адсорбированного пиридина наблюдаются полосы при 1545 и 1637 см^{-1} , указывающие на наличие бренstedовских (B) кислотных центров, и полосы при 1454 и 1622 см^{-1} , относящиеся к льюисовским (L) кислотным центрам.

Обработка морденита щелочью (RM2(I)-30M) приводит к увеличению интенсивности полос 3608 и 3595 см^{-1} , соответствующих мостиковым ОН-группам, и небольшому росту полосы силанольных групп при 3745 см^{-1} , что, по-видимому, связано с разрывом некоторых Si-O-Al и Si-O-Si связей под воздействием щелочи. В результате снижается содержание бренstedовских центров, что видно из уменьшения интенсивности полосы 1545 см^{-1} (рисунок 6.1б).

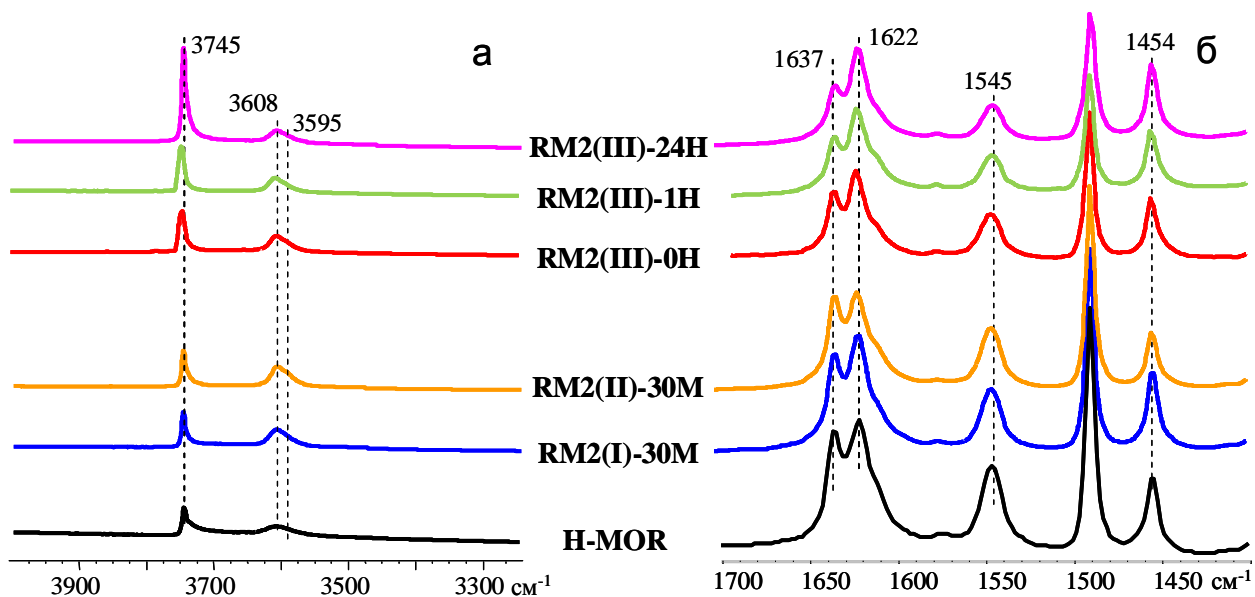


Рисунок 6.1 – ИК-спектры в области колебаний ОН-групп (а) и адсорбированного пиридина (б) на исходном мордените (MOR) и рекристаллизованных образцах серии RM2

Введение СТАВ в реакционную смесь (RM2(II)-30M) не оказывает существенного влияния на природу кислотных центров. Напротив, нагревание

реакционной смеси при повышенных давлениях (RM2(III)-24H) ведет к более резким изменениям: резкому снижению количества В-центров и росту содержания L-центров; при этом интенсивность полосы при 3745 см^{-1} , соответствующей силанольным группам, резко растет. Наблюдаемые изменения в кислотных свойствах в ходе гидротермальной обработки связаны с разрушением структуры цеолита (рисунок 5.2), для которого характерна бренstedовская кислотность, и ростом мезопористой фазы (рисунок 5.3), характеризующейся льюисовской кислотностью.

Аналогичную картину изменения кислотных центров наблюдали для образцов серии RM3 (рисунок 6.2). Увеличение концентрации щёлочи в исходной реакционной смеси способствует ещё большему десилилированию цеолита, что сопровождается ещё более резким падением концентрации В-центров по сравнению с серией RM2. Стоит отметить, что скачкообразное изменение содержания бренstedовских и льюисовских центров наблюдается уже в первые часы гидротермальной обработки, а увеличение длительности обработки при повышенных температурах уже не вносит существенных изменений в кислотные свойства.

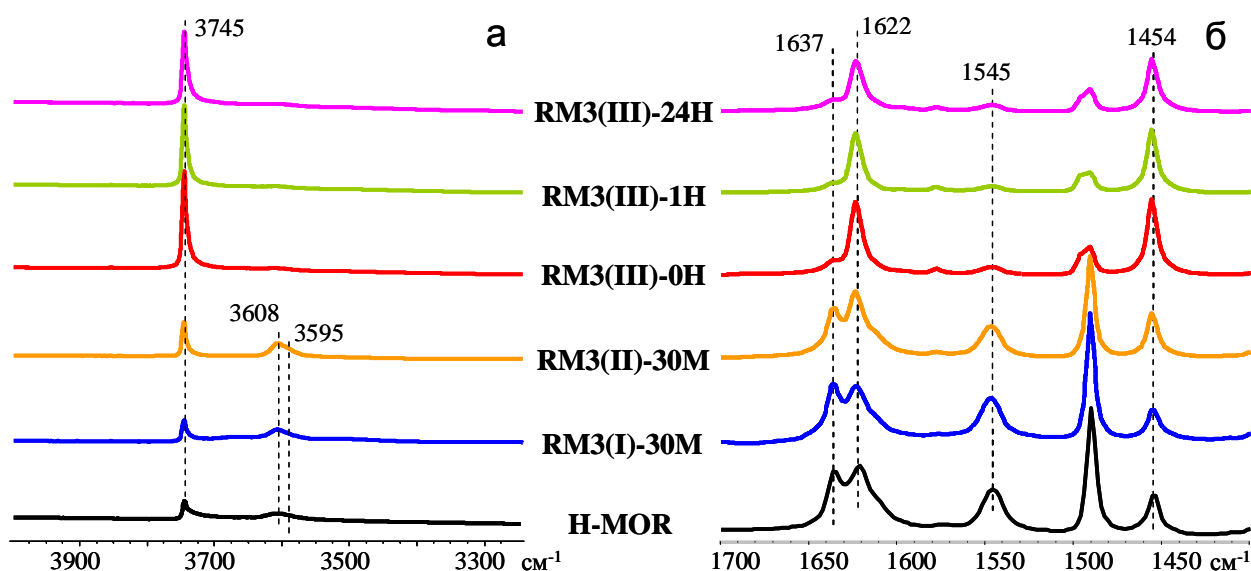


Рисунок 6.2 – ИК-спектры в области колебаний ОН-групп (а) и адсорбированного пиридина (б) на исходном мордените (MOR) и рекристаллизованных образцах серии RM3

Количественную оценку В-центров проводили путём интегрирования пика при 1545 см^{-1} , а L-центров – при 1454 см^{-1} , исходя из известных в литературе

интегральных мольных коэффициентов экстинкции пиридина для центров каждого типа [161] по формуле

$$C_i = IA \cdot S / (m \cdot \varepsilon),$$

где C_i – концентрация активных центров i -ого типа ($\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$), IA – интегральная интенсивность полосы (см^{-1}), S – площадь таблетки катализатора (см^2), m – масса таблетки (г), ε – интегральные мольные коэффициенты экстинкции пиридина ($\text{см} \cdot \text{мкмоль}^{-1}$). Значения концентраций различных типов центров для исходного морденита и продуктов рекристаллизации представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Концентрация В- и L-центров в исходном мордените и продуктах рекристаллизации по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образец	MOR	RM1	RM2	RM3
В-центры, мкмоль/г	153	160	80	31
L-центры, мкмоль/г	45	55	67	89

На рисунке 6.3 представлены изменения отношений В/L в ходе рекристаллизации для образцов всех трёх серий. Полученные данные хорошо согласуются со структурными и текстурными характеристиками образцов: почти неизменное отношение В/L для серии RM1 говорит о сохранении кислотных центров исходного цеолита, тогда как уменьшение этого соотношения в 10 раз для серии RM3 указывает на аморфизацию морденита.

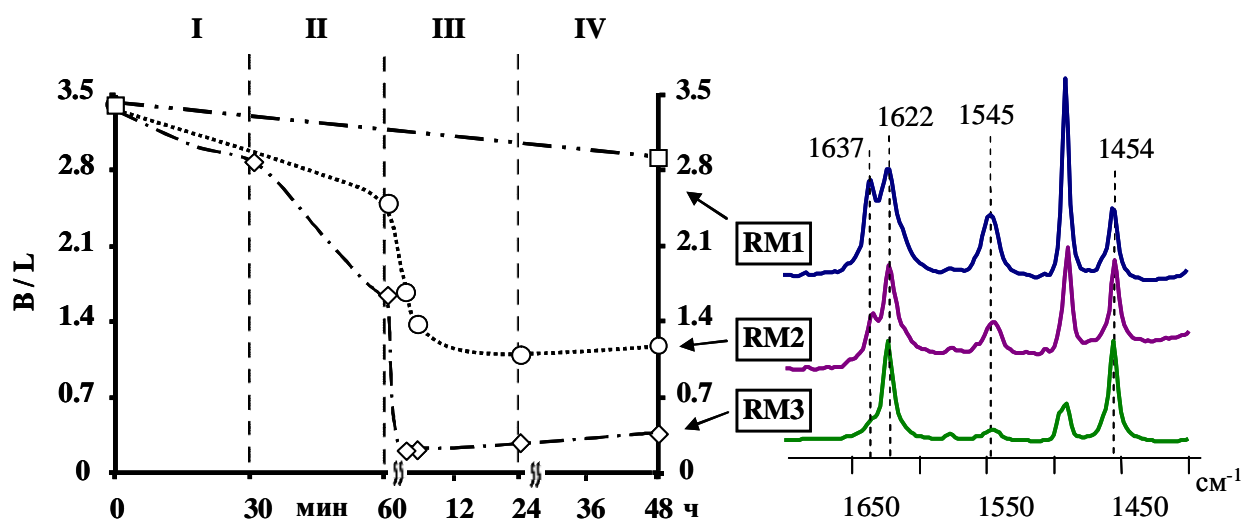


Рисунок 6.3 – Изменения отношения В/L в ходе различных этапов рекристаллизации цеолита MOR для серий RM1, RM2 и RM3

6.2 Количество и сила кислотных центров

Для определения количества и силы центров использовали метод термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3). На рисунке 6.4 приведены кривые ТПД NH_3 для серий образцов RM1 – RM3.

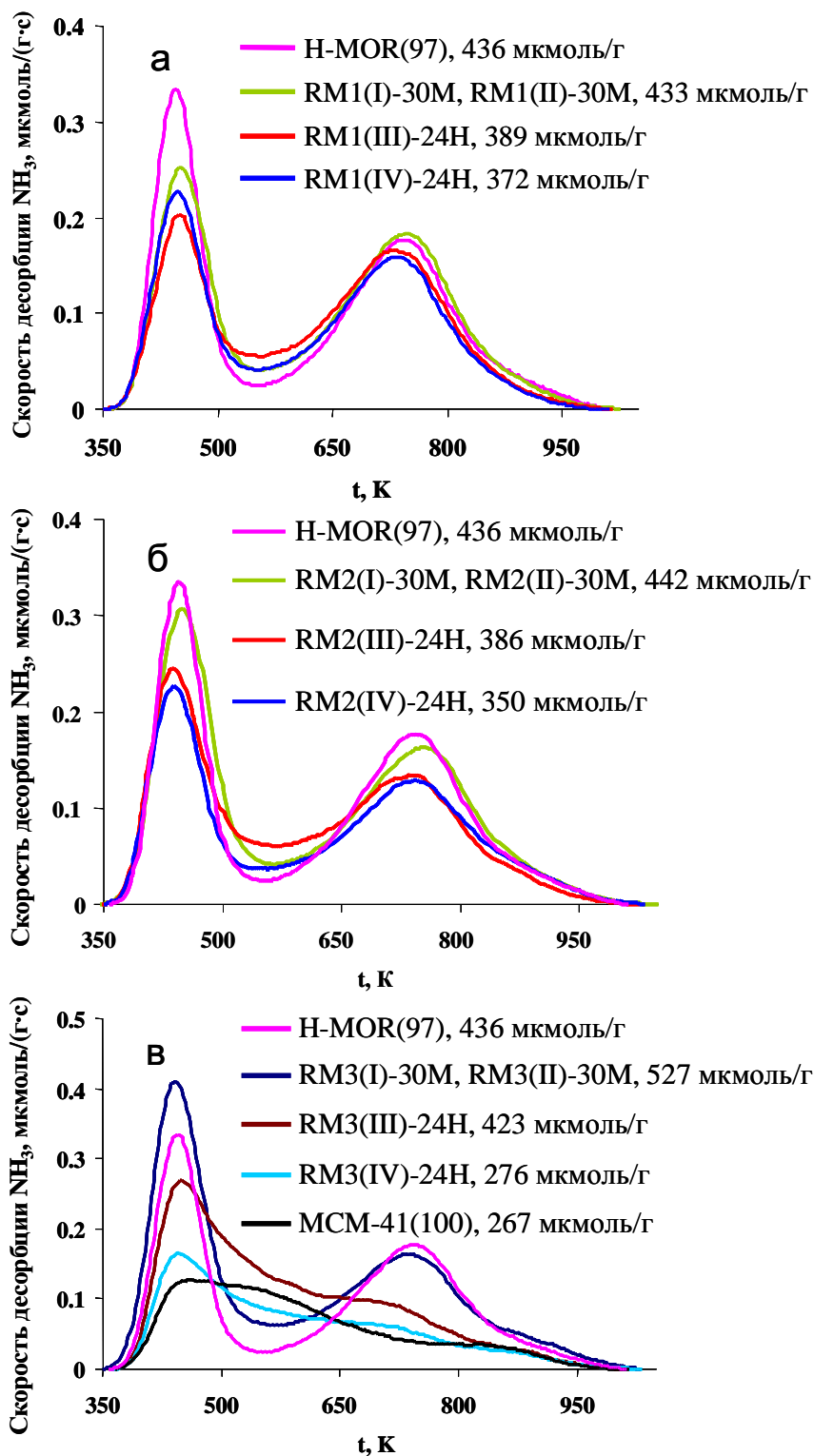


Рисунок 6.4 – Кривые ТПД NH_3 , полученные для исходного морденита и образцов серий RM1(а), RM2 (б) и RM3(в) с различных этапов рекристаллизации

Исходный морденит имеет типичный для цеолитов профиль ТПД NH_3 , характеризующийся двумя максимумами при температурах около 450 К и 750 К. Низкотемпературный максимум соответствует физически адсорбированному аммиаку [162]; величина этого пика существенно зависит от температуры и длительности предобработки образца перед исследованием. Высокотемпературный максимум характеризует сильные кислотные центры цеолита.

Обработка образца щелочью в отсутствие и в присутствии СТАВ не приводит к значительным изменениям спектра кислотности. В зависимости от щёлочности реакционной смеси в ходе гидротермальной обработки происходит уменьшение как сильных, так и слабых кислотных центров. Так, в случае RM1 доля сильных центров уменьшается примерно на 10% (рисунок 6.4а), тогда как в случае RM3 вклад сильных центров значительно меньше; спектр кислотности меняется от характерного для MOR до характерного для мезопористого образца MCM-41 (рисунок 6.4в). При этом происходит снижение доли сильных центров, увеличение вклада центров средней силы и уменьшение общей концентрации центров. Снижение количества кислотных центров, по всей видимости, связано с тем, что при рекристаллизации алюмосодержащие фрагменты встраиваются в стенки мезопористого материала и становятся недоступными для молекул аммиака, либо образуют более слабые центры, не детектируемые с помощью выбранной методики.

Сравнение кислотности микро-мезопористых материалов разного типа показало, что кислотные свойства мезоструктурированных материалов (RM1) практически не отличаются от исходного морденита (рисунок 6.5). Для микро-мезопористого нанокompозита (RM2) значительно снижается доля сильных кислотных центров, а спектр кислотности мезопористого материала с цеолитными фрагментами (RM3) близок к спектру кислотности материала MCM-41.

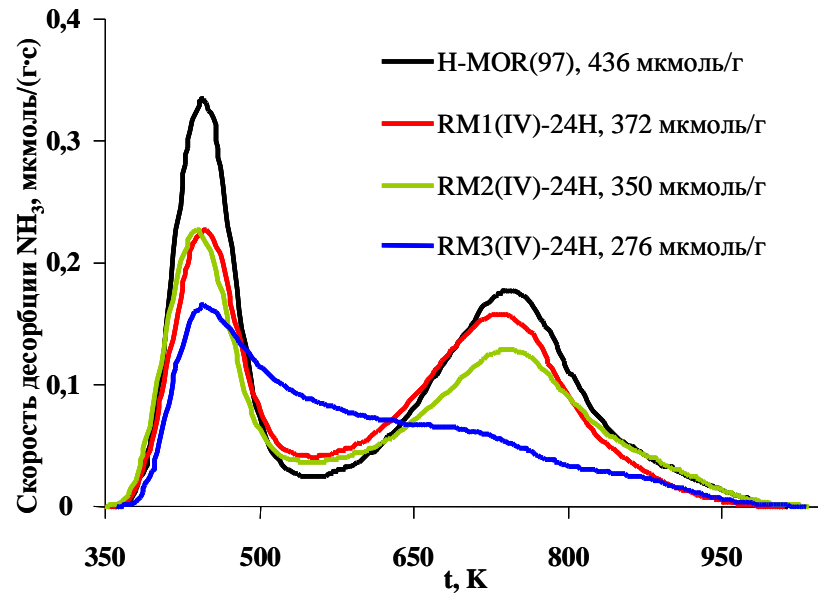


Рисунок 6.5 – Кривые ТПД NH₃ исходного морденита и конечных продуктов рекристаллизации

6.3 Доступность бренstedовских кислотных центров

Доступность бренstedовских кислотных центров в продуктах рекристаллизации определяли по ИК-спектрам адсорбированного 2,4,6-триметилпиридина (ТМП или 2,4,6-коллидин; 7,4 Å) в области колебаний ОН-групп. Из рисунка 6.6 видно, что в исходном мордените ТМП доступно только 60% В-центров. В случае мезоструктурированного морденита (RM1) количество доступных центров, взаимодействующих с молекулой-зондом, увеличивается более чем на 20%. А для микро-мезопористого нанокомпозита (RM2) и мезопористого материала с цеолитными фрагментами (RM3) становятся доступными все кислотные центры.

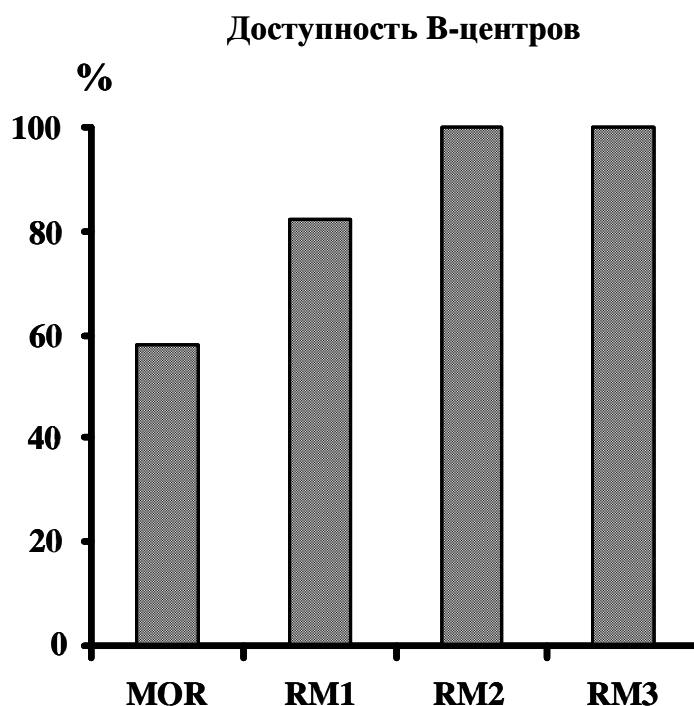


Рисунок 6.6 – Доступность брэнстедовских кислотных центров рекристаллизованных образцов для 2,4,6-триметилпиридина

Таким образом, результаты показывают, что путем изменения глубины рекристаллизации можно варьировать природу, концентрацию, силу и доступность кислотных центров цеолитов, что дает возможность направленно регулировать их свойства в различных каталитических процессах.

Глава 7. Закономерности каталитического действия микро-мезопористых материалов на основе морденита

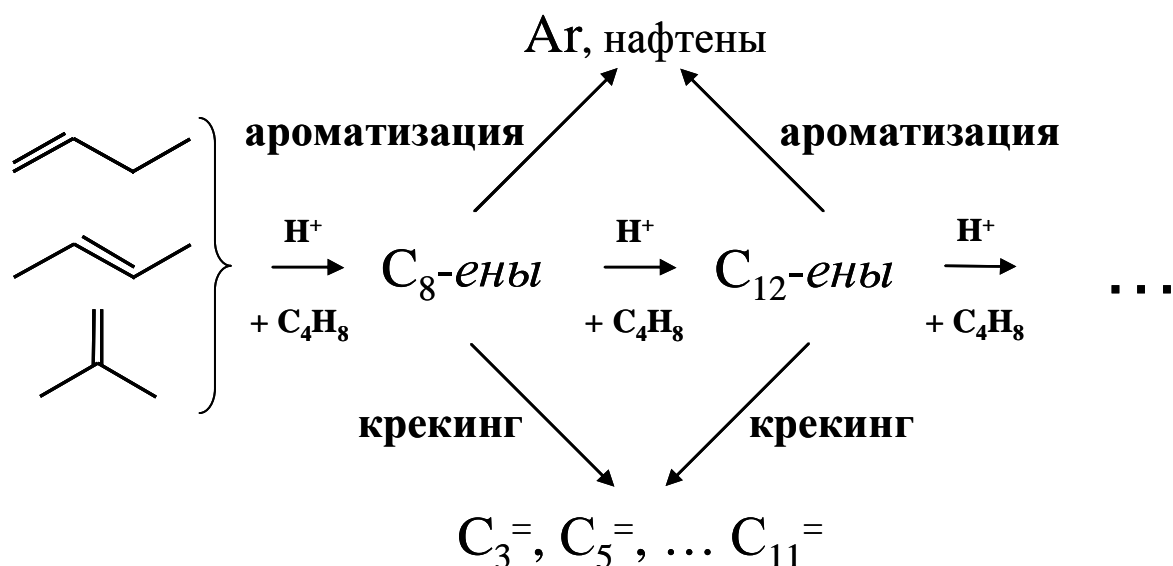
Для исследования влияния рекристаллизации на каталитические свойства морденита были выбраны две модельные реакции: 1) олигомеризация бутенов, требующая сильных брэнстедовских центров, и 2) конверсия ацетона в изобутилен, проходящая как на брэнстедовских, так и на льюисовских центрах. Реакцию

олигомеризации бутиленов изучали на катализаторах серии RM1, имеющих высокую бренstedовскую кислотность, а конверсию ацетона исследовали на катализаторах серии RM3, характеризующихся высоким вкладом центров Льюиса.

7.1 Олигомеризация бутиленов

7.1.1 Основные закономерности олигомеризации олефинов

Олигомеризация низших алкенов на кислотных катализаторах является одним из самых распространённых способов получения жидких олефинов. При этом, основному направлению реакции сопутствуют два побочных процесса: ароматизация олефинов с образованием нафтенов и ароматических углеводородов и крекинг олигомеров. Упрощённая схема реакции выглядит следующим образом:



Данные о каталитической активности морденита в олигомеризации олефинов представлены в работах [163, 164]. Так, при 315 °С и давлении 4,1 МПа конверсия пропилена не превышает 20% на кислотной форме морденита, уступая таким цеолитам как оффретит и ZSM-5, что связано, вероятно, с псевдоодномерной системой каналов в цеолитном кристалле.

В работах [165, 166] было изучено влияние отношения Si/Al в цеолите (т.е. количества бренstedовских кислотных центров) на каталитические свойства в реакции олигомеризации олефинов C₂–C₃. На примере цеолита ZSM-5 (рисунок 7.1) видно, что конверсия уменьшается с увеличением отношения Si/Al, однако растёт селективность по димерам. Кроме того, уменьшение количества кислотных центров способствует образованию линейных продуктов реакции [166].

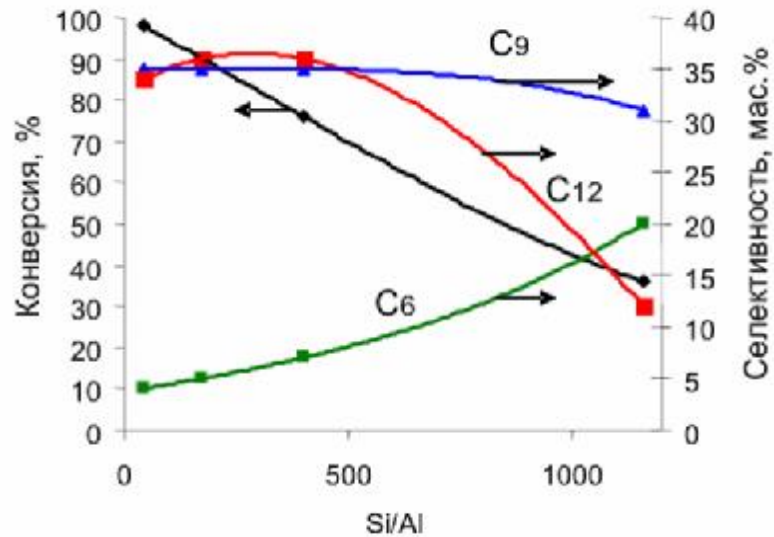


Рисунок 7.1 – Конверсия пропилена и селективность по димерам, тримерам и тетрамерам на катализаторе ZSM-5 в зависимости от отношения Si/Al; массовая скорость подачи сырья 0,7 г/(г·ч), 2,4 МПа, 250 °С [165]

Поскольку коксообразование является неизбежным сопутствующим процессом олигомеризации, в работе [167] была предпринята попытка выявить корреляцию между скоростью коксообразования и силой кислотных центров. Полученные данные указывают на то, что за дезактивацию катализатора ответственны преимущественно сильные кислотные центры (рисунок 7.2).

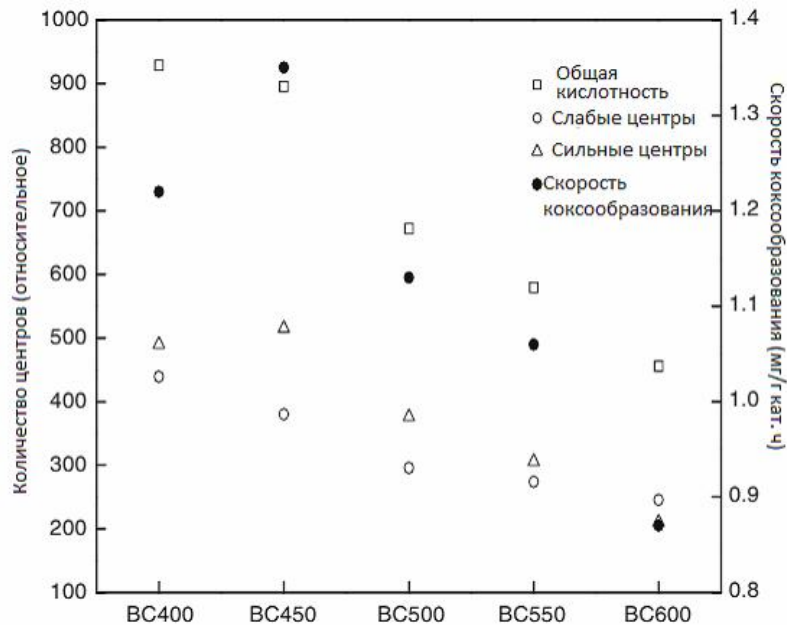


Рисунок 7.2 – Корреляция между скоростью коксообразования, количеством и силой кислотных центров (BCx – процедура деалюминирования, включавшая в себя последовательно обработку азотной кислотой и водяным паром при указанной температуре – от 400 до 600 °С) [167]

В литературе также встречаются работы, в которых показано преимущество микро-мезопористых цеолитных катализаторов над микропористыми аналогами в процессе олигомеризации олефинов. Так, учёными в работе [168] было установлено, что использование dealюминированного цеолита Y в превращении октана-1 позволяет получать продукты со степенью олигомеризации $n = 2-5$, тогда как на исходном цеолите образуются только димеры и тримеры. Кроме того, было показано, что изменение количества кислотных центров в цеолите Y влияет на селективность по продуктам изомеризации и крекинга образующихся олигомеров и не влияет на степень олигомеризации.

Таким образом, сильные кислотные центры цеолитов, с одной стороны, необходимы для создания активного катализатора, а с другой стороны, эти центры приводят к дезактивации катализатора. Поэтому для создания активного и стабильного катализатора необходима оптимизация не только кислотности, но и пористости.

7.1.2 Выбор условий проведения каталитических экспериментов

По литературным данным, основными параметрами, определяющими показатели процесса олигомеризации низших олефинов, являются температура, давление и массовая скорость подачи сырья. Так, в работе [163] отмечался резкий рост конверсии при увеличении температур с 260 °C до 371 °C на цеолите ZSM-5 (с 11 до 98% в случае пропилена). Однако авторы указывают на преимущественное образование лёгких углеводородов в продуктах реакции при повышенных температурах. Это связано с тем, что рост температуры также способствует процессу крекинга. Кроме того, олигомеризация является экзотермической реакцией, поэтому при определённых условиях в системе может начаться самопроизвольный разогрев.

Поскольку в ходе олигомеризации число молей вещества в системе уменьшается, то увеличение давления способствует образованию продуктов олигомеризации [169]. Стоит отметить, что рост давления приводит к образованию более тяжёлых олигомеров.

Массовая скорость подачи сырья также влияет на конверсию и селективность по целевым олигомерам [170]. Было показано, что увеличение

массовой скорости подачи изобутилена в реакторе с неподвижным слоем катализатора ZSM-5 в 10 раз приводит к уменьшению общей конверсии исходного олефина и вдвое увеличивает отношение C_8/C_{12+} в продуктах олигомеризации.

Анализ литературных данных показывает, что оптимальными условиями проведения олигомеризации являются температуры в интервале 523–623 К, давление 1–3 МПа и скорости подачи сырья 1–10 мл/(г·ч).

7.1.3 Каталитические свойства рекристаллизованных материалов в олигомеризации бутиленов

Олигомеризацию бутан-бутиленовой фракции (ББФ) на исходном мордените и рекристаллизованных образцах серии RM1 проводили при давлении 1,5 МПа, температуре 573 К и массовой скорости подачи 2,5 $\text{г}_{\text{сырья}}/(\text{г}_{\text{катализатора}} \cdot \text{ч})$. Все синтезированные образцы серии RM1 были декатионированы для получения кислотных катализаторов.

Массовую скорость подачи выбирали таким образом, чтобы начальная конверсия бутиленов была на уровне 90% для самого активного катализатора серии. Приведённые на рисунке 7.3 графики зависимости конверсии бутиленов от времени работы дают информацию об активности исходного морденита и образцов, полученных на различных стадиях рекристаллизации.

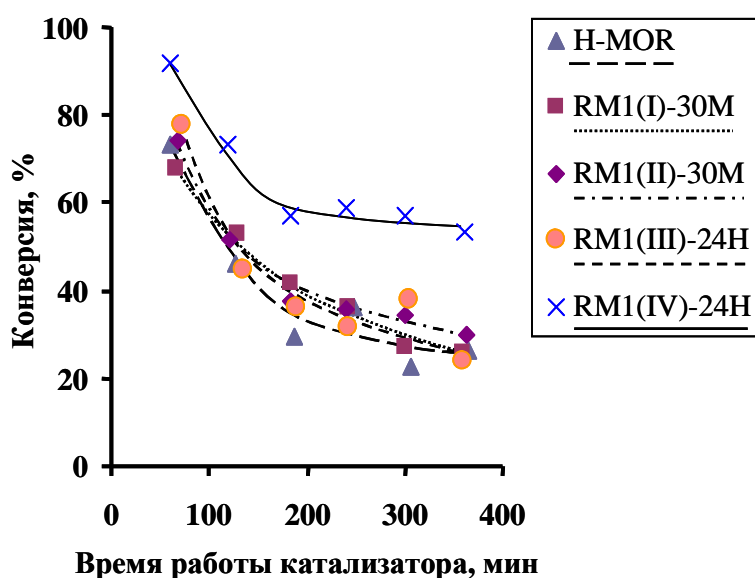


Рисунок 7.3 – Зависимость конверсии ББФ от времени на образцах морденита и рекристаллизованных материалов серии RM1. $T = 573 \text{ К}$, $p = 1,5 \text{ МПа}$, массовая скорость подачи ББФ 2,5 $\text{г}/(\text{г} \cdot \text{ч})$

Исходный морденит показывает высокую начальную активность в олигомеризации бутиленов (рисунок 7.3). Начальная конверсия бутиленов в выбранных условиях реакции достигает 80%. Однако в ходе реакции конверсия резко снижается и после 6 часов работы не превышает 20%. Такое поведение катализатора связано с образованием тяжелых продуктов уплотнения на внешней поверхности цеолитного кристалла, блокировкой его пористой системы этими продуктами и, как следствие, полной его дезактивацией.

Обработка морденита щелочью, СТАВ, а также гидротермальная обработка при $\text{pH} = 12$ приводят к некоторому увеличению активности катализатора. Это, по-видимому, связано с созданием мезопор внутри кристалла и увеличением доступности кислотных центров внутри кристалла. Однако стабильность работы катализатора во времени (рисунок 7.3) и распределение продуктов реакции (рисунок 7.4) не изменяются. Значительные изменения в активности наблюдаются только в случае образца RM1(IV)-24H, полученного в результате гидротермальной обработки при $\text{pH} = 8$. В данном случае катализатор работает более стабильно (рисунок 7.3).

Сравнение селективности превращения сырья представлено на рисунке 7.4. Различия в показателях объясняются неодинаковой степенью конверсии на разных катализаторах. Согласно механизму олигомеризации бутиленов, первичными продуктами являются углеводороды C_8 и C_{12} , которые далее крекируются с образованием алкенов C_3 – C_9 , в свою очередь, способных вновь олигомеризоваться. Таким образом, при низком уровне конверсии образуются в основном димеры и тримеры бутиленов C_8 и C_{12} , а при высокой конверсии селективность процесса смещается в сторону углеводородов C_3 – C_{13} . В частности, образец RM1(IV)-24H обладает наиболее высокой крекирующей способностью, что видно из уменьшения содержания димера C_8 и увеличения количества углеводородов состава C_5 в смеси продуктов реакции. Стоит отметить, что при более высоких временах реакции вклад продуктов крекинга, что приводит к увеличению селективности по олигомерам (рисунок 7.4б).

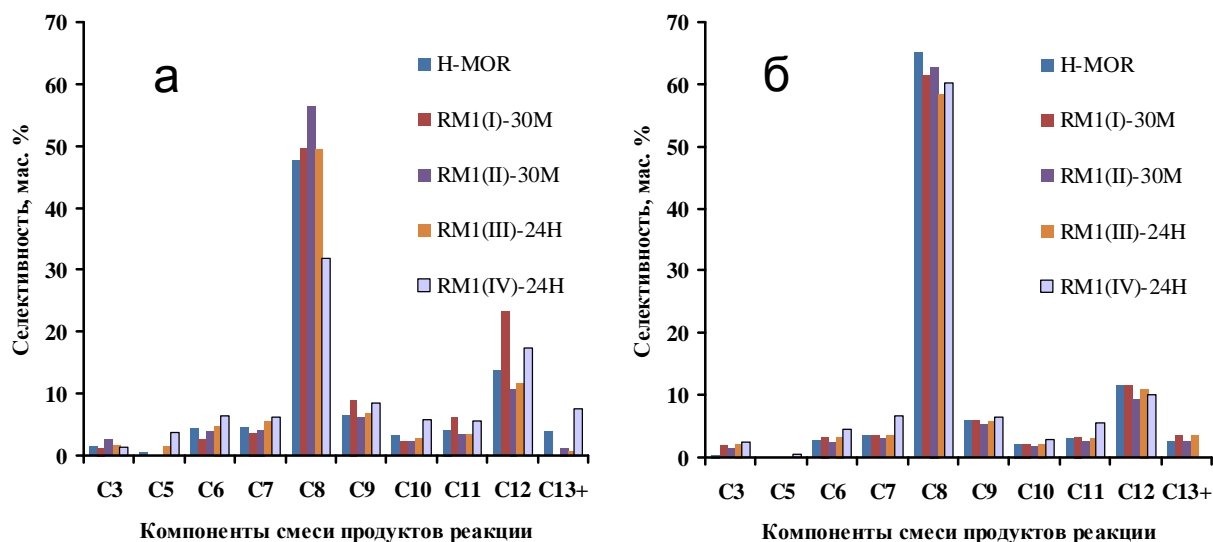


Рисунок 7.4 – Селективность превращения ББФ после 2 часов (а) и 6 часов (б) эксперимента на образцах морденита и рекристаллизованных материалов серии RM1. $T = 573\text{ K}$, $p = 1,5\text{ МПа}$, массовая скорость подачи ББФ $2,5\text{ г/(г}\cdot\text{ч)}$

Для установления причин более стабильной работы во времени катализатора RM1(IV)-24H было проведено изучение кислотных свойств внешней поверхности кристаллов рекристаллизованных образцов и накопления коксовых отложений.

Поскольку дезактивацию цеолитных катализаторов олигомеризации, как правило, связывают с блокировкой пор коксовыми отложениями, образующимися на кислотных центрах внешней поверхности кристалла, кислотные свойства внешней поверхности катализаторов были изучены методом ИК-спектроскопии адсорбированного 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин (ДТБП). Выбор ДТБП в качестве молекулы-зонда на кислотные центры внешней поверхности был связан с 2-мя обстоятельствами. Благодаря своим размерам ($7,9\text{ \AA}$), ДТБП не может проникнуть внутрь пор цеолита и адсорбируется только на внешней поверхности кристалла. Кроме того, благодаря своей геометрии, он не адсорбируется на льюисовских кислотных центрах и является селективным зондом только на бренстедовские центры (полоса при 1616 см^{-1}) [171].

Результаты исследования кислотных свойств образцов серии RM1 показали (рисунок 7.5), что количество активных центров на внешней поверхности не меняется в результате обработки цеолита щелочью, СТАВ, а также после первой гидротермальной обработки. Однако после регулирования pH смеси при гидротермальной обработке происходит резкое снижение концентрации центров на

внешней поверхности. Этот результат, по-видимому, связан с наращиванием слоя мезопористого материала на внешней поверхности кристалла, не содержащего бренstedовских кислотных центров. Наличие такого слоя подтверждается микрофотографиями ПЭМ (рисунок 5.4).

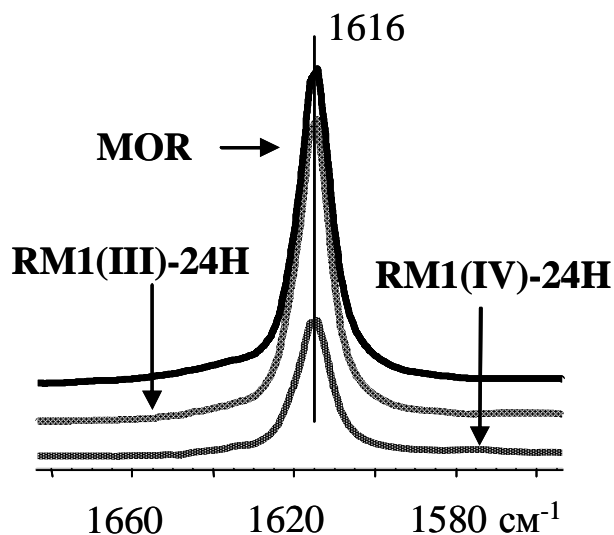


Рисунок 7.5 – ИК-спектры адсорбированного 2,6-ди-*tert*-бутилпиридина на исходном мордените (MOR) и рекристаллизованных образцах серии RM1

Это обстоятельство позволило сделать предположение, что наращивание мезопористого слоя препятствует образованию тяжелых продуктов уплотнения на внешней поверхности кристалла, что способствует снижению дезактивации катализатора и обуславливает протекание реакции внутри пор катализатора. Последнее обстоятельство объясняет снижение содержания олигомеров и увеличение вклада продуктов крекинга в продуктах реакции (рисунок 7.4).

Однако данные термогравиметрического анализа опровергали сделанное предположение. Результаты, представленные на рисунке 7.6а, показывают, что образец RM1(IV)-24H отличается большей потерей массы, а значит большими отложениями кокса на поверхности материала. На кривых дифференциального термического анализа (рисунок 7.6б) есть 2 выраженных пика: низкотемпературный пик при 625 К, относящийся к окислению полимерного алифатического кокса, содержащего большое количество двойных связей, и высокотемпературный пик при 800 К, соответствующий отжигу более тяжелого, ароматического кокса. Стоит отметить резкое увеличение высокотемпературного пика при переходе к образцу RM1(IV)-24H по сравнению с исходным морденитом и другими материалами серии RM1.

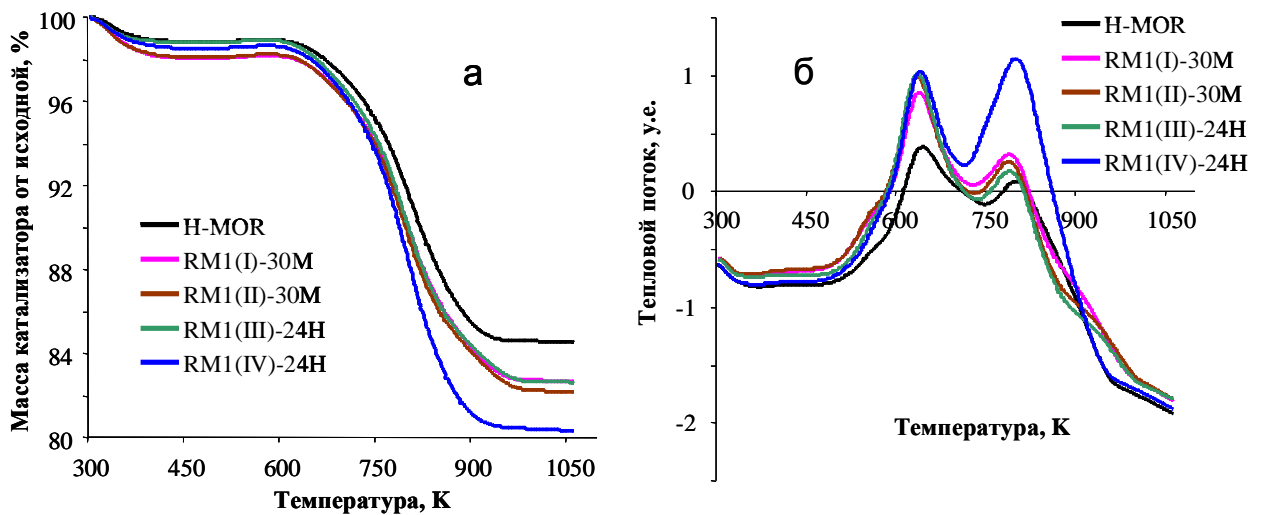


Рисунок 7.6 – Данные термогравиметрического (а) и дифференциального термического (б) анализов образцов морденита и рекристаллизованных материалов после реакции: $T = 573 \text{ K}$, $p = 1,5 \text{ МПа}$, массовая скорость подачи ББФ 2,5 г/(г·ч)

Таким образом, анализ данных термогравиметрии и ИК-спектроскопии позволяет заключить, что, с одной стороны, мезопористые слои на поверхности образца RM1(IV)-24H экранируют устья пор и препятствуют блокировке бренstedовских кислотных центров, но, с другой стороны, они благоприятствуют образованию тяжёлого кокса. Этот эффект можно объяснить в предположении, что мезопористые слои на поверхности кристалла RM1(IV)-24H содержат активные центры, способствующие протеканию ароматизации и накоплению коксовых отложений (рисунок 7.7). При этом коксовые отложения в мезопористом слое не дезактивируют бренstedовские центры в устьях пор, ответственные за олигомеризацию.

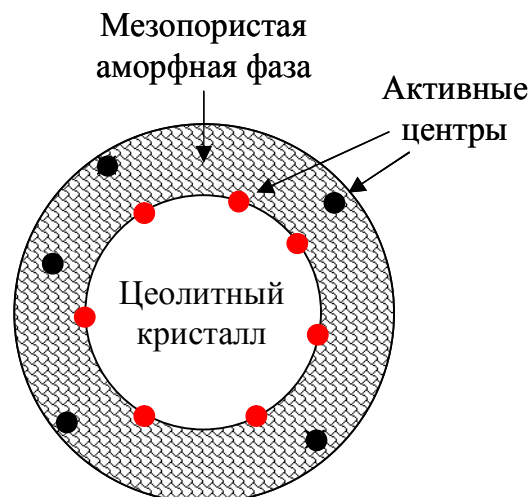


Рисунок 7.7 – Схематичное изображение образца RM1(IV)-24H

Данные каталитических экспериментов для образца RM1(IV)-24H, представленные в таблице 7.1, указывают на низкую долю димеров C₈ в продуктах олигомеризации на начальных этапах реакции (1–3 ч), тогда как конверсия бутиленов выше, чем при использовании других катализаторов серии. Это связано с крекингом октенов, приводящим к образованию ароматических углеводородов, которые блокируют активные центры в мезопористом слое, но при этом оставляют доступ к активным центрам цеолита для молекул реагентов. На более поздних этапах реакции (3–6 ч) вклад крекинга в образование продуктов уменьшается, при этом увеличивается селективность по димерам C₈, и катализатор работает более стабильно.

Таблица 7.1 – Зависимость конверсии ББФ и селективности превращения ББФ по димерам C₈ от времени для образца катализатора RM1(IV)-24H. T = 573 K, p = 1,5 МПа, массовая скорость подачи ББФ 2,5 г/(г·ч)

Время работы катализатора, ч	1	2	3	4	5	6
Конверсия бутиленов, %	91,9	73,3	57,2	59,0	57,1	53,2
Селективность по димерам, мол. %	15,9	31,8	39,9	46,1	51,9	60,1

Таким образом, исследование олигомеризации бутиленов на рекристаллизованных цеолитах показало, что для получения активного катализатора, устойчивого к дезактивации, необходимо наращивание тонкого мезопористого слоя на поверхности цеолитного кристалла.

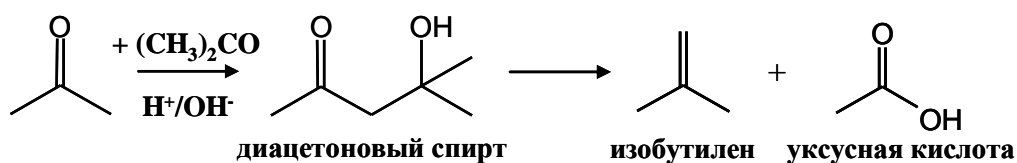
7.2 Синтез изобутилена из ацетона

7.2.1 Основные закономерности превращения ацетона в изобутилен

Изобутилен является одним из наиболее важных мономеров для создания материалов на основе метилметакрилата и бутилкаучука. Димеры изобутилена нашли применение в качестве топливных добавок, повышающих октановое число, а тримеры – в качестве неканцерогенных растворителей. Основным источником изобутилена являются процессы вторичной переработки нефти и каталитического

дегидрирования изобутана. Поскольку природные источники энергии истощаются, а потребность в производстве изобутилена постоянно возрастает, необходим поиск альтернативных путей его получения. Одним из перспективных источников получения изобутилена является ацетон, который образуется в качестве побочного продукта в промышленном производстве фенола из кумола, а также синтеза биобутанола.

Каталитическое превращение ацетона в изобутилен является многостадийным процессом. Упрощённая схема процесса представлена ниже:



Первая стадия представляет собой альдольную конденсацию двух молекул ацетона с образованием диацетонового спирта, который далее при дегидратации превращается в окись мезитила, или образует целевой продукт изобутилен при разложении.

Из-за высокой реакционной способности ацетона на кислотных катализаторах селективное образование изобутилена сильно осложнено рядом побочных процессов: поликонденсации карбонильных соединений, крекинга и ароматизации продуктов конденсации. Общая схема превращений ацетона представлена на рисунке 7.8.

Большое количество побочных продуктов, образующихся на кислотных катализаторах, приводит к низким выходам по целевому продукту – изобутилену, и к быстрой дезактивации катализатора. В литературе представлено достаточно большое количество работ по синтезу изобутилена из ацетона с использованием цеолитов (преимущественно BEA и ZSM-5) и по изучению механизма этой реакции [173-177], однако данные по каталитическим свойствам морденита отсутствуют.

Использование кислотной формы цеолита ZSM-5 приводило к образованию в качестве побочных продуктов форона, изофорона, мезитилена (в результате конденсации 3 молекул ацетона), этилена и пропилена [173]. В работе [175] было показано, что использование цеолитов с низким отношением Si/Al (обладающих большей кислотностью) уменьшает селективность по целевому продукту и увеличивает долю ароматических соединений. Кроме того, в качестве

газообразного продукта появляется диоксид углерода CO_2 в результате распада уксусной кислоты.

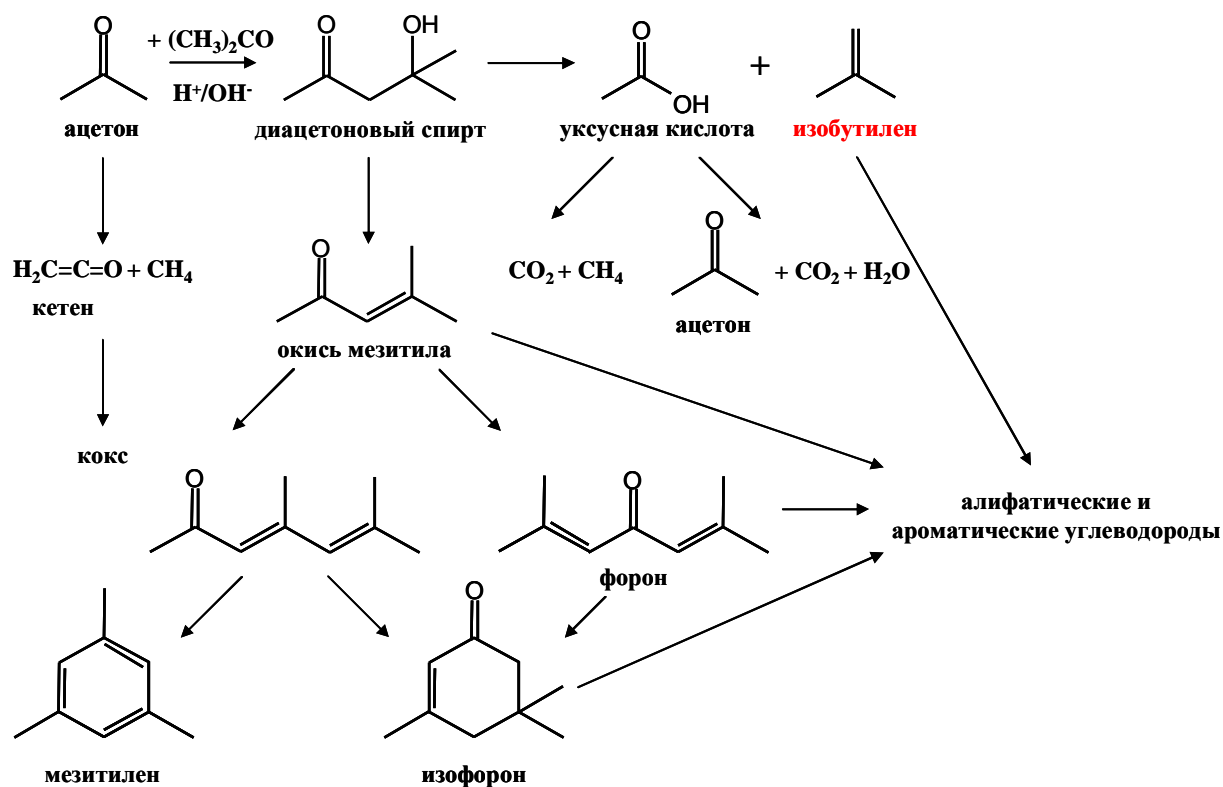


Рисунок 7.8 – Общая схема превращений ацетона [172]

Из группы катализаторов с кислотной функцией наиболее эффективными оказались каталитические системы на основе силикагеля, модифицированного небольшим количеством окиси вольфрама (VI) [178] и окиси алюминия [179]. Использование данных систем позволило достигнуть селективности по изобутилену около 40 мол. % при конверсии ацетона 43%.

Превращение ацетона может проходить и на основных катализаторах, например, на гидроксидах кальция и лантана, оксидах церия и циркония [180], на смешанных оксидах циркония и цинка [181], на системах CsOH/SiO_2 [182]. Эти каталитические системы способствуют восстановлению непредельных соединений, и в продуктах могут быть обнаружены изобутан и метилизобутилкетон. При этом выход изобутилена достаточно низок, а в случае катализатора CsOH/SiO_2 образование изобутилена вообще не было обнаружено.

На основании изученных литературных данных можно заключить, что наиболее подходящими катализаторами процесса получения изобутилена из ацетона считаются катализаторы, обладающие как кислотными, так и основными центрами. Стоит отметить, что эффективный катализатор процесса не должен

содержать большого количества бренстедовских кислотных центров, поскольку в этом случае будут преобладать процессы коксообразования и поликонденсации.

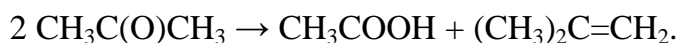
7.2.2 Выбор условий проведения каталитических экспериментов

Влияние температуры на конверсию ацетона и селективность по изобутилену исследовали в работах [176, 180, 182]. Было показано, что при низких температурах наблюдается незначительная конверсия ацетона, тогда как увеличение температуры до 673-773 К приводит к значительному росту этого показателя. Кроме того, повышение температуры способствует росту селективности как по целевому продукту, так и по продуктам ароматизации и поликонденсации.

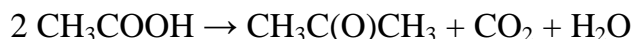
Выбор оптимальной скорости подачи ацетона в литературе не представлен, поскольку описанные каталитические системы ведут себя по-разному [173, 174, 178]. Однако, в связи с тем, что изобутилен является вторичным продуктом в многостадийной цепочке превращений, представляется целесообразным проведение процесса при пониженных массовых скоростях подачи. Так, в работе [178] изменение массовой скорости подачи с 1,7 на 11,5 г/(г·ч) уменьшило степень превращения ацетона в 4 раза, а селективность по изобутилену уменьшилась в 1,5 раза.

Таким образом, на основании литературных данных оптимальными для каталитических экспериментов являются следующие условия: температура 673-773 К, атмосферное давление и малые скорости подачи сырья. В связи с этим, для изучения каталитических свойств рекристаллизованного морденита были выбраны следующие условия: атмосферное давление, температура 723 К и массовая скорость подачи сырья 2 г/(г·ч). Для модифицирования кислотных свойств на все образцы серии RM3 был нанесен оксид магния в количестве 3 мас. % в расчёте на содержание металла.

На основании общей схемы превращения ацетона (рисунок 7.8) можно заключить, что в отсутствие продуктов ароматизации, поликонденсации и разложения первичных продуктов реакции максимальный теоретический выход изобутилена составляет 50 мол. % согласно уравнению:



Однако в условиях полного разложения уксусной кислоты по уравнению:



суммарное уравнение образования изобутилена примет вид:



В этом случае теоретический выход изобутилена (без учёта воды) составляет $\frac{2}{3}$, или 67 мол. %.

7.2.3 Каталитические свойства рекристаллизованных материалов в синтезе изобутилена из ацетона

Каталитические свойства материалов серии RM3 изучали как в свеже синтезированных формах, содержащих катионы натрия, так и в декатионированных формах.

7.2.3.1 Каталитические свойства Na-содержащих рекристаллизованных морденитов

Данные по конверсии ацетона на Na-формах морденита и микро-мезопористых катализаторах на его основе представлены на рисунке 7.9 и в таблице 7.2.

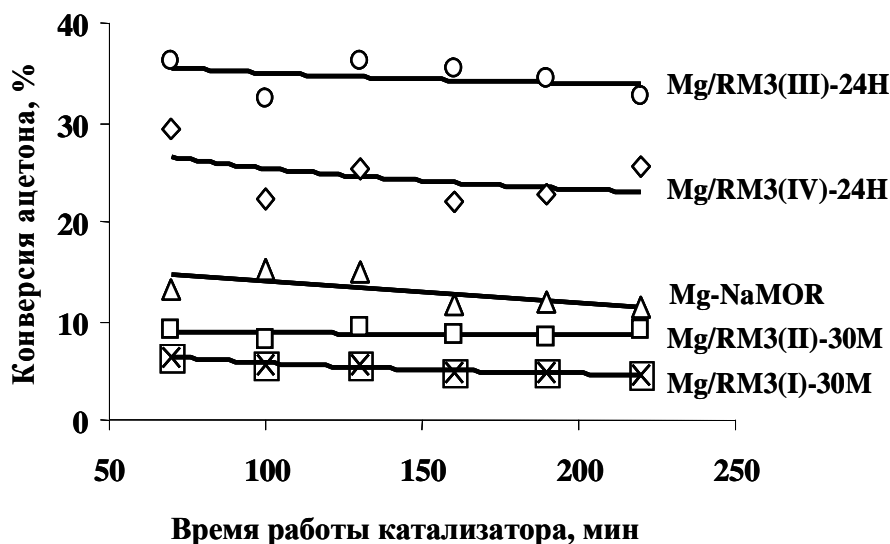


Рисунок 7.9 – Зависимость конверсии ацетона от времени реакции на исходном мордените и недекатированных рекристаллизованных материалах серии RM3 ($T = 723 \text{ K}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$, массовая скорость подачи ацетона $2 \text{ г/(г}\cdot\text{ч)}$)

Как видно из рисунка 7.9, все катализаторы работают стабильно в течение всего эксперимента, однако конверсии ацетона довольно низкие: для исходного

морденита и образцов RM3(I)-30M и RM3(II)-30M этот показатель не превышает 13%. Низкая активность полученных на ранних стадиях рекристаллизации катализаторов, по всей видимости, связана с их низкой кислотностью: отношение Na/Al для этих образцов составляет 2 и 1,5, соответственно (рисунок 5.1), что указывает на отсутствие протонных центров. В ходе реакции образуются преимущественно метан и различные продукты поликонденсации, а селективность по целевому продукту не превышает 19%.

Проведение гидротермальной обработки, как было показано выше, приводит к десилилированию цеолитных кристаллов, а также к ионному обмену катионов натрия на катионы органического темплата. Удаление темплата при приготовлении катализаторов частично восстанавливает кислотные центры. Таким образом, заметное увеличение конверсии ацетона и селективности по целевому продукту является результатом как образования транспортных пор в цеолитных кристаллах, так и введения кислотной функции в создаваемые катализаторы. Так, при переходе от образца Mg/RM3(II)-30M к образцу Mg/RM3(III)-24H конверсия возрастает с 9 до 35% (таблица 7.2).

Понижение pH реакционной смеси и проведение повторной гидротермальной обработки приводят к формированию структурированного мезопористого материала, что сопровождается увеличением отношения Si/Al в образцах (рисунок 5.1), при этом содержание кислотных центров снижается (рисунок 6.4в). Это обстоятельство, по-видимому, объясняет наблюдаемое уменьшение конверсии ацетона до 25% на катализаторе Mg/RM3(IV)-24H. Селективность по изобутилену практически не изменяется и составляет 64 мол. % (таблица 7.2).

Анализ данных каталитических экспериментов для серии недекатионированных рекристаллизованных материалов показывает, что в данной серии катализаторов одновременно варьируются 2 параметра: степень ионного обмена и пористость, что не позволяет сделать однозначных выводов о влиянии текстуры материала на его каталитические свойства в превращении ацетона. В связи с этим, была изучена серия декатионированных рекристаллизованных материалов.

Таблица 7.2 – Конверсия ацетона и распределение продуктов его превращения на Na-формах морденита и рекристаллизованных материалов, модифицированных магнием ($T = 723\text{ K}$, $p = 0,1\text{ МПа}$, массовая скорость подачи ацетона 2 г/(г·ч) , время реакции – 3 ч)

Катализатор	Mg/MOR	Mg/RM3(I)-30M	Mg/RM3(II)-30M	Mg/RM3(III)-0H	Mg/RM3(III)-1H	Mg/RM3(III)-24H	Mg/RM3(IV)-24H
Конверсия, %	13,0	5,3	8,7	23,7	22,7	34,6	24,6
Селективность*, мол. %							
Метан	33,0	12,1	10,4	3,3	2,9	3,1	3,5
Этилен	0,8	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1
Этан	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Пропилен	0,8	1,0	0,6	2,0	2,1	3,3	2,0
Пропан	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Изобутилен	11,8	18,7	8,7	72,6	67,4	59,9	63,7
C ₄	0,1	0,2	0,1	0,9	0,7	2,0	0,7
C ₅	0,7	4,1	2,2	0,6	0,5	0,8	0,7
CO ₂	19,2	4,3	1,1	17,7	21,3	27,7	23,0
C ₄ -кетоны	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Уксусная к-та	0,4	6,7	1,9	1,2	2,1	1,4	3,3
C ₆	0,8	1,6	0,8	0,2	0,5	0,2	0,7
Продукты конденсации	28,6	48,4	66,1	0,6	1,0	0,6	0,9
C ₉	3,4	2,3	6,2	0,6	1,1	0,5	1,1
Другие углеводороды	0,4	0,4	1,6	0,2	0,2	0,1	0,2

* без учёта воды

7.2.3.2 Каталитические свойства декатионированных форм рекристаллизованных материалов

Результаты каталитических экспериментов на декатионированных формах морденита и рекристаллизованных материалов приведены на рисунке 7.10 и в таблице 7.3.

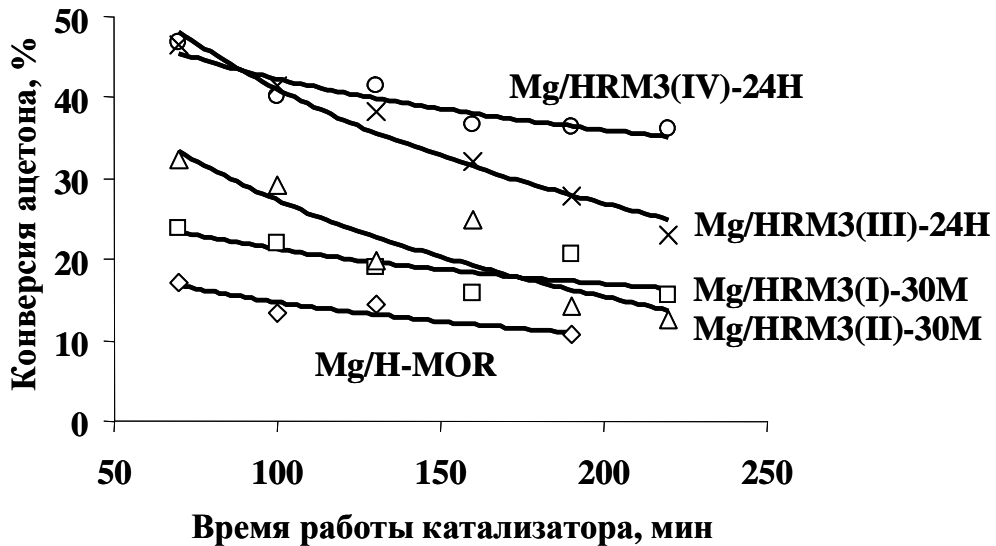


Рисунок 7.10 – Зависимость конверсии ацетона от времени реакции на декатионированных формах морденита и рекристаллизованных материалов серии RM3 ($T = 723\text{ K}$, $p = 0,1\text{ МПа}$, массовая скорость подачи ацетона 2 г/(г·ч))

Исследование каталитических свойств исходного Mg/HMOR катализатора показало, что конверсия ацетона в выбранных условиях реакции не превышает 20% (рисунок 7.10). Селективность по изобутилену составляет 53 мол. %, что соответствует 80% от теоретически возможного выхода. Помимо изобутилена в ходе реакции образуются уксусная кислота, продукты разложения уксусной кислоты, а также побочные продукты реакции – алифатические (C_4 , C_5) и ароматические углеводороды и их производные состава C_6 – C_{13} , включающие толуол, ксилолы и мезитилен.

Таблица 7.3 – Конверсия ацетона и селективность образования продуктов превращения ацетона на декаатионированных рекристаллизованных материалах и исходном мордените, модифицированных магнием ($T = 723 \text{ K}$, $p = 0,1 \text{ МПа}$, массовая скорость подачи ацетона 2 г/(г·ч) , время реакции – $0,5 \text{ ч}$)

Катализатор	Mg/H-MOR	Mg/HRM3(I)-30M	Mg/HRM3(II)-30M	Mg/HRM3(III)-0H	Mg/HRM3(III)-1H	Mg/HRM3(III)-24H	Mg/HRM3(IV)-24H
Конверсия, %	17,2	23,7	32,3	44,4	40,2	46,6	46,7
Селективность*, мол. %							
Метан	15,7	4,6	4,0	2,6	1,8	2,8	3,4
Этилен	0,8	0,7	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
Этан	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Пропилен	1,6	2,1	1,7	2,9	2,8	3,3	1,7
Пропан	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Изобутилен	53,3	65,3	63,0	56,2	62,6	63,4	66,6
C ₄	0,4	1,1	1,5	2,4	2,1	1,9	1,0
C ₅	0,6	1,4	1,9	1,4	1,7	2,2	0,7
CO ₂	25,3	20,5	24,3	29,2	25,0	22,9	22,9
C ₄ -кетоны	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Уксусная к-та	0,5	1,5	1,1	2,0	1,8	1,3	1,9
C ₆	0,2	0,7	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3
C ₇	0,3	0,7	0,5	0,5	0,2	0,4	0,2
C ₈	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
C ₉	0,3	0,6	0,6	1,1	0,8	0,7	0,7
C ₁₀	0,3	0,3	0,2	0,8	0,4	0,3	0,3
Другие углеводороды	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1

* без учёта воды

Обработка цеолита щелочью (Mg/HRM3(I)-30M) и СТАВ (Mg/HRM3(II)-30M) способствует увеличению начальной конверсии ацетона в 1,5-2 раза. Это связано с образованием транспортных мезопор в цеолитных кристаллах в результате десилилирования и с увеличением доступности кислотных центров внутри кристалла. Последующие гидротермальные обработки, приводящие к образованию мезопористых материалов с цеолитными фрагментами (Mg/HRM3(III)-24H и Mg/HRM3(IV)-24H), дают еще больший эффект: начальная конверсия ацетона увеличивается до 47%, при этом вторая гидротермальная обработка (Mg/RM3(IV)-24H) способствует увеличению времени стабильной работы катализатора (рисунок 7.10). Селективность по изобутилену также увеличивается в результате рекристаллизации и достигает 67 мол. %, что соответствует максимально возможному теоретическому выходу данного продукта реакции. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с ростом вклада льюисовских кислотных центров и увеличением их доступности в результате глубокой рекристаллизации морденита.

Таким образом, результаты показывают, что для синтеза изобутилена из ацетона необходима глубокая рекристаллизация морденита в мезопористый материал с цеолитными фрагментами, имеющий упорядоченную структуру мезопор и обладающий высокой льюисовской кислотностью.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе комплексного исследования методами рентгенофлуоресцентного и термогравиметрического анализа, спектроскопии ЯМР ВМУ, ИКС, РФА, СЭМ, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота предложен механизм ступенчатой рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы, включающий следующие стадии: 1) разрушение Si-O-Si связей цеолита под воздействием щелочи и ионный обмен протонов на катионы натрия, сопровождающиеся образованием мезопор между кристаллитами и внутри кристаллитов цеолита; 2) ионный обмен катионов натрия на катионы цетилтриметиламмония и образование мицелл на поверхности и внутри кристаллитов; 3) конденсацию кремнийкислородных фрагментов, образующихся в ходе десилилирования вокруг мицелл; 4) образование мезопористой фазы внутри и на поверхности кристаллитов.

2. Установлено, что путем регулирования степени рекристаллизации можно получить 3 типа микро-мезопористых материалов: 1) мезоструктурированные цеолиты; 2) микро-мезопористые наноконпозиты; 3) мезопористые материалы с цеолитными фрагментами; основными факторами, определяющими тип материала, являются концентрация щелочи на начальных стадиях рекристаллизации и pH гидротермальной обработки на заключительном этапе рекристаллизации.

3. Показано, что увеличение степени рекристаллизации приводит к изменению природы кислотных центров: мезопористые цеолиты содержат в основном брэнстедовские кислотные центры; при переходе к микро-мезопористым наноконпозитам и мезопористым материалам с цеолитными фрагментами концентрация брэнстедовских центров снижается и увеличивается вклад центров Льюиса, при этом общее содержание и сила центров падают.

4. Предложена методика, позволяющая увеличить время стабильной работы морденита в процессе олигомеризации бутенов, основанная на ступенчатой рекристаллизации в слабощелочном растворе в присутствии бромида цетилтриметиламмония; показано, что устойчивость полученного по этой методике катализатора к дезактивации связана с наращиванием тонкого мезопористого слоя на поверхности цеолитного кристалла.

5. Предложен катализатор синтеза изобутилена из ацетона на основе микро-мезопористого морденита с глубокой степенью рекристаллизации, обеспечивающий конверсию ацетона 47% и селективность по изобутилену 67 мол. %.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

MOR	морденит
MMM	микро-мезопористый материал
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ
МУРРИ	малоугловое рассеяние рентгеновского излучения
ДТГ	дифференциальная термограмма
ДТБП	2,6-ди- <i>трет</i> -бутилпиридин
ТМП	2,4,6-триметилпиридин
СТАВ	бромид цетилтриметиламмония
СТА ⁺	катион цетилтриметиламмония
ТПД NH ₃	термопрограммированная десорбция аммиака
ББФ	бутан-бутиленовая фракция

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tao, Y. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications / Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P. 896–910.
2. Egeblad, K. Templating Mesoporous Zeolites / K. Egeblad, C.H. Christensen, M. Kustova, C.H. Christensen // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 946–960.
3. Hartmann M. Hierarchical Zeolites: A Proven Strategy to Combine Shape Selectivity with Efficient Mass Transport / M. Hartmann // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 5880–5882.
4. Čejka, J. Perspectives of Micro/Mesoporous Composites in Catalysis / J. Čejka, S. Mintova // *Catal. Rev.* – 2007. – V. 49. – P. 457–509.
5. Ogura, M. Towards Realization of a Micro- and Mesoporous Composite Silicate Catalyst / M. Ogura // *Catal. Surv. Asia.* – 2008. – V. 12. – P. 16–27.
6. Meng, X. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties / X. Meng, F. Nawaz, F.-S. Xiao // *Nano Today.* – 2009. – V. 4. – P. 292–301.
7. Chal, R. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores / R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk // *ChemCatChem.* – 2011. – V. 3. – P. 67–81.
8. Lopez-Orozco, S. Zeolitic Materials with Hierarchical Porous Structures / S. Lopez-Orozco, A. Inayat, A. Schwab, T. Selvam, W. Schwieger // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 2602–2615.
9. Tosheva, L. Supported and self-bonded molecular sieve structures / L. Tosheva, V.P. Valtchev // *C. R. Chim.* – 2005. – V. 8. – P. 475–484.
10. Čejka, J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems / J. Čejka, G. Centi, J. Pérez-Pariente, W.J. Roth // *Catal. Today.* – 2012. – V. 179. – P. 2–15.
11. Na, K. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites / K. Na, M. Choi, R. Ryoo // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – V. 166. – P. 3-19.

12. Hong, Y. Microporous characteristics of HY, H-ZSM-5 and H-mordenite dealuminated by calcination / Y. Hong, J.J. Fripiat // *Microporous Mater.* – 1995. – V. 4. – P. 323–334.
13. Moreno, S. Dealumination of small- and large-pore mordenites: A comparative study / S. Moreno, G. Poncelet // *Microporous Mater.* – 1997. – V. 12. – P. 197–222.
14. Müller, M. Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl_4 by ^1H , ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR / M. Müller, G. Harvey, R. Prins // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2000. – V. 34. – P. 135–147.
15. Giudici, R. Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite / R. Giudici, H.W. Kouwenhoven, R. Prins // *Appl. Catal., A.* – 2000. – V. 203. – P. 101–110.
16. O'Donovan, A.W. Effect of acid and steam treatment of Na- and H-mordenite on their structural, acidic and catalytic properties / A.W. O'Donovan, C.T. O'Connor, K.R. Koch // *Microporous Mater.* – 1995. – V. 5. – P. 185–202.
17. van Donk, S. Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts / S. van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2003. – V. 45. – P. 297–319.
18. van Donk, S. Physicochemical Characterization of Porous Materials: Spatially Resolved Accessibility of Zeolite Crystals / S. van Donk, J.H. Bitter, A. Verbeckmoes, M. Versluijs-Helder, A. Broersma, K.P. de Jong // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 1360–1363.
19. Marques, J.P. Semi-quantitative estimation by IR of framework, extraframework and defect Al species of HBEA zeolites / J.P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, M. Guisnet // *Chem. Commun.* – 2004. – V. 20. – P. 2290–2291.
20. Xie, B. Organotemplate-Free and Fast Route for Synthesizing Beta Zeolite / B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 4533–4535.
21. Janssen, A.H. On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis / A.H.

- Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 11905–11909.
22. Janssen, A.H. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y / A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 1102–1104.
23. Teyssier, L. Liquid chromatography method for quantification of surface connected mesoporosity in ultrastable Y zeolites / L. Teyssier, M. Thomas, C. Bouchy, J.A. Martens, E. Guillon // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 100. – P. 6–11.
24. Lago, R.M. The Nature of the Catalytic Sites in HZSM-5 – Activity Enhancement / R.M. Lago, W.O. Haag, R.J. Mikovsky, D.H. Olson, S.D. Hellring, K.D. Schmitt, G.T. Kerr // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1986. – V. 28. – P. 677–684.
25. Pellet, R.J. Isomerization of n-Butene to Isobutene by Ferrierite and Modified Ferrierite Catalysts / R.J. Pellet, D.G. Casey, H.M. Huang, R.V. Kessler, E.J. Kuhlman, C.L. O'Young, R.A. Sawicki, J.R. Ugolini // *J. Catal.* – 1995. – V. 157. – P. 423–435.
26. Ribeiro Carrott, M.M.L. Adsorption of n-pentane and iso-octane for the evaluation of the porosity of dealuminated BEA zeolites / M.M.L. Ribeiro Carrott, P.A. Russo, C. Carvalhal, P.J.M. Carrott, J.P. Marques, J.M. Lopes, I. Gener, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – V. 81. – P. 259–267.
27. Dutartre, R. Mesopore formation during steam dealumination of zeolites: influence of initial aluminum content and crystal size / R. Dutartre, L.C. de Ménorval, F. Di Renzo, D. McQueen, F. Fajula, P. Schulz // *Microporous Mater.* – 1996. – V. 6. – P. 311–320.
28. Kim, J. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process / J. Kim, M. Choi, R. Ryoo // *J. Catal.* – 2010. – V. 269. – P. 219–228.
29. Apelian, M.R. Dealumination of Zeolite β via Dicarboxylic Acid Treatment / M.R. Apelian, A.S. Fung, G.J. Kennedy, T.F. Degnan // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 16577–16583.
30. Lee, E.F.T. Dealumination of sodium Y zeolite with hydrochloric acid / E.F.T. Lee, L.V.C. Rees // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1987. – V. 83. – P. 1531–1537.

31. Патент 4093560 США. Ultra high silicon-content zeolites and preparation thereof / G.T. Kerr, A.W. Chester. Опы́бл. 06.06.1978.
32. Corma, A. A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst / A. Corma, M.J. Diaz-Cabañas, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius // *Nature*. – 2002. – V. 418. – P. 514–517.
33. Garallón, G. Evidence for the presence of superacid nonframework hydroxyl groups in dealuminated HY zeolites / G. Garallón, A. Corma, V. Fornés // *Zeolites*. – 1989. – V. 9. – P. 84–86.
34. Scherzer, J. The preparation and characterization of aluminium-deficient zeolites / J. Scherzer // *ACS Symp. Ser.* – 1984. – V. 248. – P. 157–200.
35. López-Fonseca, R. Characterisation of the textural properties of chemically dealuminated Y zeolites / R. López-Fonseca, R.B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2002. – V. 144. – P. 717–722.
36. Goyvaerts, D. Factors Affecting the Formation of Extra-Framework Species and Mesopores During Dealumination of Zeolite Y / D. Goyvaerts, J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1991. – V. 63. – P. 381–395.
37. Beyer, H.K. A new method for the dealumination of faujasite-type zeolites / H.K. Beyer, I. Belenykaja // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1980. – V. 5. – P. 203–210.
38. Dessau, R.M. Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal / R.M. Dessau, E.W. Valyocsik, N.H. Goeke // *Zeolites*. – 1992. – V. 12. – P. 776-779.
39. Lietz, G. Modifications of H-ZSM-5 Catalysts by NaOH Treatment / G. Lietz, K.H. Schnabel, C. Peuker, T. Gross, W. Storek, J. Völter // *J. Catal.* – 1994. – V. 148. – P. 562–568.
40. Ogura, M. Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite through Treatment in Alkaline Solution / M. Ogura, S.-Y. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata // *Chem. Lett.* – 2000. – V. 29. – P. 882–883.
41. Cizmek, A. Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions I. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content / A. Cizmek, B. Subotic, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Tuoto // *Microporous Mater.* – 1995. – V. 4. – P. 159-168.

42. Groen, J.C. Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication / J.C. Groen, J.C. Jansen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 13062–13065.
43. Groen, J.C. Direct Demonstration of Enhanced Diffusion in Mesoporous ZSM-5 Zeolite Obtained via Controlled Desilication / J.C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 355–360.
44. Groen, J.C. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites / J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 2121–2131.
45. Groen, J.C. Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals / J.C. Groen, T. Bach, U. Ziese, A.-M. Paulaime-van Donk, K.P. de Jong, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 10792–10793.
46. Groen, J.C. Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up / J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – P. 4193–4201.
47. Groen, J.C. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication / J.C. Groen, S. Abelló, L.A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2008. – V. 114. – P. 93–102.
48. Патент 0528494 Европа. Catalyst compositions comprising a modified zeolite of the Y-type / A.H. Klazinga, I.M. van Vegchel. Опубли. 24.02.1993.
49. Holm, M.S. “One-Pot” Ion-Exchange and Mesopore Formation During Desilication / M.S. Holm, M.K. Hansen, C.H. Christensen // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – № 9. – P. 1194–1198.
50. Pérez-Ramírez, J. Tailored Mesoporosity Development in Zeolite Crystals by Partial Detemplation and Desilication / J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, A. Bonilla, J.C. Groen // *Adv. Func. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 164–172.
51. Wei, X. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication / X. Wei, P.G. Smirniotis // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 97. – P. 97–106.

52. Патент 6017508 США. Process of modifying the porosity of aluminosilicates and silicas, and mesoporous compositions derived therefrom / D.M. Millar, J.M. Garces. Опубли. 25.01.2000.
53. van Laak, A.N.C. Alkaline treatment on commercially available aluminum rich mordenite / A.N.C. van Laak, R.W. Gosselink, S.L. Sagala, J.D. Meeldijk, P.E. de Johgh, K.P. de Jong // Appl. Catal., A. – 2010. – V. 382. – P. 65–72.
54. Патент 0413138 Европа. Y zeolites preparation process / R. Eckehart, P. Kleinschmit, A. Kiss, F. Heindl. Опубли. 20.02.1991.
55. Pérez-Ramírez, J. Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators / J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló // Adv. Func. Mater. – 2009. – V. 19. – P. 3972–3979.
56. Kresge, C.T. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck // Nature. – 1992. – V. 359. – P. 710–712.
57. Beck, J.S. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – P. 10834–10843.
58. Kloetstra, K.R. Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization / K.R. Kloetstra, H. van Bekkum, J.C. Jansen // Chem. Commun. – 1997. – V. 23. – P. 2281–2282.
59. Verhoef, M.J. Partial Transformation of MCM-41 Material into Zeolites: Formation of Nanosized MFI Type Crystallites / M.J. Verhoef, P.J. Kooyman, J.C. van der Waal, M.S. Rigutto, J.A. Peters, H. van Bekkum // Chem. Mater. – 2001. – V. 13. – P. 683–687.
60. Schumacher, K. Characterization of MCM-48 Materials / K. Schumacher, P.I. Ravikovitch, A. Du Chesne, A.V. Neimark, K.K. Unger // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 4648–4654.
61. Trong On, D. An example of mesostructured zeolitic material: UL-TS-1 / D. Trong On, D. Litic, S. Kaliaguine // Microporous Mesoporous Mater. – 2001. – V. 44-45. – P. 435–444.

62. Trong On, D. Large-Pore Mesoporous Materials with Semi-Crystalline Zeolitic Frameworks / D. Trong On, S. Kaliaguine // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 3248–3251.
63. Trong On, D. Ultrastable and Highly Acidic, Zeolite-Coated Mesoporous Aluminosilicates / D. Trong On, S. Kaliaguine // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – P. 1036–1040.
64. Fang, Y. An Ordered Mesoporous Aluminosilicate with Completely Crystalline Zeolite Wall Structure / Y. Fang, H. Hu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 10636–10637.
65. Joo, S.H. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles / S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo // *Nature.* – 2001. – V. 412. – P. 169–172.
66. Trong On, D. Zeolite-Coated Mesostructured Cellular Silica Foams / D. Trong On, S. Kaliaguine // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 618–619.
67. Mavrodinova, V. Beta zeolite colloidal nanocrystals supported on mesoporous MCM-41 / V. Mavrodinova, M. Popova, V. Valchev, R. Nickolov, C. Minchev // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 286. – P. 268–273.
68. Majano, G. Zeolite Beta nanosized assemblies / G. Majano, S. Mintova, O. Ovsitser, B. Mihailova, T. Bein // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – V. 80. – P. 227–235.
69. Kustova, M. Versatile Route to Zeolite Single Crystals with Controlled Mesoporosity: in situ Sugar Decomposition for Templating of Hierarchical Zeolites / M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu, C.H. Christensen // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 2915–2917.
70. Hidrobo, A. Stable Zeolite-Containing Mesoporous Aluminosilicates / A. Hidrobo, J. Retuert, P. Araya, E. Wolf // *J. Porous Mater.* – 2003. – V. 10. – P. 231–234.
71. Kloetstra, K.R. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite / K.R. Kloetstra, H.W. Zandbergen, J.C. Jansen, H. van Bekkum // *Microporous Mater.* – 1996. – V. 6. – P. 287–293.
72. Karlsson, A. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach / A. Karlsson,

- M. Stöcker, R. Schmidt // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1999. – V. 27. – P. 181–192.
73. Huang, L. Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites / L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 2817-2823.
74. Bhave, A.N. Catalytic cracking of n-hexadecane on mixed Al-MCM-41/MFI catalyst systems with regard to selectivity for C-3 and C-3 products / A.N. Bhave, A. Klemt, S.R. Patwardhan, W. Reschetilowski // *Petroleum Chem.* – 2001. – V. 41. – P. 401–404.
75. Choi, M. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity / M. Choi, H.S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.-H. Choi, R. Ryoo // *Nat. Mater.* – 2006. – V. 5. – P. 718–723.
76. Cho, K. Generation of Mesoporosity in LTA Zeolites by Organosilane Surfactant for Rapid Molecular Transport in Catalytic Application / K. Cho, H.S. Cho, L.C. de Ménorval, R. Ryoo // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 5664–5673.
77. Xiao, F.-S. Catalytic Properties of Hierarchical Mesoporous Zeolites Templated with a Mixture of Small Organic Ammonium Salts and Mesoscale Cationic Polymers / F.-S. Xiao, L. Wang, C. Yin, K. Lin, Y. Di, J. Li, R. Xu, S. Su Dang, R. Schlögl, T. Yokoi, T. Tatsumi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 3090-3093.
78. Wang, J. Single-template synthesis of zeolite ZSM-5 composites with tunable mesoporosity / J. Wang, J.C. Groen, W. Yue, W. Zhou, M.-O. Coppens // *Chem. Commun.* – 2007. – V. 120. – P. 19–28.
79. Holland, B.T. Dual Templating of Macroporous Silicates with Zeolitic Microporous Frameworks / B.T. Holland, L. Abrams, A. Stein // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – P. 4308–4309.
80. Madsen, C. Nanosized zeolite crystals—convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis / C. Madsen, C.J.H. Jacobsen // *Chem. Commun.* – 1999. – V. 8. – P. 673–674.
81. Jacobsen, C.J.H. Mesoporous Zeolite Single Crystals / C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houžvicka, A. Carlsson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 7116–7117.

82. Egeblad, K. Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media / K. Egeblad, M. Kustova, S.K. Klitgaard, K. Zhu, C.H. Christensen // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 101. – P. 214–223.
83. Wei, X. Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles / X. Wei, P.G. Smirniotis // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 89. – P. 170–178.
84. Li, X. Synthesis and characterization of mesoporous mordenite / X. Li, R. Prins, B.J.A. van Bokhoven // *J. Catal.* – 2009. – V. 262. – P. 257–265.
85. Патент 6620402 США. Method of preparing zeolite single crystals with straight mesopores / C.J.H. Jacobsen, I. Schmidt, S. Dahl, K. Herbst, S. Pehrson. Опубли. 16.09.2003.
86. Boisen, A. TEM stereo-imaging of mesoporous zeolite single crystals / A. Boisen, I. Schmidt, A. Carlsson, S. Dahl, M. Brorson, C.J.H. Jacobsen // *Chem. Commun.* – 2003. – V. 8. – P. 958–959.
87. de Jong, K.P. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications / K.P. de Jong, J.W. Geus // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2000. – V. 42. – P. 481–510.
88. Tao, Y. ZSM-5 Monolith of Uniform Mesoporous Channels / Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 6044–6045.
89. Tao, Y. Synthesis of Mesoporous Zeolite A by Resorcinol–Formaldehyde Aerogel Templating / Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 504-507.
90. Yang, Z. Zeolite ZSM-5 with Unique Supermicropores Synthesized Using Mesoporous Carbon as a Template / Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 727–732.
91. Li, H. Mesoporous silicalite-1 zeolite crystals with unique pore shapes analogous to the morphology / H. Li, Y. Sakamoto, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. Thommes, S. Che // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 106. – P. 174-179.
92. Dong, A. Zeolitic Tissue Through Wood Cell Templating / A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, N. Ren, Y. Zhang, Y. Yue, Z. Gao // *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 926-929.

93. Zampieri, A. Biomorphic Cellular SiSiC/Zeolite Ceramic Composites: From Rattan Palm to Bioinspired Structured Monoliths for Catalysis and Sorption / A. Zampieri, H. Sieber, T. Selvam, G.T.P. Mabande, W. Schwieger, F. Scheffler, P. Greil // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 344–349.
94. Valtchev, V.P. *Equisetum arvense* Templating of Zeolite Beta Macrostructures with Hierarchical Porosity / V.P. Valtchev, M. Smahi, A.-C. Faust, L. Vidal // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 1350–1355.
95. Janssen, A.H. Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis / A.H. Janssen, I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, K.P. de Jong // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2003. – V. 65. – P. 59–75.
96. Wang, Z. Confined synthesis of three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted zeolites with tunable morphology and Si/Al ratio / Z. Wang, P. Dornath, C.-C. Chang, H. Chen, W. Fan // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – V. 181. – P. 8–16.
97. Kustova, M.Y. Mesoporous MEL – Type Zeolite Single Crystal Catalysts / M.Y. Kustova, P. Hasselriis, C.H. Christensen // *Catal. Lett.* – 2004. – V. 96. – P. 205-211.
98. Liu, Y. Steam-Stable Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite Type Y Seeds / Y. Liu, W. Zhang, T.J. Pinnavaia // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 8791–8792.
99. Tosheva, L. Nanozeolites: □ Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications / L. Tosheva, V. Valtchev // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 2494-2513.
100. Kirschhock, C.E.A. Design and Synthesis of Hierarchical Materials from Ordered Zeolitic Building Units / C.E.A. Kirschhock, S.P.B. Kremer, J. Vermant, G. van Tendeloo, P.A. Jacobs, J.A. Martens // *Chem. Eur. J.* – 2005. – V. 11. – P. 4306-4313.
101. Prokesova, P. Preparation of nanosized micro/mesoporous composites via simultaneous synthesis of Beta/MCM-48 phases / P. Prokesova, S. Mintova, J. Čejka, T. Bein // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2003. – V. 64. – P. 165–174.

102. Liu, Y. Assembly of Hydrothermally Stable Aluminosilicate Foams and Large-Pore Hexagonal Mesostructures from Zeolite Seeds under Strongly Acidic Conditions / Y. Liu, T.J. Pinnavaia // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 3–5.
103. Liu, S. Preformed zeolite precursor route for synthesis of mesoporous X zeolite / S. Liu, X. Cao, L. Li, C. Li, Y. Ji, F.-S. Xiao // *Colloids Surf., A.* – 2008. – V. 318. – P. 269–274.
104. Frunz, L. ZSM-5 precursors assembled to a mesoporous structure and its subsequent transformation into a zeolitic phase – from low to high catalytic activity / L. Frunz, R. Prins, G.D. Pirngruber // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 88. – P. 152–162.
105. Патент 2006030477 США. Material with a hierarchical porosity comprising silicon / A. Chaumonnot, A. Coupe, C. Sanchez, P. Euzen, C. Boissiere, D. Grosso. Опубл. 09.02.2006.
106. Di, Y. Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous aluminosilicates assembled from preformed zeolite L precursors / Y. Di, Y. Yu, Y. Sun, X. Yang, S. Lin, M. Zhang, S. Li, F.-S. Xiao // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2003. – V. 62. – P. 221–228.
107. Song, J. Stable, Porous, and bulky Particles with High External Surface and Large Pore Volume from Self-assembly of Zeolite Nanocrystals with Cationic Polymer / J. Song, L. Ren, C. Yin, Y. Ji, Z. Wu, J. Li, F.-S. Xiao // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 8609–8613.
108. Kang, Y. Uniform Nanozeolite Microspheres with Large Secondary Pore Architecture / Y. Kang, W. Shan, J. Wu, Y. Zhang, X. Wang, W. Yang, Y. Tang // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 1861–1866.
109. Valtchev, V. Silicalite-1 Hollow Spheres and Bodies with a Regular System of Macrocavities / V. Valtchev // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 4371–4377.
110. Serrano, D.P. Hierarchical Zeolites with Enhanced Textural and Catalytic Properties Synthesized from Organofunctionalized Seeds / D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, A. Peral // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 2462–2464.
111. Prokesova, P. Catalytic activity of micro/mesoporous composites in toluene alkylation with propylene / P. Prokesova, N. Zilkova, S. Mintova, T. Bein, J. Čejka // *Appl. Catal., A.* – 2005. – V. 281. – P. 85–91.

112. Huang, L. Hierarchical porous structures by using zeolite nanocrystals as building blocks / L. Huang, Z. Wang, H. Wang, J. Sun, Q. Li, D. Zhao, Y. Yan // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – V. 48. – P. 73–78.
113. van Oers, C.J. Formation of a combined micro- and mesoporous material using zeolite Beta nanoparticles / C.J. van Oers, W.J.J. Stevens, E. Bruijn, M. Mertens, O.I. Lebedev, G. van Tendeloo, V. Meynen, P. Cool // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – V. 120. – P. 29–34.
114. Corma, A. AlITQ-6 and TiITQ-6: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity / A. Corma, U. Diaz, M.E. Domine, V. Fornés // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – P. 1499–1501.
115. Ivanova, I.I. Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts / I.I. Ivanova, A.S. Kuznetsov, V.V. Yuschenko, E.E. Knyazeva // *Pure Appl. Chem.* – 2004. – V. 76. – P. 1647–1657.
116. Ivanova, I.I. Micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite / I.I. Ivanova, A.S. Kuznetsov, O.A. Ponomareva, V.V. Yuschenko, E.E. Knyazeva // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2005. – V. 158 A. – P. 121–128.
117. Патент 2282587 РФ. Способ получения материала с микромезопористой структурой / И.И. Иванова, Е.Е. Князева // *Бюл.* – 2006. – № 24. – 10 с.
118. Патент 2288034 РФ. Способ конверсии углеводородов, катализатор для его осуществления с микро-мезопористой структурой и способ приготовления катализатора / И.И. Иванова, О.А. Пономарева, Е.Е. Князева, В.В. Ющенко, А.С. Кузнецов, С.Е. Тимошин, Е.В. Асаченко // *Бюл.* – 2006. – № 33. – 16 с.
119. Ordonsky, V.V. Nature, strength and accessibility of acid sites in micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of zeolite BEA / V.V. Ordonsky, V.Y. Murzin, Yu.V. Monakhova, Y.V. Zubavichus, E.E. Knyazeva, N.S. Nesterenko, I.I. Ivanova // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 105. – P. 101–110.
120. Патент 2393992 РФ. Микромезопористый кристаллический материал и способ его получения / И.И. Иванова, Е.Е. Князева, И.В. Добрякова, Ю.В. Монахова, О.В. Кожина, А.А. Тихонова // *Бюл.* – 2010. – № 19. – 18 с.
121. Konnov, S.V. Hydroisomerization of n-octane over Pt-containing micro/mesoporous molecular sieves / S.V. Konnov, V.L. Sushkevich, Yu.V. Monakhova, V.V.

- Yuschenko, O.A. Ponomareva, I.I. Ivanova // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2008. – V. 174 B. – P. 1167–1170.
122. Коннов, С.В. Гидроизомеризация *n*-октана на платиносодержащих микро-мезопористых молекулярных ситах / С.В. Коннов, Ю.В. Монахова, Е.Е. Князева, В.В. Ющенко, О.А. Пономарева, И.И. Иванова // *Нефтехимия.* – 2009. – Т. 49. – № 1. – С. 83–89.
123. Ордомский, В.В. Физико-химические свойства микро-мезопористых материалов, полученных рекристаллизацией цеолита ВЕА / В.В. Ордомский, Ю.В. Монахова, Е.Е. Князева, Н.С. Нестеренко, И.И. Иванова // *Журн. физ. химии.* – 2009. – Т.83. – № 6. – С. 1150–1155.
124. Пономарева, О.А. Алкилирование бензола додеценом-1 на микро-мезопористых молекулярных ситах / О.А. Пономарева, С.Е. Тимошин, Ю.В. Монахова, Е.Е. Князева, В.В. Ющенко, И.И. Иванова // *Нефтехимия.* – 2010. – Т. 50. – № 6. – С. 438–446.
125. Пономарева, О.А. Физико-химические и каталитические свойства цеолитных материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой / О.А. Пономарева, С.Е. Тимошин, Е.Е. Князева, В.В. Ордомский, В.В. Ющенко, Н.С. Куликов, В.И. Зайковский, И.И. Иванова // *Журн. физ. химии.* – 2011. – Т. 85. – № 12. – С. 2253–2259.
126. Ivanova, I.I. Design of hierarchically structured catalysts by mordenites recrystallization: Application in naphthalene alkylation / I.I. Ivanova, A.S. Kuznetsov, E.E. Knyazeva, F. Fajula, F. Thibault-Starzyk, C. Fernandez, J.-P. Gilson // *Catal. Today.* – 2011. – V. 168. – P. 133–139.
127. Khitev, Yu.P. Synthesis and catalytic properties of hierarchical micro/mesoporous materials based on FER zeolite / Yu.P. Khitev, Yu.G. Kolyagin, I.I. Ivanova, O.A. Ponomareva, F. Thibault-Starzyk, J.-P. Gilson, C. Fernandez, F. Fajula // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – V. 146. – P. 201–207.
128. Khitev, Yu.P. Skeletal isomerization of 1-butene over micro/mesoporous materials based on FER zeolite / Yu.P. Khitev, I.I. Ivanova, Yu.G. Kolyagin, O.A. Ponomareva // *Appl. Catal., A.* – 2012. – V. 441–442. – P. 124–135.
129. Konnov, S.V. Hydroisomerization of *n*-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization / S.V. Konnov, I.I. Ivanova, O.A.

- Ponomareva, V.I. Zaikovskii // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – V. 164. – P. 222–231.
130. Ordonsky, V.V. Cumene disproportionation over micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite / V.V. Ordonsky, I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, V.V. Yuschenko, V.I. Zaikovskii // *J. Catal.* – 2012. – V. 295. – P. 207–216.
131. García-Martínez, J. Mesostructured zeolite Y – high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance / J. García-Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J.Y. Ying // *Catal. Sci. Technol.* – 2012. – V. 2. – P. 987–994.
132. García-Martínez, J. A mesostructured Y zeolite as a superior FCC catalyst – from lab to refinery / J. García-Martínez, K. Li, G. Krishnaiah // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 11841–11843.
133. Yoo, W.C. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes / W.C. Yoo, X. Zhang, M. Tsapatsis, A. Stein // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – V. 149. – P. 147–157.
134. Goto, Y. Mesoporous Material from Zeolite / Y. Goto, Y. Fukushima, P. Ratu, Y. Imada, Y. Kubota, Y. Sugi, M. Ogura, M. Matsukata // *J. Porous Mater.* – 2002. – V. 9. – P. 43–48.
135. Wang, S. A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve / S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan // *Catal. Commun.* – 2005. – V. 6. – P. 87–91.
136. Li, Y. Synthesis, characterization, and catalytic properties of a hydrothermally stable Beta/MCM-41 composite from well-crystallized zeolite Beta / Y. Li, W. Zhang, X. Wang, Y. Zhang, T. Dou, K. Xie // *J. Porous Mater.* – 2008. – V. 15. – P. 133–138.
137. Xu, H. Synthesis of Beta/MCM-41 composite molecular sieve with high hydrothermal stability in static and stirred condition / H. Xu, J. Guan, S. Wu, Q. Kan // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 329. – P. 346–350.
138. Qi, J. Hydrothermal synthesis of size-controlled silicalite-1 crystals / J. Qi, T. Zhao, X. Xu, F. Li, G. Sun // *J. Porous Mater.* – 2011. – V. 18. – P. 509–515.
139. Tang, Q. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves / Q. Tang, H. Xu, Y.

- Zheng, J. Wang, H. Li, J. Zhang // *Appl. Catal., A.* – 2012. – V. 413–414. – P. 36–42.
140. Li, H. Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5 / H. Li, S. He, K. Ma, Q. Wu, Q. Jiao, K. Sun // *Appl. Catal., A.* – 2013. – V. 450. – P. 152–159.
141. Na, J. Synthesis and Catalytic Performance of ZSM-5/MCM-41 Zeolites With Varying Mesopore Size by Surfactant-Directed Recrystallization / J. Na, G. Liu, T. Zhou, G. Ding, S. Hu, L. Wang // *Catal. Lett.* – 2013. – V. 143. – P. 267–275.
142. Enterría, M. Preparation of hierarchical micro-mesoporous aluminosilicate composites by simple Y zeolite/MCM-48 silica assembly / M. Enterría, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 583. – P. 60–69.
143. Wang, S. Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite / S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 4800–4805.
144. Wang, S. Hydrothermally stable aluminosilicate mesostructures prepared from zeolite ZSM-5 / S. Wang, T. Dou, Y. Li, Z. Dou, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42. – P. 401–405.
145. Lee, H.I. Synthesis of highly stable mesoporous aluminosilicates from commercially available zeolites and their application to the pyrolysis of woody biomass / H.I. Lee, H.J. Park, Y.-K. Park, J.Y. Hur, J.-K. Jeon, J.M. Kim // *Catal. Today.* – 2008. – V. 132. – P. 68–74.
146. Song, K. Alkylation of Phenol with tert-Butanol Catalyzed by Mesoporous Material with Enhanced Acidity Synthesized from Zeolite MCM-22 / K. Song, J. Guan, S. Wu, Y. Yang, B. Liu, Q. Kan // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 126. – P. 333–340.
147. Guzmán-Castillo, M.L. Y zeolite depolymerization–recrystallization: Simultaneous formation of hierarchical porosity and Na dislodging / M.L. Guzmán-Castillo, H. Armendáriz-Herrera, P. Pérez-Romo, F. Hernández-Beltrán, S. Ibarra, J.S. Valente, J.J. Fripiat // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – V. 143. – P. 375–382.

148. Einicke, W.-D. Synthesis of hierarchical micro/mesoporous Y-zeolites by pseudomorphic transformation / W.-D. Einicke, H. Uhlig, D. Enke, R. Gläser, Ch. Reichenbach, S.G. Ebbinghaus // *Colloids Surf., A.* – 2013. – V. 437. – P. 108–112.
149. Ivanova, I.I. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications / I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 3671–3688.
150. García-Martínez, J. Evidence of Intracrystalline Mesostructured Porosity in Zeolites by Advanced Gas Sorption, Electron Tomography and Rotation Electron Diffraction / J. García-Martínez, C. Xiao, K.A. Cychoz, K. Li, W. Wan, X. Zou, M. Thommes // *ChemCatChem.* – 2014. – V. 6. – P. 3110–3115.
151. Патент 20080138274 США. Methods for making mesostructured zeolitic materials / J. García-Martínez. Опубл. 12.06.2008.
152. Патент 20090110631 США. Methods of recovery of pore-forming agents for mesostructured materials / J. García-Martínez, M.M. Johnson. Опубл. 30.04.2009.
153. Иванова, И.И. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза / И.И. Иванова, Е.Е. Князева, А.А. Маерле, И.А. Касьянов // *Кинетика и катализ.* – 2015. – №4. – С. 556–568.
154. Tong, Y. Synthesis of Monolithic Zeolite Beta with Hierarchical Porosity Using Carbon as a Transitional Template / Y. Tong, T. Zhao, F. Li, Y. Wang // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 4218–4220.
155. Raman, N.K. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas / N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 1682–1701.
156. Komori, Y. Reversible Color Change of Chromophores in Zeolites by Direct Interaction with Alkali Metal Cations / Y. Komori, S. Hayashi // *Langmuir.* – 2003. – V. 19. – P. 1987–1989.
157. Kolodziejski, W. Solid-state NMR study of ordered mesoporous aluminosilicate MCM-41 synthesized on a liquid-crystal template / W. Kolodziejski, A. Corma, M.-T. Navarro, J. Pérez-Pariente // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 1993. – V. 2. – P. 253–259.

158. Beck, J.S. Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves / J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.E. Schramm // *Chem. Mater.* – 1994. – V. 6. – P. 1816–1821.
159. Ivanova, I.I. Mechanistic study of zeolites recrystallization into micro-mesoporous materials / I.I. Ivanova, I.A. Kasyanov, A.A. Maerle, V.I. Zaikovskii // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – V. 189. – P. 163–172.
160. Kasyanov, I.A. Towards understanding of the mechanism of stepwise zeolite recrystallization into micro/mesoporous materials / I.A. Kasyanov, A.A. Maerle, I.I. Ivanova, V.I. Zaikovskii // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 16978–16988.
161. Emeis, C.A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts / C.A. Emeis // *J. Catal.* – 1993. – V. 141. – P. 347–354.
162. Lónyi, F. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite / F. Lónyi, J. Valyon // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2001. – V. 47. – P. 293–301.
163. Occelli, M.L. Propylene oligomerization over molecular sieves part 1. Zeolite effects on reactivity and liquid product selectivities / M.L. Occelli, J.T. Hsu, L.G. Galya // *J. Mol. Catal.* – 1985. – V. 32. – P. 377–390.
164. Ngandjui, L.T. Kinetic study of the oligomerization of isobutene over H-mordenite / L.T. Ngandjui, F.C. Thyron. // *Chem. Eng. Process.* – 1992. – V. 31. – № 1. – P. 1-6.
165. Mlinar, A.N. Effects of Bronsted-acid site proximity on the oligomerization of propene in H-MFI / A.N. Mlinar, P.M. Zimmerman, F.E. Celik, M. Head-Gordon, A.T. Bell // *J. Catal.* – 2012. – V. 288. – P. 65–73.
166. Kustov, L.M. Study of Ethylene Oligomerization on Bronsted and Lewis Acidic Sites of Zeolites Using Diffuse Reflectance IR Spectroscopy / L.M. Kustov, V.Y. Borovkov, V.B. Kazansky // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1984. – V. 18. – P. 241–247.
167. Sun, L. Effect of acidity and diffusibility on coke deactivation over nano-sized HZSM-5 zeolites / L. Sun, X. Wang, J. Li, A. Ma, H. Guo // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2011. – V. 102. – P. 235–247.

168. Григорьева, Н.Г. Олигомеризация октена-1 на микромезопористых цеолитных катализаторах / Н.Г. Григорьева, С.В. Бубённов, А.А. Маяк, Б.И. Кутепов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – №6. – С. 456–460.
169. O'Connor, C.T. Alkene oligomerization / C.T. O'Connor, M. Kojima // Catal. Today. – 1990. – V. 6 – № 3. – P. 329–349.
170. Piera, E. Use of zeolite membrane reactors for selectivity enhancement: application to the liquid-phase oligomerization of *i*-butene / E. Piera, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría // Catal. Today. – 2001. – V. 67 – P. 127–138.
171. Corma, A. 2,6-Di-Tert-Butyl-Pyridine as a Probe Molecule to Measure External Acidity of Zeolites / A. Corma, V. Fornés, L. Forni, F. Márquez, J. Martínez-Triguero, D. Moscotti // J. Catal. – 1998. – V. 179. – P. 451–458.
172. Salvapaty, G. Selective catalytic self-condensation of acetone / G. Salvapaty, K. Ramanamurty, M. Janardanarao // J. Mol. Catal. – 1989. – V. 54. – P. 9–30.
173. Tago, T. Selective synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolites with nano- and macro-crystal sizes / T. Tago, H. Konno, M. Sakamoto, Y. Nakasaka, T. Masuda // Appl. Catal., A. – 2011. – V. 403. – P. 183–191.
174. Tago, T. Selective production of isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA-zeolites / T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, S. Yamazaki, W. Ninomiya, Y. Nakasaka, T. Masuda // Catal. Today. – 2011. – V. 164. – P. 158–162.
175. Setiadi, S. Catalytic conversion of acetone to monoaromatic chemicals using HZSM-5 / S. Setiadi, M. Nasikin // Int. J. Eng. Technol. – 2011. – V. 11. – № 2. – P. 72-78.
176. Kubelková, L. Temperature-programmed desorption of acetone and diethyl ketone preadsorbed on HZSM-5 / L. Kubelková, J. Nováková // Zeolites. – 1991. – V. 11. – P. 822-826.
177. Kubelková, L. Surface reactivity of ZSM-5 zeolites in interaction with ketones at ambient temperature (a FT–i.r. study) / L. Kubelková, J. Čejka, J. Nováková // Zeolites. – 1991. – V. 11. – P. 48-53.
178. Шуйкин, А.Н. Превращение ацетона в изобутилен на кремневольфрамовом катализаторе / А.Н. Шуйкин, Л.Г. Либеров, Р.А. Фридман, Р.М. Смирнова, А.Н. Башкиров // Нефтехимия. – 1977. – Т. 17. – № 5. – С. 715–720.

179. Demorest, M. Decomposition of Ketones and Fatty Acids by Silica-Alumina Composites / M. Demorest, D. Mooberry, J.D. Danforth // *Ind. Eng. Chem.* – 1951. – V. 43. – № 11. – P. 2569-2572.
180. Lippert, S. Secondary reactions of the base-catalysed aldol condensation of acetone / S. Lippert, W. Baumann, K. Thomke // *J. Mol. Catal.* – 1991. – V. 69. – P. 199-214.
181. Sun, J. Direct Conversion of Bio-ethanol to Isobutene on Nanosized $Zn_xZr_yO_z$ Mixed Oxides with Balanced Acid–Base Sites / J. Sun, K. Zhu, F. Gao, C. Wang, J. Liu, C.H.F. Peden, Y. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 11096-11099.
182. Canning, A. Aldol condensation of acetone over CsOH/SiO₂: A mechanistic insight using isotopic labeling / A. Canning, S. Jackson, E. McLeod, E. Vass // *Appl. Catal., A.* – 2005. – V. 289. – P. 59–65.

Автор выражает свою искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Ивановой И.И. за интерес к работе и помощь в постановке задач, к.х.н. Пономаревой О.А. и к.х.н. Попову А.Г. за помощь в обсуждении результатов каталитических экспериментов, к.х.н. Зайковскому В.И. за снятие микроснимков образцов. Особую признательность автор выражает к.х.н. Маерле А.А. за постоянную поддержку и внимание к работе.

Автор также выражает благодарность всему коллективу лаборатории кинетики и катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект №14-23-00094), Германской Службы Академических Обменов (стипендия имени Леонарда Эйлера) и компании Haldor Topsøe A/S.